Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplomingenieurs der Studienrichtung Technische Physik

Oberflächen-Modifikation von Poly(tetrafluorethylen) mit UV-Excimerlaserlicht und deren Charakterisierung

durch Kontaktwinkel-Messung und
verschiedene Methoden der optischen Spektroskopie

Josef Pühringer

angefertigt am Institut für Experimentalphysik,
Abteilung für Angewandte Physik
der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johannes-Kepler Universität Linz

eingereicht bei o. Univ. Prof. Dr. Dieter Bäuerle

St.Marien/Linz, am 18. August 1998

Liebe, Arbeit und Wissen sind
die Quellen unseres Lebens.
Sie sollten es auch beherrschen.
(Wilhelm Reich, 1897 - 1957)

Für meine verstorbene Mutter und meine geliebte Karin.

Photogalerie

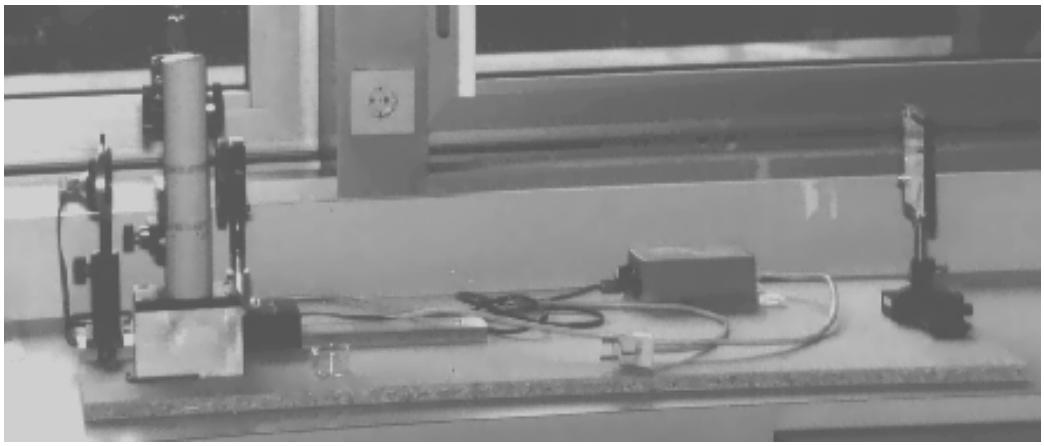


Abbildung 1: Foto der Apparatur zur Messung des Kontaktwinkels
links: Lampe, Probetisch, Linse, Spritzenhalterung - mitte: Lampentrafo mit Regler - rechts: Schirm.

Abbildung 2: Bestandteile des Durchflußreaktors und das notwendige Werkzeug.

Abbildung 3: Bei der Arbeit im Labor
Wie immer zu solchen Anlässen gestellte Aufnahmen fürs Album.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die durch ihre Ratschläge, Vorschläge, Einwürfe oder Gespräche zum Abschluß dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Prof. Dieter Bäuerle bedanke ich mich für die Möglichkeit, an diesem Institut meine Diplomarbeit ausführen und anfertigen zu können. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Johannes Heitz für seine Ausdauer und Geduld insbesondere beim Betreuen der schriftlichen Arbeit.

Abbildung 4: Niveaubehälter, wie er für die Experimente mit Leitungswasser verwendet wurde.

Mein Danke für die Konstruktion und den Bau des Durchfluß-Reaktors (Siehe Kapitel 4.3 auf S. 59ff.) gilt dem Institutsmechaniker Herrn Alois Mühlbachler. Ein besonders Dankeschön ergeht auch an den Institutselektroniker Herrn Ing. Alfred Nimmervoll für den Bau der IEEE-Bus-gesteuerten Schrittmotorsteuerung und die vielen Ratschläge und Ermutigungen während des Schreibens der verschiedenen Programme (Vergleiche Kap. 4.3 S. 59 und Kap. A S. III). Nicht vergessen möchte ich Herrn Ing. Alfred Fuchs für seine lustigen Zwischenbemerkungen, die zu einem entspannterem Arbeitsklima beigetragen haben und man-

che kleinen Dienste. Frau Ing. Heidi Brezina sei für die Unterstützung bei der Aufnahme der SEM-Bilder und dem Entwickeln der Fotos gedankt. Den Lehrlingen (Ralf Rudersdorfer und Helena Pfanzagel) des Institutes möchte ich für die vielen kleinen und großen Hilfestellungen danken, die das Arbeiten erleichtert haben.

Ein Dank ergeht auch an die Assistenten, wissenschaftlichen Mitarbeitern, Doktoranden und anderen Diplomanten des Institutes für die Zusammenarbeit und Unterstützung während der Diplomarbeit. Besonders erwähnen möchte ich hier Herrn Dipl.-Ing. Helmut Schieche, der mir bei der Adaptation eines Programmes zum Einlesen des Digitaloszillionskopes geholfen hat. So konnte ich die Abbildungen 4.2 und 4.3 auf Seite 55 erstellten.

Und alle die ich hier vergessen habe und die das Arbeiten an der Diplomarbeit aufgelockert und entspannt haben.

* * *

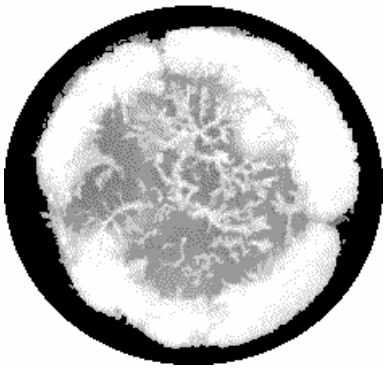


Abbildung 5: Eingetrocknete Glutaminsäure-Lösung, die keine Kristalle sondern dendritenartige Strukturen bildete.

Schließlich und endlich möchte ich mich noch bei Thomas Buchberger dafür bedanken, daß er mich auf die Idee brachte und immer wieder Mut gemacht hat diese Arbeit trotz der Schwierigkeit, die sich mir in den Weg stellten, mit dem Programm LYX zu schreiben. LYX ist ein What You See Is What You Get (WYSIWYG) - Editor für LaTeX2ϵ und ich überlasse es anderen zu beurteilen, ob es sich lohnt eine Diplomarbeit mit einem solchen experimentellen Programm zu schreiben. Für mich war es eine interessante Erfahrung.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Gregor Floßmann bedanke ich mich für die kurze und kompentente Einführung im Umgang mit EPS (encapulasped Postscript)-Files, die zum Einfügen der mit dem Programm Origin erstellten Plots, Abbildungen und Zeichnungen verwendet wurden.

Für die Unterstützung beim Umgang mit LaTeX2ϵ sei an dieser Stelle nochmals meinen diplomierten Sudienkommilitonen vom Institut für theoretische Physik gedankt.

Am Ende möchte ich noch meinen Korrekturlesern (Dipl.-Ing. Roman Rössler, Dipl.-Ing. Karl Schörkhuber und Dipl.-Ing. Gregor Floßmann) danken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Diplomarbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen Hilfsmittel als die in der Arbeit angegebenen verwendet habe.

St.Marien, am 18. August 1998 .....

(Josef Pühringer)

Inhaltsverzeichnis

Widmung i
Photogalerie ii
Dank iii
Eidesstattliche Erklärung v
Inhaltsverzeichnis vi
Kurzfassung 1
Abstract 3
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis 5

I Überblick und Theorie 7

1 Überblick 9
1.1 Motivation 9
1.2 Materialbearbeitung mit Lasern 10
1.3 Wechselwirkung Materie - Laserlicht 11
1.4 Ablation 12
1.5 (Photochemische) Modifikation 12

2 Eigenschaften verwendeter Substanzen 15
2.1 Eigenschaften von PTFE 15
2.2 Eigenschaften von L-Glutaminsäure 22
2.3 Charakterisierung des verwendeten Wassers 24

3 Modifikation von PTFE 27
3.1 Photochemische Methoden 27
3.2 Alternative Methoden der Modifikation 41

II Praktischer Teil 51

4 Herstellung der modifizierten Proben 53

4.1 Allgemeines 53
4.2 Vorversuche 57
4.3 Hauptversuchsreihe 59
4.4 Messung der Dicke des Flüssigkeitsfilmes 62

5 Der Kontaktwinkel 65
5.1 Bedeutung (Theorie) 66
5.2 Meßvorrichtung 70
5.3 Meßvorgang 71
5.4 Meßergebnisse 73
5.5 Fotos 86

6 Optische Spektroskopie 91
6.1 Raman-Spektroskopie 93
6.2 IR-Spektroskopie 107
6.3 UV / VIS-Spektroskopie 114

III Abschluß 127

7 Diskussion 129
7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 129
7.2 Diskussion der Mechanismen der Modifikation 130
7.3 Ausblick 147

8 Literaturverzeichnis 149

IV Anhang I

A Software III
A.1 Das Bestrahlungsprogramm III
A.2 Das Konvertierungsprogramm für die Spektren XI
A.3 Programm zum Einlesen des Datenloggers XVI

B Tabellen XXI

C Lebenslauf XXV

D Verzeichnisse **XXVII**
Abbildungsverzeichnis XXVII
Tabellenverzeichnis XXXII
Namens- und Sachregister XXXV

Kurzfassung

Die niedrige Dielektrizitätskonstante, die niedrige dielektische Verlustleistung, die gute chemische und thermische Beständigkeit, die geringe Benetzbarkeit durch Wasser und Fette und die geringe Adhäsion von Poly(tetrafluorethylen) eröffnen ein breites Anwendungsfeld in Medizin und Technik. Die geringe Haftung von Poly(tetrafluorethylen)-Filmen an anderen Materialien verursacht jedoch gleichzeitig Probleme bei der Herstellung von Bauteilen. Motivation

Eine Methode zur Veränderung der Oberflächeneingenschaften von Poly(tetrafluorethylen) ist die Bestrahlung mit UV-Excimerlaserlicht in einem photochemisch aktivem Medium, welche in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wird.

Durch die Bestrahlung mit dem UV-Licht des Excimerlasers bei 193 und 248 nm wird der Kontaktwinkel von Wasser auf Poly(tetrafluorethylen) deutlich reduziert. Die beobachtete Kontaktwinkelhysterese nimmt mit steigender Reduktion des Kontaktwinkels zu. Die Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösung liefert sowohl bei 248 als auch bei 193 nm eine stärkere Reduktion des Kontaktwinkels als die Bestrahlung in Wasser, wobei die Reduktion bei 193 nm stärker ist und mit einer niedrigeren Dosis erreicht werden kann. Die Modifikation nimmt mit steigender Fluenz zu, bis ein Optimum erreicht wird (, das für $\lambda_L = 193$ nm abhängig von den Parametern etwa bei einer Dosis von etwa 10 - 100 J/cm^2 liegt). Bei höherer Fluenz nimmt der Wert des Kontaktwinkels wieder zu und erreicht schließlich wieder Werte, die nahe denen der unbestrahlten Probe liegen. Proben, die mit solch hohen Dosen bestrahlt werden, zeigen nach der Bestrahlung eine Verfärbung ins Braune. Kontaktwinkel

Durch Transmissions- und Reflektionsspektren sowohl im IR als auch im UV/VIS-Bereich können nur wenige signifikante Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben festgestellt werden. Im IR-ATR-Spektrum zeigen sich wenige Unterschiede zwischen nicht behandelten und modifizierten Proben, die zum Teil auf eine Erhöhung der Ordnung in der Oberfläche des bestrahlten Poly(tetrafluorethylen) entweder auf Kristallisation oder Nachpolymerisation zurückgeführt werden können. Modifizierte Proben zeigen einen deutlich erhöhten Fluoreszenz-Hintergrund im Raman-Spektrum, das selbst keine signifikanten Änderungen der Peakhöhen zeigt. Die Ursache hierfür sind vermutlich Radikale oder Doppelbindungen. Aus diesen Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die modifizierte Schicht nur Bruchteile eines μm dick ist. Spektroskopie Schichtdicke

Mechanismus

Es wird auch der Mechanismus der Modifikation diskutiert, der die Reaktionschritte: Anregung und photolytische Spaltung von Wasser und Glutaminsäure, Defluorierung von Poly(tetrafluorethylen) durch die gebildeten Wasserstoff-Radikale und Reaktion des verbleibenden Radikales an der Poly(tetrafluorethylen)-Kette mit anderen Radikalen umfaßt.

---

* * *

Abstract

The low dielectric constant, the low dielectric dissipation-factor, the good chemical and thermal stability, the low moistening by water and fats and the low adhesion of poly(tetrafluorethylene) open a broad field of applications in medicine and technique. But the low adhesion of poly(tetrafluorethylene)-films on other materials leads at the same time to problems in the production of devices. Motivation

One method of modifying the surface of poly(tetrafluorethylene) is the irradiation with UV-excimer-laserlight in a photochemical active media. This is examined in this thesis.

The contact-angle of water on poly(tetrafluorethylene) is distinctly reduced by the irradiation with the UV-light of a excimer-laser with 193 and 248 nm. The observed contact-angle-hysteresis is increasing with rising reduction of the contact-angle. The irradiation in glutaminic acid solution produces for both 248 and 193 nm a greater reduction of the contact-angle than the irradiation in water. The reduction for 193 nm is greater and could be reached with a lower dose of radiation. The modification increases with rising fluence till an optimum is reached (whicht is for $\lambda_L = 193$ nm at a dose of about 10 - 100 J/cm^2). The value of the contact-angle increases again for higher fluences and reaches lastly values lying near to values of the untreated sample. Samples being irradiated with such high doses show a discolouring to brown. Contactangle

Just a few significant differences between irradiated and unirradiated samples can be detected by transmission- and reflection-spectroscopy in both the IR- and the UV/VIS-region. Small differences between untreated and modified samples are visible in the IR-ATR-spectrum. Probably they are due to either crystallization or post-polymerisation. Modified samples show a distinct increased fluorescence-background in the Raman-spectrum, which doesn't show significant changes itself. The cause for this seems to be the formation of radicals or double-bounds. From this it is concluded that the modified layer is just a fraction of a μm thick. Spectroscopy Layer-Thickness

A mechanism of modification is also discussed consisting of the reaction-steps: excitation and photolytic dissocation of water and glutaminic acid, defluorisation of poly(tetrafluorethylene) through the formed hydrogen-radicals and the reaction of the remaining radicals at the poly(tetrafluorethylene)-chain with other radicals. Mechanism

* * *

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Es folgt eine Auflistung häufig verwendeter Abkürzungen und Kurzbezeichnungen von Parameter der Experimente.

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
asym.	„antisymmetric“ bzw. antisymmetrisch
def.	„bending deformations“
ESCA	„Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“ (Elektronenspektrokopie zur chemischen Analyse) ESCA ist eine andere Bezeichnung für XPS. (Siehe weiter unten.)
Fig.	Figur
For.	Formel
HWB.	Halbwertsbreite eines Peaks
Kap.	Kapitel
o.J.	ohne Jahr
ppm	„parts per million“ = Teile pro eine Million Teile
rf.	„radio frequency“ = Radiofrequenz
S.	Seite
SEM	Sekundär-Elektronen-Mikroskop
SIMS	„Secondary Ion Mass Spectroscopy“ (Sekundärionen-Massenspektroskopie)
str.	„stretch“
sym.	„symmetric“ bzw. symmetrisch
Tab.	Tabelle

vergl.	vergleiche
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)

Symbole

griechische Buchstaben

Φ_L	Fluenz eines Laserpulses
θ	Kontaktwinkel allgemein in °
θ_{adv}	„advancing“ Kontaktwinkel in °
θ_m	mittlerer Kontaktwinkel in ° ($\theta_m = \frac{\theta_{adv}+\theta_{rec}}{2}$)
$\theta_{Hyst.}$	Kontaktwinkelhysterese in °
θ_{rec}	„receding“ Kontaktwinkel in °
λ	Wellenlänge
λ_L	Laserwellenlänge in nm

lateinische Buchstaben

$c_{Glut.}$	Konzentration der Glutaminsäure
f_L	Repetitionsrate der Laserpulse
N_L	Anzahl der verwendeten Laserpulse
P_L	Kontinuierliche abgegebene Lichtleistung des Lasers
R_π	Reflexion bei π-Polarisation
R_σ	Reflexion bei σ-Polarisation
U_L	Hochspannung des Excimerlasers in kV

andere Zeichen

Δ^{dis}_{X-Y}	Bindungsdissoziationsenergie der Bindung $X-Y$

Teil I

Überblick und Theorie

Kapitel 1

Überblick

1982 wurde die *Modifikation* und Ablation (Material-Abtragung) von Polymeren (Kunststoffen durch R. Srinivasan [Sri82] und S. Namba [Nam82] entdeckt und erweckte seither großes Interesse.

1938 wurde von Plunkett [Pat1] der Kunststoff Poly(tetrafluoretylen) entwicklet. Vier Eigenschaften zeichnen dieses Material aus: Seine niedrige Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 2.1$) [Schw88, S. 114, Tab. 2.17] (eine der niedrigsten von allen Polymeren), seine niedrige dielektrische Verlustleistung, seine gute chemische und thermische Beständigkeit [Schw88, S. 108f.] und seine geringe Benetzbarkeit durch Wasser und Fette und seine geringe Adhäsion an anderen Materialien[1]. Diese Eigenschaften eröffenen ein breites Anwendungsfeld in Medizin und Technik, führen aber auch zu Problemen durch die geringe Haftung von Polytetrafluorethylen-Filmen an anderen Materialien. (Siehe Kap. 2.1 S. 15.)

1.1 Motivation

Wie gesagt, hat PTFE eine geringe Oberflächenwechselwirkung und geringe Oberflächenhaftung. Aber an manchen Stellen oder auch großflächig möchte man diesen chemisch sehr inerten Kunststoff bearbeiten:

- Zur Haftung von Farben, Metallen [Chan, S.246ff.], Tinte [Chan, S.248f./271ff.], ...
- Zur Herstellung von Filtern

[1] Auch andere Eigenschaften, die Kunststoffe auszeichnen, sind für technische Anwendungen wichtig (elektrische und Wärme-Isolatoren, leichte Verarbeitbarkeit, mechanische Eigenschaften, ...).

- Zur Herstellung funktioneller Membranen (Stichwort: Goretex - das aus PTFE hergestellt wird.)
- Für Verklebungen [Breu96, S. 48f.]
- Zur Herstellung von Verbund-Werkstoffen: Da PTFE mechanisch nicht sehr stabil und teuer ist, will man ein mechanisch stabiles Material mit PTFE beschichten [Exci1, S. 379].
- In der Medizin: Haftung von Gewebe bei Implantaten zur Herstellung von künstlichen Blutgefäßen [Exci3, S. 395]. Manche Zellen benötigen eine Haftung am Kulturgefäß um sich zu vermehren [Alt10, S. 2023].
- Erzeugung chemischer Gruppen für weitere Reaktion an der Oberfläche [Alt3, S. 308] - Anbringen verschiedenster Gruppen und Moleküle an der Stelle der substituierten Gruppen (surface grafting).

1.2 Materialbearbeitung mit Lasern

Diese Verfahren (der Materialbearbeitung mit Lasern - englisch: Material Processing with Lasers) lassen sich grob in konventionelles *Laser Processing* und *Chemical Laser Processing* unterteilen. (Wobei sich diese Diplomarbeit letzterem widmen wird.)

1.2.1 Konventionelle Materialbearbeitung mit Lasern

Konventionelle Materialbearbeitung mit Laser ist im Grunde genommen Hitzebehandlung, die im Vakuum oder in chemisch nicht reaktiver (inerter) Atmosphäre durchgeführt wird. Die Temperatur-Verteilung, erzeugt durch das absorbierte Licht, hängt von der Absorption und der thermischen Diffusivität (Wärmeleitung) des Materials und von den Umwandlungs-Energie für Kristallisation, Schmelzen, Verdampfen, usw. nahe Phasen-Übergängs-Punkten ab [Bäu86, S. 2].

Darunter fallen die bekannten und oft verwendeten Verfahren, wie Bohren, Schreiben, Schneiden, Schweißen, Verbinden, Zerkleinern und Formen von Materialien.

Daneben gibt es aber auch noch Verfahren der *laser-induzierten strukturellen Veränderungen*, wie Oberflächen-Härtung, Beschichten und Legieren.

Neben der Laserintensität ist die Verweilzeit des Lasers einer der wichtigsten Parameter dieser Anwendungen. Die Verweilzeit (*dwell time*) ist die mittlere Zeit der Bestrahlung einer Stelle mit dem Licht des Lasers [Bäu86, S. 2].

1.2.2 Chemische Materialbearbeitung mit Lasern

Vom chemischen Standpunkt gesehen, benötigt konventionelles Laser Processing keine Aktivierung einer chemischen Reaktion. Das Ziel von „laser-induced chemical" processing (LCP) von Materialien ist das Erzeugen von Mustern, Beschichtungen und physikalisch-chemischen Änderungen von Oberflächen durch die Aktivierung chemischer Reaktionen. Solche Reaktionen können Material-Abscheidung, Oberflächen-Modifikation (Oxidation, Nitrierung, Reduzierung, Metallisierung, Dotieren, usw.), Materialsynthese oder Materialentfernung bewirken [Bäu86, S. 3].

1.3 Wechselwirkung Materie - Laserlicht

Wenn man Materie (feste, flüssige oder gasförmige Stoffe oder Plasmen) mit Licht passender Wellenlänge bestrahlt, dann werden Elektronen vom Grundzustand (Valenzband) in den angeregten Zustand (Leitungsband) angeregt. Das ist der erste, in allen Fällen gleiche, Schritt der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie.

Der weitere Verlauf hängt vom Verhältnis der Reaktionsraten von Relaxationsprozessen in energetisch niedrigere Zustände (Bänder) zu den Reaktionsraten der Prozesse im angeregten Zustand ab. Beides (Relaxationsprozesse[2] und Prozesse im angeregten Zustand) sind also Konkurrenzprozesse.

Je nach Betonung einer der beiden Prozesse unterscheidet man [Bäu96, S. 13ff.]:

1. *Photochemische Prozesse:* Die Relaxationsprozesse sind im Vergleich sehr viel langsamer als die konkurrierenden chemischen Reaktionen. Das heißt, es wird nur sehr wenig Energie durch nicht strahlende Übergänge in Wärme umgewandelt. - Daher kommt auch die Bezeichnung *nicht thermisch.*

2. *Photothermische Prozesse:* Die Relaxationsprozesse sind um vieles schneller als die chemischen Reaktionen. Das bedeutet die Energie wird durch nicht-strahlende Übergänge an die Molekel des Materials abgegeben, wodurch sich deren kinetische Energie erhöht, was sich ja als Erwärmung (Temperaturerhöhung) des Materials äußert. - Daher wird hier auch oft der Ausdruck *thermisch* verwendet.

[2] Damit sind nicht strahlende Übergänge gemeint. - Daneben gibt es auch noch strahlende Übergange und stimulierte Emission, die aber in den meisten Materialien und Fällen bedeutungslos sind.

3. *Photophysikalische Prozesse:* Relaxationsprozesse und chemische Reaktionen (im angeregten Zustand) laufen in etwa gleich schnell ab. Der photophysikalische Fall ist eine Mischung aus beiden Prozessen (in 1 und 2).

Unabhängig von den oben geschilderten Wechselwirkungsmechanismen und weiteren Reaktionen und Prozessen, (welche weiter unten geschildert werden. Siehe Kap. 1.4 und 1.5 ab S. 12ff.) gibt es unter anderem folgende Veränderungen des Materials:

Abtragung (Ablation)
Aufquellung
Aufschmelzen
Amorphisieren
Kristallisieren
Wachstum von Dentriden (an PET [Kirch]) als Sonderfall einer Kristallisation
Chemische Änderungen
.....

Je nach Material, Vorbehandlung und Bestrahlungs-Parametern treten verschiedene dieser Veränderungen am Material auf.

1.4 Ablation

Beim nicht-thermischen Abtragen von Materialien mit Hilfe von Laser-Licht spricht man von Ablation. Doch Ablation tritt nicht bei jeder beliebig niedrigen Energiedichte (Energie pro Fläche) auf. Es gibt einen gewissen Schwellwert der Energiedichte, der überschritten werden muß, damit Material abgetragen (ablatiert) werden kann. Dieser Schwellwert ist eine materialabhängige Größe [Him96, Kap. 4, S. 26ff.], [Ort], [Bäu96, S. 209ff.], [Mau96, S. 49ff.].

1.5 (Photochemische) Modifikation

Unterhalb der Ablationsschwelle findet kein Materialabtrag statt, während alle anderen Prozesse weiter stattfinden (Siehe Aufzählung Seite 12)

Durch die UV-Strahlung werden Bindungen angeregt und/oder gespalten. Dadurch kann es zur Bildung von Radikalen kommen, welche sehr reaktiv sind und mit der umgebenden Atmosphäre oder einem flüssigen Medium reagieren können. Andererseits kann den Molekülen der Atmosphäre oder

des Mediums ähnliches passieren, indem sie einen Teil des Lichtes absorbieren und Bindungen angeregt und aufgebrochen werden, und letztlich sehr reaktive und bewegliche Radikale entstehen.

Das Ergebnis dieser Reaktionen sind sowohl Reaktionen zwischen dem Medium und dem Polymer als auch Reaktionen der Radikale des Polymers untereinander (Vernetzungen) und Reaktionen des Mediums mit sich selbst oder dem Lösungsmittel. Nicht alle dieser Reaktionen sind erwünscht und verringern die Effektivität des Prozesses. Durch Reaktionen des Mediums mit sich selbst kann es sogar zum Abscheiden von unerwünschten Reaktionsprodukten kommen. (Auf genauere Details möchte ich später bei der Besprechung der praktischen Arbeit eingehen. Siehe Kap. 7.2 (S. 130) und Kap. 7.2.3 (S. 140.)

Kapitel 2

Eigenschaften verwendeter Substanzen

2.1 Eigenschaften von PTFE

Mit der kommerziellen Herstellung von PTFE durch Du Pont wurde erst 1947 begonnen [Ency, S. 1]. PTFE ist je nach Hersteller unter verschieden Handelsnamen bekannt. (Siehe Tab. 2.1 S. 15.)

Handelsname	Hersteller	Land	Referenzen
Algoflon	Montecatini		[Ency, S. 2]
Fluon	ICI		[Ency, S. 2], [Schw88, S. 109]
Fluoroplast	?	UdSSR	[Ency, S. 2]
Fluororesin	?	Japan (?)	[Exci1]
Halon	Allied Chemical		[Ency, S. 2]
Hostaflon	Hoechst		[Ency, S. 2], [Schw88, S. 109]
Polyflon	Daikin Kogyo		[Ency, S. 2]
Soreflon	Ugine Kuhlmann		[Ency, S. 2]
Teflon	Du Pont		[Ency, S. 2], [Schw88, S. 109]

Tabelle 2.1: Handelsnamen und Hersteller von PTFE

2.1.1 Atomare Struktur

Die sich wiederholende Grundeinheit beim Aufbau von Poly(tetrafluorethylen) ist die CF_2-Gruppe.

Die Kohlenstoffatome der Kohlenstoffkette, die das Grundgerüst bilden, sind alle sp^3 hybridisiert und die einzelnen Bindungsachsen gehen dabei durch

die Eckpunkte eines sehr stark verzerrten Tetraeders mit dem C-Atom im Mittelpunkt.

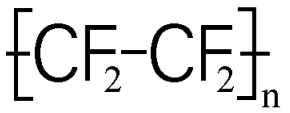


Abbildung 2.1: Struktur-Formel von Poly(tetrafluorethylen)

Bindung	Bindungsenergie	Referenz
C-C	290 - 335 kJ/mol 3.0-3.47 eV	[Polymer, Bound Energies]
C-F	482 kJ/mol 5.00 eV	[Polymer, Bound Energies]

Tabelle 2.2: Bindungsenergien in PTFE

Kommerzielles PTFE besitzt einen Polymerisationsgrad von 5 000 bis 100 000, womit sich einer Molmasse von 500 000 bis 10 000 000 g/mol ergibt. (Quelle: [ChemLex, S. 3573])

Die Dichte ist von verschiedensten Faktoren (wie Molmasse, Temperatur, Druck, Kristallinität, ...) abhängig.

PTFE besitzt mehrere Phasen, die sich hinsichtlich ihrer Struktur und Dichte stark unterscheiden. Normalerweise ist PTFE semikristallin und besteht aus amorphen und kristallinen Bereichen.

2.1.2 Chemische Eigenschaften

nach [Polymer, Solvents], falls nicht anders angegeben.

- stabil und inert gebenüber herkömmlichen Chemikalien und Lösungsmitteln

Aber unter sehr ausgefallenen Bedingungen kann auch PTFE mit anderen Stoffen reagieren oder Änderungen erfahren.

PTFE reagiert

- mit geschmolzenen Alkali-Metallen
- mit elementarem Fluor

- mit reinem Sauerstoff bei höheren Temperaturen
- Ozon reagiert mit PTFE erst bei Bestrahlung mit UV-Licht [Alt10, S. 2026ff.], [Alt11].
- unter bestimmten Bedinungen mit Erdalkalie-Oxiden
- pulversiert und vermischt mit pulversisiertem Magnesium und Aluminium bei höheren Temperaturen.
- mit NaOH bei über 300°C ([Ency, S. 11])
- Siehe auch Kap. 3.2.3 S. 42ff (über chemische Methoden der Oberflächenmodifikation).
- Löslich in Perfluorokersosene ($C_{21}F_{44}$) (FCX-412). Bei 290 bis 310°C lösen sich 0,1 bis 2 % PTFE
- Absorption von fluorierten und chlorierten Flüssigkeiten (ohne Wasserstoff) [Polymer, Solvent Absorption].

Weitere Eigenschaften von PTFE:

- unbrennbar ([Schw88, S. 108]) unterhalb von 690°C.
- Geringe Oberflächenenergie: PTFE wird daher weder von Wasser (hydrophob) noch von Fetten und Ölen (oleophob) benetzt (antiadhäsiv) ([Schw88, S. 108])
  Das läßt sich an einem Wasser-Kontaktwinkel von: 116° (advancing[1]) und 92° (reciding[2]) ablesen. ([Polymer, Contact Angle])
- keine Wasseraufnahme ([Schw88, S. 108])
- physiologisch unbedenklich ([Schw88, S. 108]) wegen seiner hohen chemischen Beständigkeit und da es kaum Flüssigkeiten absorpiert.

2.1.3 Optische Eigenschaften

- Brechungsindex
  $n = 1.378$ für weißes weißes Licht und Dichte $\rho = 2.18\,g/cm^3$ [Billmeyer, S.433]
  $n_D = 1.376$ (für Na-D-Linie 589 nm und Dichte $\rho = 2.12\,g/cm^3$) [Billmeyer, S.433]

[1] Erklärung des Begriffes in Kapitel 5.2 auf Seite 67ff.
[2] Erklärung des Begriffes in Kapitel 5.2 auf Seite 67ff.

- PTFE ist weiß, was an der Streung des (sichtbaren und UV) Lichtes liegt.
- UV-Absorption: In Abb. 2.2 und 2.3 ist die optische Absorption von PTFE in UV und VUV dargestellt. Dabei muß angemerkt werden, daß Abb. 2.2 mit einem ungleichmäßigen PTFE-Film angefertigt wurde, der lediglich eine Kettenlänge von $n = 145$ aufwies.
- Ablationsschwellen von PTFE (Siehe Tab. 2.4 auf S. 20)

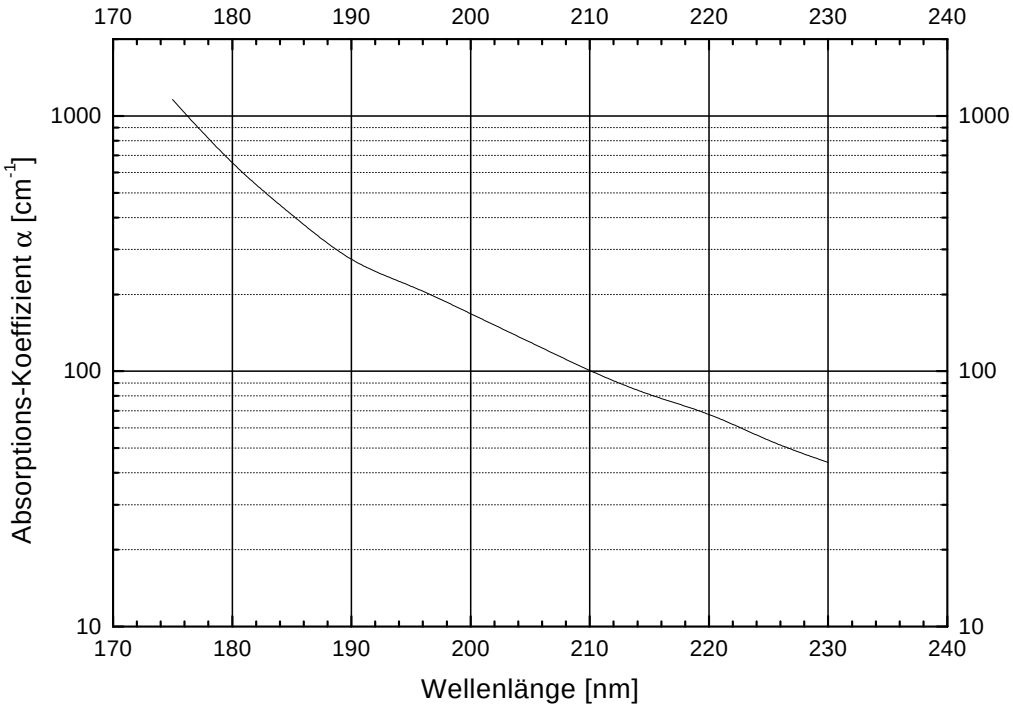
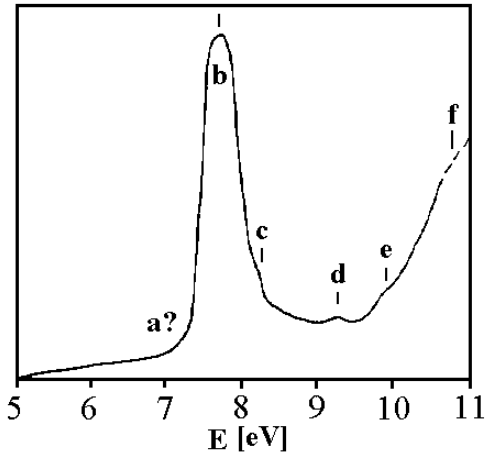


Abbildung 2.2: UV-Absorptions-Spektrum von PTFE

Geplottet nach [Abl7, S. 193] (den Werten aus Tab. B.1 auf S. XXI). Die hier gezeigten Werte für 230 nm stimmen in der Tendenz nicht mit den Werten aus Tab. 2.3 (S. 19) überein.

$\lambda\,[nm]$	$\alpha\,[cm^{-1}]$
193	260 (1) 250 (2)
248	$<$ 160 (1) 158 (3)
308	$<$ 10 (1)
351	$<$ 10 (1)

Tabelle 2.3: UV-Absorptionskoeffizienten von PTFE für typische Excimer-Laser-Wellenlängen
Wobei: λ die Wellenlänge und α der Absorptionskoeffizient ist.
(1) [Bäu96, S. 580], (2) [Abl7, S. 193] und (3) [Abl2, S. 4]



Ordinate in beliebigen Einheiten von Absorbanz $(-log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right))$
Kettenlänge: n = 145; Film nicht gleichmäßig

Abbildung 2.3: VUV-Absorptions-Spektrum von PTFE (Quelle: [Band, S. 170])

Wellenlänge	Pulslänge	in Luft	Referenz	Ablationsschwelle
266 nm	ca. 10 nsec	(1)	[Abl5]	400 mJ/cm^2
248 nm	300 fsec	X	[Abl2]	500 mJ/cm^2
248 nm	25 nsec	X	[Abl14]	500 mJ/cm^2 (6)
248 nm	25 nsec	X	[Abl14]	1000 mJ/cm^2 (7)
193 nm	ca. 10 nsec	X	[Abl1]	1600 mJ/cm^2
193 nm	ca. 10 nsec	X	[Abl8]	1800 mJ/cm^2
184 nm (*)	8 nsec	X	[Abl6]	(3)
171 nm (*)	8 nsec	X	[Abl6]	(4)
160 nm (*)	8 nsec	X	[Abl6]	ca. 400 mJ/cm^2 (5)
157 nm	ca. 10 nsec	X	[Abl1]	57 mJ/cm^2
157 nm	ca. 10 nsec	X	[Abl8]	68 mJ/cm^2

(1) im Vakuum oder unter kleinem Druck
(2) 0,1 bis 1 mbar Argon-Atmosphäre
(3) bei ca. 6500 mJ/cm^2 keine Ablation
(4) bei ca. 2600 mJ/cm^2 keine Ablation
(5) bei dieser Fluenz trat Ablation auf - es war allerdings, die einzige verwendete Fluenz
(6) gepreßtes PTFE-Pulver (6-9 μm Korngröße)
(7) pollierte Pallets hergestellt aus einer durchgeschmolzenen Stange
(*) Diese Wellenlängen wurden durch 8 nsec 266 nm Pulse (4-te harmonische des Nd:YAG-Lasers) in einer Wasserstoff-Ramanzelle erzeugt. Dabei wird für 184 nm der Anti-Stokes-Peak 4-ter Ordnung, für 171 nm der 5-ter Ordn. und für 160 nm der 6-ter Ordn. durch ein LiF-Prisma selektiert.
Die Unterschiede in den Werten der Ablationsschwelle haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Definition und hauptsächlich den Unterschieden im verwendeten PTFE (Molekulargewicht, Kristallinität, Vorbehandlung, ...) Für [Abl14] wurde PTFE mit einem Molekulargewicht von 50.000 bis 400.000, für [Abl5] von 200.000.000 verwendet. Bei [Abl1] und [Abl8] wurde Teflon Grade 7A von DuPont verwendet.

Tabelle 2.4: Übersicht über Ablationsschwellen von PTFE

2.1.4 Eigenschaften der PTFE-Folie

Tab. 2.5 listet die Eigenschaften der verwendeten PTFE-Folie (Lieferant: Firma Goodfellow) auf.

Physikalische Größe	Bemerkung	Zahlenwert
Folien-Eigenschaften		
(Bestell-)Nummer		FP301200
Dicke		25 μm
Dichte		2.2 $g\,cm^{-3}$
Kristallinität	nach Formel [Polymer, Density]	70 %
Brechungsindex		1.38
Beständigkeit gegen UV		gut
Wasser-Aufnahme	in 24 Stunden	0.01 %
Chemische Beständigkeit		
Säuren	konzentriert	gut
Säuren	verdünnt	gut
Alkohole		gut
Alkali-Metalle		gut
Aromatische Kohlenwasserstoffe		gut
Fette & Öle		gut
Halogene		gut
Ketone		gut

Tabelle 2.5: Eigenschaften der PTFE-Folie. *Werte der Tabelle laut [Good, S. 518].*

Größe & Ausrichtung

In den Experimenten wurde immer die Innenseite der (ursprünglich aufgerollten) PTFE-Folie dem UV-Licht zugewandet. Die Außenseite der Folie enthält von Herstellungsprozeß noch oberflächliche Verunreinigungen und diese würden die Modifikations-Experimente stören. Um sagen zu können, wo die Innenseite ist, wurden rechteckige Flächenstücke von der Folien-Rolle herruntergeschnitten und das rechte obere Eck entfernt. (Dann liegt die Innenseite immer obenauf.) Um den Einfluß von Verstreckungen auf die Experimente auszuschalten, wurden die Rechtecke quer zur Folienbahn ausgeschnitten.

Für die Vorversuche wurden Folienstücke ohne genau definierte Größe verwendet, bei der Hauptversuchsreihe hingegen wurden Folienstücke von 6 x 2 cm verwendet.

Vorbehandlung

Für die Experimente dieser Diplomarbeit wurden die Folien-Stücke ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

2.2 Eigenschaften von L-Glutaminsäure

2.2.1 Atomare Struktur

Siehe Abb. 2.4 (S. 22).

2.2.2 Chemische Eigenschaften

Summenformel	$C_5H_9NO_4$
Strukturformel	Siehe Abb. 2.4 S. 22.
Molare Masse	147,13 g/mol
Hersteller	Fluka-Chemie AG, CH-9470 Buchs
Maximale Löslichkeit (bei 20°C)	8,64 g/l

Optische Aktivität - Drehung der Ebene des linear polarisierten Lichtes
$\alpha_{546}^{20} = 37 \pm 0,5°$ (für 20°C und 546 nm)
$\alpha_D^{20} = 31 \pm 0,5°$ (für 20°C und die Na-D-Linie)

2.2.3 Absorption

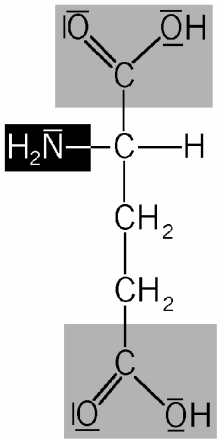


Abbildung 2.4: Struktur-Formel von L-Glutaminsäure

Die grauen Stellen heben die beiden Carbonsäure-Gruppen hervor, während die schwarze Stelle die Aminogruppe hervorhebt.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Absorption von L-Glutaminsäure-Lösungen (Mischungen aus L-Glutaminsäure mit Natronlauge) nicht nur von der Konzentration abhängig ist, sondern auch vom pH-Wert der Glutaminsäure-Lösung.

Das ist in Abbildung 2.5 (S. 23) dargestellt. (Zur Messung wurde eine Quarzglasküvette verwendet, wobei die Transmission einer 1 cm dicken Flüssigkeitsschicht gemessen wurde.) Das Spektrometer Cary 17D arbeitet nach dem Zweistrahlprinzip, das heißt, die am Dektektor gemessene transmittierte Intensität wurde durch die Intensität eines Referenzstrahles dividiert, um Schwankungen in der Intensität der Lampe auszugleichen.

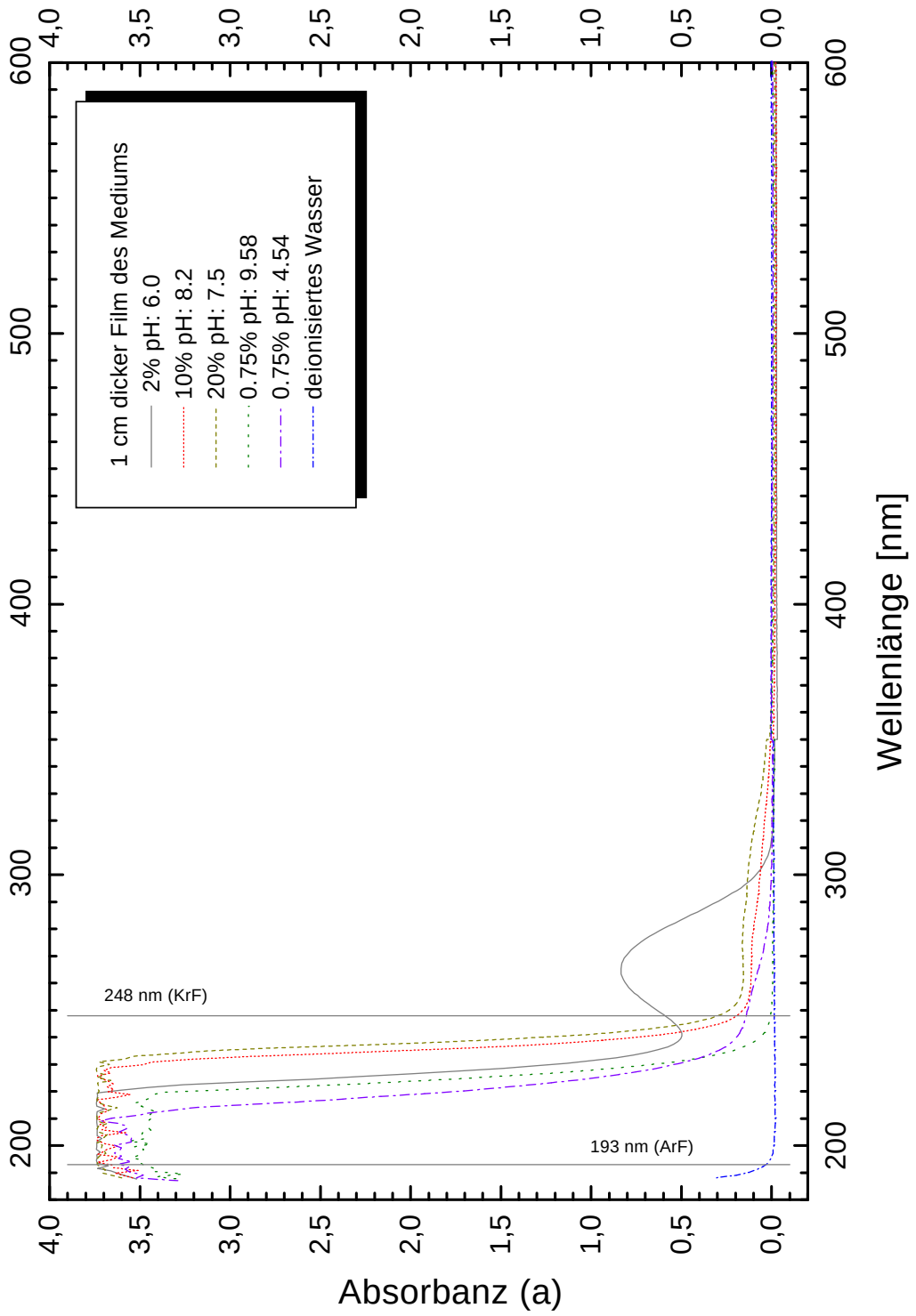


Abbildung 2.5: Beispiele für UV/VIS-Absorptionsspektren von L-Glutaminsäure-Lösungen

Glutaminsäure-Lösungen mit verschiedenem pH-Wert und unterschiedlicher Konzentration im Vergleich zu deionisiertem Wasser. Die Absorbanz ist dabei als negativer dekadischer Logarithmus der Transmission definiert. ($a = -log_{10}(T)$).

Bei der Messung wird die Spaltbreite des Spektrometers jeweils so reguliert, daß das Signal der beiden Lichtstrahlen gleich ist. Das Signal, das die Spaltbreite nachreguliert, wird dann auch vom Spektrometer angezeigt. Wenn die Transmission des Spektrometers sehr gering ist, dann gelangt dieser Regelmechanismus an seine Grenzen und es entsteht ein abgeschnittener Peak wie in der Abb. 2.5.

Die Glutaminsäure-Lösungen absorbieren stark ab 230 - 240 nm. Diese Absorption ist der Carboxyl-Gruppe (-COOH) zuordnen:[3]
$60.000\,cm^{-1} = 166\,nm$ (stark; Übergang: $n \rightarrow {}^1\sigma^*$)
$45.000\,cm^{-1} = 222\,nm$ (schwach; Übergang: $n \rightarrow {}^1\pi^*$)
[MolVorl, Kap. VI, 1c.].

Der in der Stärke der Absorption schwankende Nebenpeak liegt bei ca. 265 nm und kann laut Literatur [Organikum, Beilage], [Spekt4, S. 305], [Houben-Weyl, S. 611] der Aminogruppe zugeordnet werden. Die Abhängigkeit vom pH wird dabei folgendermaßen erklärt [Houben-Weyl, S. 611]: Die Elektronen des freien Elektronenpaares der $-\overline{N}H_2$ Gruppe werden bei Lichtabsorption angeregt ($n \rightarrow \pi^*$). Wird dieses Elektronenpaar durch ein Proton, wie dies bei niedrigem pH-Wert der Fall ist, blockiert, so verschiebt sich die Absorption zu höheren Wellenlängen.

Vergleiche [Spekt1, S. 30f.] und [Houben-Weyl, Abb. 5], wo Beispiele für solche pH-Wertabhängigkeiten gezeigt werden.

2.3 Charakterisierung des verwendeten Wassers

Das Ziel dieses Abschnittes ist eine kurze Beschreibung der drei verschiedenen Arten von Wasser, die für die Experimente verwendet wurden.

2.3.1 Leitungswasser

Leitungswasser ist das Wasser aus den Hähnen der Labors in der Linzer Univeristät. Seine Zusammensetzung (Siehe Tab. 2.6 auf S. 26.) unterliegt vermutlich Schwankungen, die durch das unterschiedliche Mischungsverhältnis des Wassers der verschiedenen Quellen der Linzer Wasserversorgung entstehen.

Der pH-Wert des Linzer Leitungswassers ist mit 7,54 neutral und enthält folgende Ionen. (Tab. 2.6 S. 26)

[3] Werte für den Methylester der Ameisensäure

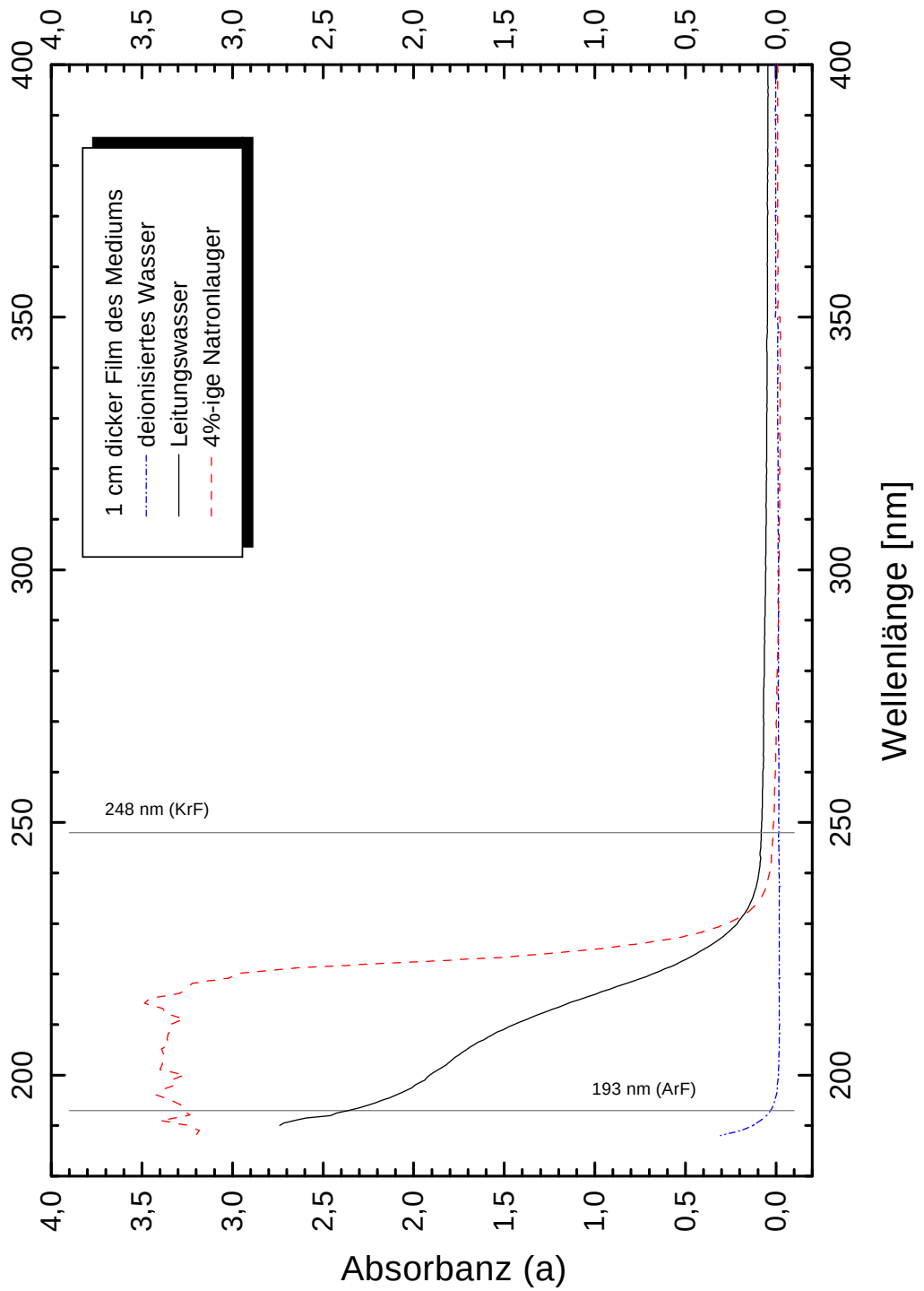


Abbildung 2.6: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Leitungswasser im Vergleich mit dem Spektrum von deionisiertem Wasser und 4%-iger Natronlauge

Anion	Formel	Gehalt ppm
Chlorid	Cl^-	20 ppm
Sulfat	SO_4^{2-}	32 ppm
Nitrit	NO_2^-	nicht nachweisbar
Nitrat	NO_3^-	10 ppm

Tabelle 2.6: Die Trinkwasseranalyse *nach [JKU] zeigt lediglich den Gehalt der Anionen. (***ppm** *ist die Abkürzung für parts per million; das bedeutet hier mg/l)*

Neben den Anionen in der Tab. 2.6 (S. 26) und anderen nicht erfaßten Anionen (z.B. Carbonat CO_3^{2-}, ...) sind im Leitungswasser auch Kationen wie Calzium (Ca^{2+}), Magensium (Mg^{2+}), Natrium (Na^+), Kalium (K^+), ... enthalten, deren Konzentration nicht bekannt ist [Raaf, S. 276ff.], [Holle, S. 462].

Leitungswasser besitzt auf Gund dieses Gehaltes an verschiedenen Ionen auch ein anderes Absorptionsspektrum. Siehe Abb. 2.6 (S. 25)

2.3.2 Deionisiertes Wasser

Deionsiertes Wasser ist Wasser, das aus Leitungswasser durch einen Ionentauscher gewonnen wird [Raaf, S. 278f], [Näs88, S. 432ff.], [Holle, S. 463]. Sein pH-Wert ist leicht sauer (mit Werten zwischen 5,20 bis 5,68) und seine Zusammensetzung unterliegt (wie der pH-Wert) auf Grund der unterschiedlichen Kapazität des Ionentauschers im Laufe seines Einsatzes und der Schwankungen der Zusammensetzung des Ausgangswassers ebenfalls Schwankungen.

2.3.3 Hoch reines Wasser

Hoch reines Wasser wurde vom Institut für Halbleiterphysik bezogen und ist Wasser, der höchsten technisch möglichen Reinheit. Seine Reinheit wird durch den spezifischen Leitwert von $18\,M\Omega \cdot cm$ charakterisiert. Der spezifische Leitwert von Wasser ist ein Maß für seinen Ionen- und Gasgehalt [Holle, S. 463].

Kapitel 3

Modifikation von PTFE

Für die Verarbeitung und vor allem die spätere Verwendung ist die geringe Haftung von PTFE auf anderen Materialen ein großes Problem.

Um die Oberflächenwechselwirkung (Oberlächenenergie) an gewünschten Stellen (lokal) zu erhöhen existieren verschiedenste Methoden und werden in der Praxis auch verwendet. (Wobei zu bemerken ist, daß keine der Methoden nur auf PTFE alleine anwendbar ist, sondern auch auf eine große Zahl anderer Polymere.)

* * *

spezielle Klebstoffe

Eine dieser Methoden ist das Verwenden von speziellen Klebstoffen (engl. Adhesives), wozu es schon in den 50-iger Jahren entsprechenden Patente gab [Pat2], [Pat3].

3.1 Photochemische Methoden

Hierbei wird PTFE mit einem Medium (Lösung oder Gas) in Kontakt gebracht, während es mit UV-Licht bestrahlt wird. Dazu wurden bisher fünf unterschiedliche UV-Lichtquellen verwendet:

1. Synchrotron mit Monochromator
   (Wellenlänge ist durchstimmbar, quasi-kontinuierliche VUV-Strahlung)
   [Synchr]

2. Plasmen (z.B Helium-Plasma) [Lamp3] (Vergleiche S. 47 in Kap. 3.2.4.)

3. Quecksilber-Niederdrucklampe [Exci8]

4. Excimer-Lampen (quasi-koninuierliche Lichtquelle) [Lamp1], [Lamp2]

5. Excimer-Laser (Erzeugen 15 bis 40 Nano-Sekunden lange UV-Licht-Pulse) [Exci1] bis [Exci11]

Je nach gewünschten Oberflächeneigenschaften wurden verschiedene Verbindungen als Medien oder in Lösung verwendet, die unterschiedliche Gruppen in PTFE einbauen. (Siehe Tab. 3.3 bis 3.7 ab S. 36 bis 40.)

Im folgenden möchte ich nun einige interessante Ergebnisse der photochemischen Methoden besprechen.

3.1.1 Beschreibung der UV-Quellen

3.1.1.1 Bestrahlung mit UV-Excimer-Laser

In dieser Arbeit wurden KrF-Excimerlaser ($\lambda = 248\,nm$) und ArF-Excimerlaser ($\lambda = 193\,nm$) zur Photomodifikation verwendet. Die Pulslänge dieser gepulsten Laser liegt bei 15 - 40 nsec.

Vorteile: (+)

1. Verwendung von Masken und optischen Abbildungssystemen ist möglich
2. Mit Excimerlasern können hohe Energiedichten (Fluenzen) erzeugt werden.
3. Beim Excimerlaser kann man durch Variation der Repititionsrate des Lasers eine Erwärmung der Probe verhindern.

Nachteile: (-)

1. Der Einsatz eines Excimerlasers ist teuer.
2. Nur bestimmte Wellenlängen können eingesetzt werden.
3. Großflächige Modifikation ist nicht in einem Einschrittverfahren möglich.

3.1.1.2 Bestrahlung mit UV-Excimer-Lampe

Pulse mit Pulsdauern von einigen 10 Nano-Sekunden und einer Repititionsrate im Kilo-Hertz Bereich ergeben eine quasi-koninuierliche Lichtquelle, mit der sich Energiedichten von 10 bis 20 mW/cm^2 erreichen lassen. Es wurden Ergebnisse zur Oberflächenmodifikation mit Kr_2^*-Lampen ($\lambda = 146\,nm$) und Xe_2^*-Lampen ($\lambda = 172\,nm$) publiziert [Lamp1], [Lamp2].

Vorteile: (+)

1. Verwendung von Masken und optischen Abbildungssystemen ist möglich

2. Es können kleinere Wellenlängen als bei der Photomodifikation mit Excimerlasers verwendet werden.

Nachteile: (-)

1. Nur bestimmte Wellenlängen können eingesetzt werden.

2. Mit Excimerlampen können nur geringe Energiedichten erzeugt werden.

3.1.1.3 Sychrotron-Strahlung

Vorteile: (+)

1. Verwendung von Masken und optischen Abbildungssystemen

2. Durch einen Monochromator ist es möglich beliebige Wellenlängen in VUV- und UV-Bereich für die Photomodifikation zu verwenden.

Nachteile: (-)

1. Das Sychrotron ist eine aufwendige, teure und platzintensive Apparatur.

Mechanismen und Medien (der photochemischen Modifikation)

In der Literatur werden verschiedene Strategien, die zur Modifikation führen, beschrieben.

1. BX_3-Strategie (Verwendung von Bor-Verbindungen)

2. NH_3/N_2H_4-Strategie (Verwendung von Ammoniak oder Hydrazin-Gas)

3. Elektronentransfer (Triethylamid - Übertragen von Elektronen des Mediums an das Fluorpolymer)

Dabei werden von den Autoren verschiedene Mechanismen für diese Modifikationen verantwortlich gemacht. Es ist bis heute aber nicht klar, ob diese Mechanismen die tatsächlichen Vorgänge in befriedigem Maße beschreiben können oder ob sie sich nur auf bestimmte der verwendeten Medien beschränken. Diese Diplomarbeit ist ein kleiner Betrag zur Erklärung der Frage nach dem Mechanismus der photochemischen Modifikation. (Siehe Kap. 7.2 S. 130)

3.1.2 Substitution von F durch $-NH_2$-Gruppe

3.1.2.1 L-Glutaminsäure-Lösung

Vorteil: (+)

1. L-Glutaminsäure ist ungiftig
2. Eine wäßrige Lösung ist einfach zu handhaben.

Nachteil: (-)

1. Da L-Glutaminsäure eine organische Verbindung ist, können bei der Photomodifikation viele Nebenreaktionen auftreten.

Inazaki, Oie und Takaoka haben PTFE-Folien auf Lösungen von Ethanol und Mono-Natrium-L-Glutaminsäure schwimmend mit einem ArF-Excimer-Laser bestrahlt. In beiden Fällen konnten sie Kontaktwinkel von 0° erreichen [Exci3, Figur 5 bis 8], wobei die modifizierte Schicht im Falle von L-Glutaminsäure-Lösungen etwas dicker ist [Exci3, Figur 9 & 10]. Die Proben zeigen keine Veränderungen der Oberfläche oder sonstige Beschädigungen.

Im XPS-Spektrum konnten $-CH_2-$, $-OH$, $-CF-$, $C=O$, $-COOH$-Gruppen identifiziert werden. Im Falle von L-Glutaminsäure zusätzlich noch $-NH_2$ Amino-Gruppen, wogegen in der unbehandelten Probe nur $-CF_2-$ Gruppen gefunden wurden. (Womit das O/C- und gebenenfalls auch das N/C-Verhältnis bei Bestrahlung auf Kosten des F/C-Verhältnisses wächst.)

3.1.2.2 NH_3/N_2H_4-Strategie

Dabei wird die PTFE-Oberfläche unter Ammoniak- (NH_3) oder Hydrazin- (N_2H_4) Atmosphäre mit UV-Licht bestrahlt. Der Mechanismus besteht dabei nicht in der Absorption von UV-Licht im PTFE, diese ist einfach zu schwach [Exci5, S. 554], sondern in der photolytischen Spaltung von N_2H_4 (Hydrazin) in $\bullet H$, $\bullet N_2H_3$, $\bullet NH_2$, $\overset{\bullet}{\underset{\bullet}{:}}NH$ (Nitren) [Exci4], [Exci5], [Exci6], [Lamp2] bzw. NH_3 (Ammoniak) in $\bullet H$, $\bullet NH_2$-Radikale [Lamp1], [Lamp2].

Nach Abschluß der Modifikation haben diese Radikale die F-Atome an der Oberfläche ersetzt, wobei hier das N-Atom kovalent mit einem C-Atom gebunden ist. Dies bewirkt eine hydrophile Oberfläche und konnte auch mit Hilfe von XPS-Untersuchungen und einer spezifischen Nachweißreaktion bestätigt werden [Exci6, S. 370f.].

Den restlichen Valenzen des Kohlenstoffs können C-H Bindungen, C=C-Doppelbindungen [Exci5, S. 553], [Exci6, S. 369] (Abb. 3.1 S. 31), nachgewiesen durch Reaktion mit Brom, und freien Radikale zugeordnet werden. Die freien Radikale werden wohl zum Teil mit dem Sauerstoff der Luft reagieren [Lamp2, S. 4113f.].

Das gebildete HF bildet mit Ammoniak (NH_3) bzw. Hydrazin (N_2H_4) ein stark hygroskopisches Salz, welches sich an der Oberfläche ablagert. Die Peaks im ATR-Spektrum werden dieser Verbindung zugeordnet und verschwinden nach dem Waschen der Probe mit destilliertem Wasser [Lamp2, S. 4112f.]. Die Photolyse dieser Verbindung, wie schon oben am Gas beschrieben, scheint nach seiner Entstehung die Hauptrolle bei der Modifikation zu spielen.

Atmospähre	advancing	reciding
N_2H_4	25°	0°
NH_3	15°	0°

(Aus [Lamp2, Tab. 1])

Tabelle 3.1: Optimale Kontaktwinkel-Werte bei Ammoniak- und Hydrazin-Atmosphäre

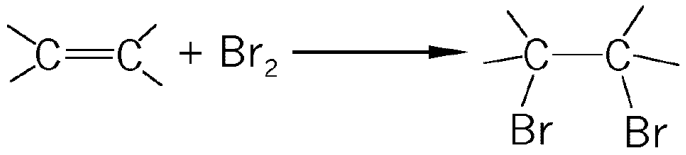


Abbildung 3.1: Addition von Brom an eine C=C-Doppelbindung zum Nachweis der selben

Die C=C-Doppelbindungen wurden durch Reaktion mit Brom-Lösung (Additions-Reaktion) (Abbildung 3.1) und anschließendem Nachweis des Broms im XPS-Spektrum nachgewiesen [Exci5, S. 553], [Exci6, S. 369].

Jedoch ist noch nicht geklärt, welche Rolle:

- die Erwärmung der PTFE-Oberfläche
- und angeregte Zustände sowohl im unbehandelten als auch in der modifizierten Schicht

spielen [Lamp1, S. 2650], [Lamp2, S. 4115].

Pulszahl	Kontakt-winkel	Zusammensetzung			
		C	F	N	O
0	130°	1.0	2.1	-	-
500	60°	1.0	0.34	0.27	0.033
1000	34°	1.0	0.21	0.28	0.029
3000	28°	0.0	0.016	0.19	0.033

Tabelle 3.2: Kontaktwinkel und chemische Zusammensetzung einer unter Hydrazin-Atmospähre bestrahlten Probe
Parameter: $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 10\,Hz$, $\Phi_L = 27\,mJ/cm^2$, *gestättigter Hydrazin-Dampf. Aus [Exci6, Tab. I & II]*

In SEM-Aufnahmen zeigen sich erst bei hohen Pulszahlen / längerer Bestrahlungsdauer morphologische Veränderungen (durch Ätzen der modifizierten Schicht) [Exci6, Figur 4]. Unterhalb dieser Schwellwerte kann man deutliche Intensitätsunterschiede zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Stellen erkennen (auf Grund der durch die Modifikation veränderten Leitfähigkeit) [Lamp2, Figur 6].

Alterung

Auch die Alterung der Proben wurde untersucht, aber es konnte dabei keine Korrelation zwischen der Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Änderung des Kontaktwinkels festgestellt werden [Exci6, S. 370].

3.1.2.3 Triethylamin

FEP (Perfluorethylen-Propylen-Copolymer) wurde mit Triethylamin (TEA)-Lösung (in Azetonitril) mit UV-Licht bestrahlt. - Dabei ist der Kontaktwinkel vom pH-Wert des Azetonitrils, das als Lösungsmittel verwendet wird, abhängig [Exci8, Figur 2].

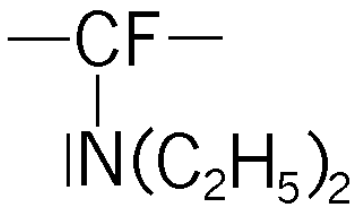


Abbildung 3.2: Diethylamino-Gruppe

Die Proben sind von leicht bräunlicher bis gelber Farbe und zeigen eine starke Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum, was an den konjugierten C=C-Doppelbindungen liegt. Daneben werden auch Diethylamino-Gruppen gebildet (Abb. 3.2).

Durch Kontaktwinkelmessung mit Wasser lassen sich hydrophile (60°) und mit Hexadekan ($C_{16}H_{34}$) olephile Gruppen (0°) nachweisen.

3.1.3 Substitution von F durch $-OH$-Gruppen

3.1.3.1 Modifikation in Wasser

Wellenlängenabhängigkeit der Modifikation Bei diesen Experimenten von Nakaishi, Tsutsui, Takada und Onuki wurde als Medium Wasser verwendet und der Aufbau war analog zu dem in dieser Diplomarbeit verwendeten. (Siehe Abb. 4.7 S. 61.). Als UV-Quelle wurde Sychrotron-Strahlung verwendet. Aus diesem Strahlungsspektrum wurden durch einem Monochromator verschiedene Wellenlängen gewählt (Ungefähre Werte: 165, 180, 193, 202 nm).

Die Proben wurden mit diesen (verschieden) Wellenlängen und verschiedenen Strahlungsdosen bestrahlt. Die Proben (behandelt und unbehandelt) wurden mit Kontaktwinkelmessung und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) untersucht. (Die Ergebnisse sind in Abb. 7.2 S. 133 zu sehen.)

Dabei wurde das Optimum des Kontaktwinkels bei 165 nm (70°) erreicht und auch der prozentuelle Anteil der C-O und C-H Gruppen erreichte auf Kosten der C-F Gruppen bei 165 nm sein Maximum (70% modifiziert). Im XPS-Spektrum der behandelten Proben konnten folgende Gruppen gefunden werden: CF_2, CF, COO, CO und CH_2. Im Spektrum der unbehandelten und auch der ohne Wasserschicht bestrahlten Probe konnten nur CF_2-Gruppen gefunden werden. (Siehe Abb. 7.2(a).) Abb. 7.2(b) zeigt noch die Abhängigkeit von der Strahlungsdosis bei Bestrahlung mit 165 nm.

3.1.3.2 Modifikation mit Wasserdampf

Luft & Sauerstoff

Nun kurz zur historisch gesehen ersten Publikation (1989) [Exci16], die sich der Modifikation von PTFE mit Excimer-Laser widmet:

PTFE wurde mit UV-Licht eines ArF-Excimer-Lasers ($\lambda_L = 193\,nm$) unter Luft (Druck: 1 bar) bestrahlt ($f_L = 10\,Hz$, $N_L = 100$, verschiedene Fluenzen). Dabei wurden durch XPS-Analyse eine Defluorierung der Oberfläche bei hohen Fluenzen (ab ca. 400 mJ/cm^2) festgestellt. Die Kohlenstoff-C_{1s}-Peaks des XPS-Spektrum konnten dabei:

- $-CH_2-$ Gruppen
- verzweigtem Kohlenstoff (Existenz von Vernetzungen, durch Reaktion benachbarter Radikale)
- $-CH_2-$ Gruppen mit benachbarten CF_2-Gruppen ($\sim CF_2 - CH_2 - CF_2 \sim$)
- $-OH$-Gruppe an Kohlenstoff mit benachbarten CF_2-Gruppen ($\sim CF_2 - CF(OH) - CF_2 \sim$)

zugeordnet werden. Bei höheren Fluenzen (ca. 400 mJ/cm^2) konnten auch für HF (Flußsäure) und F^- typische Peaks erkannt werden, welche durch Waschen mit destilliertem Wasser verschwanden.

Aus diesen Fakten zogen die Autoren (M. Chtaib, E. M. Roberfroid, Y. Novis, J. J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen und G. Feyder) den Schluß, daß nicht der Sauerstoff der Luft für die Oxidation (Erhöhung des Sauerstoff-Gehaltes) in der PTFE-Oberfläche verantwortlich ist, sondern die Reaktion der Luft-Feuchtigkeit (H_2O) mit dem PTFE unter dem Einfluß der UV-Strahlung.

3.1.3.3 Modifikation in Ethanol

wurde schon in Kap. 3.1.2.1 (S. 30) behandelt.

Vorteil: (+)

1. Billiges, industriell hergestelltes Produkt

Nachteil: (-)

1. Wegen seines niedrigen Siedepunktes verdampft Ethanol rasch.

3.1.4 BX_3-Strategie

Vorteile (+)

1. Hohe Effizienz : Substituierte Gruppen können sogar im ATR-IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Nachteil(-)

1. $B(CH_3)_3$ ist eine schwer zu handhabende Substanz, $B(OH)_3$ nicht.

Die Gruppe um Murahara hat für die Modifikation Bor-Verbindungen gewählt, wie Borsäure-Lösungen ($B(OH)_3$) [Exci2], [Exci11] , [Exci14], Trimethylbor ($B(CH_3)_3$) [Exci1], [Exci2] und Ammonium-Diboran ($NH_3 \bullet B_2H_6$) [Exci4, S. 3527], [Exci13].

Diese Verbindungen werden unter UV-Strahlung (193 nm; ArF-Laser) in Bor mit Radikal-Gruppen und Radikale aufgespalten (Siehe Abbildung 3.3.).

Durch die Bestrahlung konnten die F-Atome an der Oberfläche durch X-Gruppen ersetzt werden, wodurch sich hydrophile ($X = OH$) oder lipophile ($X = CH_3$) Oberflächen bildeten. Das Boratom bindet dabei die F-Atome durch kovalente Bindungen.

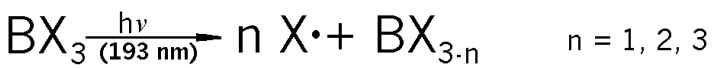


Abbildung 3.3: Aufspalten der Bor-Verbindung durch UV-Licht
Wobei X für OH oder CH_3 steht. Bei $NH_3 \bullet B_2H_6$ ist der Mechanismus etwas komplizierter und ergibt $\bullet H$,$\bullet NH_2$ und $\bullet BH_{3-n}$.

Diese modifizierten Schichten waren chemisch und thermisch sehr stabil und zeigten keine Veränderungen der Oberflächenmorphologie. Erst bei höheren Energiedichten kommt es zu bräunlichen Färbungen der Proben, was wohl auf Zersetzen und teilweises Wegätzen der modifizierten Schicht zurückzuführen ist. [Exci2, S. 1914]

3.1.5 Andere Strategien

Gase in Wasser

Auch in Wasser gelöste Gase (wie CO, CO_2, N_2, O_2) können als Medium dienen [Exci9]. So wurde PFA (Perfluoralkoxy-Copolymer) mit ArF- und KrF-Laser (193 bzw. 248 nm) unter diesen Gas-Lösungen bestrahlt. - Dabei erzielte der ArF-Laser die stärkste Reduktion (niedrigster Wert) des Kontaktwinkels und die stärkste Veränderung der Oberflächen-Zusammensetzung. Aber auch bei den Gasen zeigten sich Unterschiede: Kohlenmonoxid (CO) (Kontaktwinkel: ca. 40°) war am geeignesten, gefolgt von Kohlendioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2). Sauerstoff (O_2) bewirkte keinerlei Veränderungen. Eine XPS-Analyse stark modifizierter Proben ergab:
$-C=C-$, $-C=O$, $-C-O-C-$, $-COOH$, $-CF-$Gruppen zusammen mit $C-C$ und $-CF_2-$Gruppen, die als einzige auch in unbestrahlten PFA detektiert wurden.

Quartäres Amin

Von Stefan Lätsch, Hiroyuki Hiraoka und Joachim Bargon wurde Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxid (TMHA) verwendet: Dabei konnten kaum farbliche und moropholgische Änderungen der PTFE-Oberfläche beobachtet werden. Durch XPS und SIMS[1] konnten in der modifizierten Probe $-CF_2-$, $-CF-$, $-C=O$, $C-O$ und $C-N$ Gruppen und graphitischer Kohlenstoff nachgewiesen werden [Exci7] bzw. [Exci12].

[1] Abkürzung für Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie.

Substanz	Formel	Gruppe	Bemerkung
Restgase	O_2, N_2, H_2O	O N	He-Plasma
Wasser	H_2O	$-OH$	Flüssigkeit
			als Dampf
Wasser-peroxid	H_2O_2	$-OH$	Lösung
Ammoniak	NH_3	$-NH_2$	gasförmig
Hydrazin	H_2N-NH_2	$-NH_2$	gasförmig
Trimethyl-Bor	$(CH_3)_3B$	$-CH_3$	Gas
Borsäure	$B(OH)_3$	$-OH$	Lösung
Ammonium-Diboran	$NH_3 \bullet B_2H_6$	$-NH_2$	Gas (?)
Cu-Lösung	Cu^{2+}	$C-O-Cu$	electroless-plating-Lösung
Ethanol	CH_3CH_2-OH	$-OH$	Flüssigkeit
L-Glutaminsäure	Siehe Abbildung 2.4.	$-NH_2$	Lösung
Tetramethyl-ammonium-Hydroxid	$(CH_3)_4N^+OH^-$	$C-N$ $C-O$ $C=O$	Lösung auch andere Fluor-Polymere
Triethylamin	$(C_2H_5)_3N$	$-N(C_2H_5)_2$ vor allem $C=C$	an FEP
Fortsetzung unten (Tabelle 3.5 Seite 38)			

Tabelle 3.3: Verschiedene Medien für photochemische Methode
sowie substituierte Gruppen, bisher verwendete UV-Quellen und Referenzen - Teil I (Fortsetzung in Tabelle 3.4 Seite 37)

Wellenlänge	UV-Quelle	Referenz	Substanz
ab 104 nm	Helium-rf-Plasma	[Lamp3]	Restgase
160 bis 205 nm	Synchrotron + Monochromator	[Synchr]	Wasser
172 nm bis	Xe_2^*-Excimer-Lampe	[Lamp2, S. 4115]	
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci4, S. 3527]	Wasserstoff-peroxid
146 und 172 nm	Kr_2^* und Xe_2^* Excimer-Lampen	[Lamp1] [Lamp2]	Ammoniak
146 und 172 nm	Kr_2^* und Xe_2^* Excimer-Lampen	[Lamp2]	Hydrazin
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci4] [Exci5] [Exci6] [Exci10]	
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci1] [Exci2]	Trimethyl-Bor
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci1] [Exci11] [Exci14]	Borsäure
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci4, S. 3527] [Exci13]	Ammonium-Diboran
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci15]	Cu-Lösung
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci3]	Ethanol
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci3]	L-Glutaminsäure
248 nm	KrF-Excimer-Laser	[Exci7] [Exci12]	Tetramethyl-ammonium-Hydroxid
266 nm	Nd:YAG-Laser		
185 nm	Hg-Niederdruck-Lampe	[Exci8]	Triethylamin
248 nm	KrF-Excimer-Laser		
254 nm	Hg-Niederdruck-Lampe		
308 nm	XeCl-Excimer-Laser		
Fortsetzung unten (Tabelle 3.6 Seite 39)			

Tabelle 3.4: Verschiedene Medien für photochemische Methode
sowie substituierte Gruppen, bisher verwendete UV-Quellen und Referenzen - Teil II (Forsetzung von Tabelle 3.3 Seite 36)

Formel	Gruppe	Bemerkung	Substanz
Fortsetzung von oben (Tabelle 3.3 Seite 36)			
Kohlenmonoxid	CO	(1)	Gase in Wasser gelöst an PFA
Kohlendioxid	CO_2	(2)	
Stickstoff	N_2	(3)	
Sauerstoff	O_2	(4) (*)	
Luft	Gemisch	(5)	Gas (1 bar Druck)
Sauerstoff	O_2	(*)	
Distickstoff-Oxid (Lachgas)	N_2O	(6)	Gas
Luft	Gemisch	(7)	Ablations-Experimente von PS an Luft

Tabelle 3.5: Verschiedene Medien für photochemische Methode
sowie substituierte Gruppen, bisher verwendete UV-Quellen und Referenzen - Teil III (Fortsetzung in Tabelle 3.6 Seite 39)(Erklärung der Abkürzungen in Tabelle 3.7 auf Seite 40)

Wellenlänge	UV-Quelle	Referenz	Substanz
Fortsetzung von oben (Tabelle 3.4 Seite 37)			
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci9]	Kohlenmonoxid
			Kohlendioxid
			Stickstoff
			Sauerstoff
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Exci16]	Luft
			Sauerstoff
?	?	Vorschlag nach [Lamp2]	Distickstoff-Oxid (Lachgas)
193 nm	ArF-Excimer-Laser	[Alt4, S. 4110]	Luft

Tabelle 3.6: Verschiedene Medien für photochemische Methode
sowie substituierte Gruppen, bisher verwendete UV-Quellen und Referenzen - Teil IV (Forsetzung von Tabelle 3.5 Seite 38)

(*)	keine oder kaum eine Reaktion
(1)	Kontaktwinkel: 106° sinkt auf 34° $-C=C-$, $-C=O$, $-C-O-C-$, $-CF-$neben $-C-C-$ und $-CF_2-$ des unbehandelten PTFE (F-Gehalt sinkt; O-Gehalt steigt; Bildung von Ethylen-Bindungen $-CH_2-$)
(2)	Kontaktwinkel: 106° sinkt auf 48°
(3)	Kontaktwinkel: 106° sinkt auf 70°
(4)	Kontaktwinkel: 106° (gleichbleibend)
(5)	$C-OH$, Vernetzungen, $-CH_n-$ (n=1,2) (Defluorierung, O-Gehalt steigt)
(6)	vielleicht O-haltige Gruppen
(7)	Ablationsschwelle: $20\,mJ/cm^2$ (Unterhalb der Ablationsschwelle: Sauerstoff-Aufnahme und Zerstörung des Benzenringes)

Tabelle 3.7: Erklärung der Abkürzungen
aus Tabelle 3.5 auf Seite 38.

3.2 Alternative Methoden der Modifikation

3.2.1 Thermische Behandlung

In Gomel (Weißrußland) wurde von den Forschern Kupfer im Vakuum auf PTFE aufgedampft, und die Haftung dieser Cu-Schicht ist bekanntermaßen dürftig (Vergl. Kap. 3.2.2.1 S. 41). Durch Bestrahlung mit einem gepulsten Laser wurde die Haftung der Cu-Schichte wesentlich verbessert, vergleichbar jenen im Inneren des PTFE. Ursache für diese Veränderungen dürften die Erwärmung der Oberflächenschicht des PTFE und die Aktivierung des im Metall (Cu) absorbierten Rest-Sauerstoffes sein, was die Kupfer-Polymer-Bindung verstärkt. [Alt14].

3.2.2 Mechanische Methoden

Bei den meisten dieser Methoden beruht die verbesserte Haftung auf einem Aufrauhen der Oberfläche oder sie machen sich die vorhandene Oberflächenrauigkeit zu nutze - also mechanische Faktoren. Aber auch chemische Modifikationen können dabei eine meist untergeordnete Rolle spielen.

Zur Zeit (1995) werden PTFE-basierende „Printed-Circuit-Boards“ oder „Hybrid-Circuits-Boards“ durch mechanisches Aufwalzen, von durch Ätzen aufgerauhtem Kupfer (Cu) und faser-verstärktem PTFE, hergestellt. Diese werden dann photolithographisch weiterverarbeitet [Alt2, S. 73].

3.2.2.1 „Presputtering“

Cu-PTFE-Haftung

Die schwache Bindung zwischen PTFE und darauf depositioniertem Kupfer (Cu) mit einem Wert[2] von $1\,g/mm$ kann durch Sputtern mit 500 eV Ar^+-Ionen (Fluß: $3,1 \cdot 10^{14}\,Ionen/cm^2 s$) bei einer Behandlungszeit von 30 Sekunden vor der Kupfer-Deposition auf $50\,g/mm$ erhöht werden. (Daher der Name *Pre*sputtering.) Bei 10 Sekunden Behandlungszeit beträgt, der Wert etwas mehr als $20\,g/mm$. [Alt12, S. 103]

Die Gründe dafür liegen wohl zum größten Teil in der durch das Sputtern mikroskopisch aufgerauten Oberfläche. Es entstehen Fasern („filaments“ [Alt12, S. 104]), deren Höhe mit der Sputterzeit zunimmt.

Dieser Effekt läßt sich allerdings nicht durch Schleifen oder Polieren der PTFE-Oberfläche erreichen. Diese Methoden führen lediglich zu einem ma-

[2] Das geschieht durch den Peel-Test, wobei die Kraft gemessen wird, die notwendig ist, um die Metall-Schicht von der Polymer-Oberfläche wieder zu trennen (abzuziehen). - English: „peel off“.

Dazu werden sehr dünne Metallstreifen bestimmter Breite verwendet und die notwendige Kraft wird dabei in „Kraft pro Breite“ angegeben.

kroskopischen Aufrauhen der PTFE-Oberfläche. Durch eine derartige Oberfläche wird die Haftung der Cu-Schichte nicht bessert. [Alt12, S. 105]

3.2.3 Klassische chemische Methoden

Das Grundprinzip dieser Methoden ist es, durch verschiedene chemische Methoden den +II-wertigen Kohlenstoff in der PTFE-Kette idealerweise zu einem 0-wertigen zu reduzieren. (Siehe Abb. 3.4.)

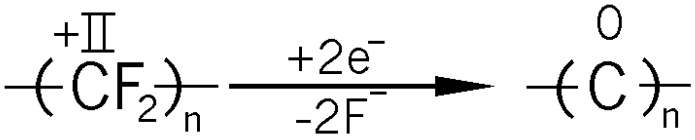


Abbildung 3.4: Reduktion von Kohlenstoff

Die chemischen Methoden möchte ich in folgende drei Gruppen unterteilen:

- Am naheliegensten ist die Verwendung eines starken Reduktionsmittels - was ich als „*Reduktion durch ein Agens*“ bezeichnen werde.

- Reduktionen kann man aber auch durch Verwendung eines lokalen oder auch extern angelegten Stromes erreichen - so wie es z.B. bei der Elektrolyse von Wasser (H_2O) mit dem chemischgebunden Wasserstoff (H) geschieht.
  Diesen Methodenkomplex möchte ich als „elektrochemische Methoden“ bezeichen. Bei diesen Methoden ist das Reduktionsmittel sozusagen das frei gegebene Elektron der negativ-geladenen Kathode, wohingegen die positive Anode die Oxidationszone darstellt.

- Neben diesen Methoden gibt es auch noch eine sanftere Methode, die nur den Kohlenstoff reduziert und sonst keine Nebenreaktionen verursacht. - Das werde ich als „selektive Reduktion“ des Kohlenstoff in der Polymerkette bezeichnen.

3.2.3.1 Reduktion durch ein Agens

Als Reduktionsmittel werden hierzu Alkalimetalle (Li, Na) in verschiedenen Lösungsmitteln verwendet. Das Ergebnis sind grau-braune bis schwarze

Filme, die sich abhängig von der Behandlung aus verschiedenen Reaktionsprodukten zusammensetzen.

PTFE kann auch mit ***metallischen (nicht gelösten) Alkalimetallen*** behandelt werden, was aber wegen der Gefährlichkeit dieser Methode in der Literatur kaum behandelt wird [Pat4] (1957, Quelle: [Chem1, Referenz 4]). Alkalimetalle

Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak (NH_3)

Patente: [Pat4] (1957), [Pat5] (1957), [Pat6]

Referenz: [Chem1]

PTFE wurde mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak geätzt[3]. Dabei wird der Kohlenstoff durch die Elektronen des Natriums reduziert und das frei werdende F^--Ion durch den Natrium-Ammonium-Komplex extrahiert [Chem2, S. 329, 3. Absatz]. Alkalimetall-Lösungen

Diese Schicht besteht aus konjugierten Doppelbindungen, wie aus anderen Untersuchungen bekannt ist [Chem1, S. 90 & Referenz 6], und vermutlich auch aus Kohlenstoff-Radikalen, die mit dem Sauerstoff der Luft reagieren, nebst anderen Reaktionsprodukten (Vernetzungen, graphitischer Kohlenstoff, ...), die die dunkle Färbung verursachen.

Nachteile dieser Methode sind das Entstehen giftiger Dämpfe (Stickoxide?) [Chem2, S. 329, 5. Absatz], die beseitigt werden müssen, und außerdem muß bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, wegen des Siedepunktes des Lösungsmittels Ammoniak (-33 °C [Holle, S. 548]).

Alkali / Naphthalin in Tetrahydrofuran (THF)

Patente: [Pat7] (1958) (Quelle: [Chem2, Bemerkung])

Referenzen: [Chem2] (Na und auch Li), [Chem5] (Li), [Chem1, S. 96] (Na)

Durch die Reaktion von PTFE mit dieser Lösung entstehen schwarze Filme, die beim Trocknen grau-braun werden [Chem2]. Diese Filme enthalten -C=C- Doppelbindungen und C-F Bindungen, aber ebenso Reste des gebildeten Alkalifluorides (selbst nach mehrmaligem Waschen) und Sauerstoff durch Reaktionen mit Luft.

[3] Vergleiche [Holle, Seite 551].

3.2.3.2 Elektrochemische Methoden

Alkali-Amalgam

Referenzen: [Chem3], [Chem4])

Wurde bei den beiden vorher behandelten Methoden das Elektron des Alkali-Metalles für die Reduktion von einem Agens übertragen, so geschieht dies nun durch einen Fluß von Elektronen (Strom) im Quecksilber des Amalgames. Es fließt also ein Strom, wenn er auch nicht über einen externen Leiter fließt.

Diese (auch „elektrochemische“ genannte) Reduktion von PTFE mit Alkali-Amalgam führt zu einem Gemisch aus kettenförmigem Kohlenstoff und Alkalifluorid.

Die erzeugten Filme sind schwarz, sehr porös und sehr reaktiv (stärker als die vorher chemisch hergestellten) - Sie reagieren rasch mit Luft und Wasserdampf (sogar unter Vakuum von $1,3 \cdot 10^{-7}$ bar).

Methoden mit extern angelegtem Strom

Reduktion bei direktem Kontakt zur Kathode

Referenzen: [Chem6], [Chem8] (Weitere Referenzen unter [Chem4, Referenzen 9-14] Dort werden andere Elektrolyte und Elektroden verwendet.)

Elektrolyt: 0.1 M Tetrabuthylamid-Tetrafluoroborat in Dimethylformamid

Als **Kathode**, die im Kontakt mit dem Polymer steht, wurde ein Gitter [Chem8] oder ein Draht [Chem6] verwendet. Angelegte Spannungen: -2.5 V [Chem8] und -1.6 V [Chem6].

Um die Kontaktstellen mit der Kathode bildet sich am PTFE nach dem Einschalten des Stromes ein schwarzer Film, der sich (vermutlich) durch die Elektronen-Leitung im modifizierten Film weiter ausbreitet, wobei das Ausbreiten dieser modifizierten Schicht im allgemeinen anisotrop um die Kontaktstellen verläuft, und abhängig von der Vorgeschichte des PTFEs ist [Chem6].

3.2.3.3 Selektive Reduktion

Referenzen: [Chem7]

Bei den bisherigen Methoden (chemische oder elektrochemische) werden sehr starke „Reduktionsmittel“ eingesetzt, was Filme aus oft verschiedenen Reduktionsprodukten erzeugt, die meist sehr porös sind. Costello und McCarthy versuchten eine alternative Methode mit einem milderen Reduktionsmittel, das ausschließlich (selektiv) die C-F Bindungen „reduziert“ und somit Filme mit völlig anderen Eigenschaften liefert.

Die PTFE-Filme wurden mit Kaliumsalz des Benzoins behandelt. Dabei wird der Kohlenstoff nach folgender Reaktionsgleichung reduziert. (Siehe Abb. 3.5 S. 45.)

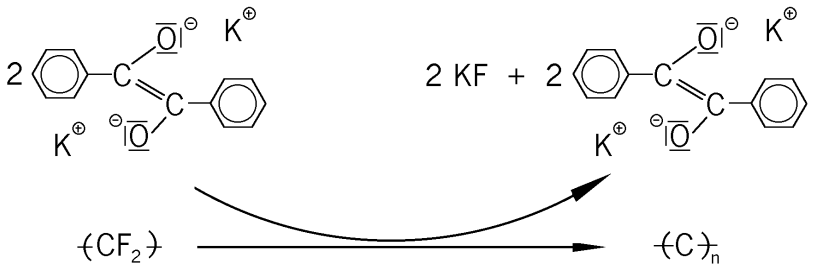


Abbildung 3.5: Selektive Reduktion von PTFE
mit dem Kalium-Salz des Benzoins

Dieser Prozeß ist korrosiv und erzeugt dabei silbrig bis golden glänzende Filme, mit einem Absorptionsmaxium bei 540 nm im sichtbaren Spektrum (Ein Hinweis auf konjugierte -C=C- Doppelbindungen). Diese bestehen aus polymerem (kettenförmigem) Kohlenstoff mit Inseln von nicht modifiziertem Material, was den geringen F-Gehalt (im XPS-Spektrum) erklärt. Diese silbrig bis goldenen Filme reagieren an der Luft (mit Sauerstoff) oder auch mit Chlor (Cl_2) oder Brom (Br_2)[4] und werden dabei wieder weiß, wie vor der Behandlung. Dicke der modifizierten Schicht beträgt nach 6 Stunden 250 nm und nach 6 Tagen 1700 nm (1.7 μm).

Das Weißwerden der PTFE-Filme tritt bei den vorher erwähnten (chemisch oder elektrochemisch erzeugten) Filmen nicht auf. Sie bleiben schwarz, was wohl an deren weniger definierter Struktur liegt (Vernetzungen der Ketten, graphitartige Strukturen).

[4]Im XPS-Spektrum lassen sich nach dieser Behandlung Halogenid-Kohlenstoff-Bindungen nachweisen. - Ein eindeutiges Indiz für Doppelbindungen.

Abschluß

Zusammenfassend kann ich über diese chemischen Methoden folgendes sagen: Das Material wird nicht nur oberflächlich modifiziert, sondern bei genügend langer Einwirkung werden auch tiefere Schichten von PTFE in polymeren (kettenförmigem) Kohlenstoff (-C=C- Doppelbindungen und Radikale) verwandelt. Die beschriebenen Prozesse sind relativ langsam und es treten oft so starke Änderungen auf, daß gewünschte Eigenschaften von PTFE verloren gehen.

3.2.4 Physikalische Methoden

Plasma-Modifikation

Vorteile (+):

1. nur die Oberfläche wird modifiziert
2. mit dem verwendeten Gas wird die Art der Modifikation (die eingebauten chemischen Gruppen) festgelegt.
3. keine Probleme der Naßchemie (Lösungsmittelrückstände, Aufschwellen des Materials, ...)
4. Modifikation ist gleichmäßig über der Oberfläche

Nachteile (-):

1. Es ist nur im Vakuum durchführbar (niedrige Drücke verursachen bei technischen Prozessen hohe Kosten)
2. Menge der funktionellen Gruppen an der Oberfläche läßt sich schwer kontrollieren

Reaktionen Neben den erwünschten Oberflächenreaktionen, die die funktionellen Gruppen der Oberfläche austauschen kann es auch zum der Ätzen der Oberfläche und/oder Reaktionen des Ausgangs-Polymers mit sich selbst (Vernetzungen) kommen. Auch Reaktionen der Gasphasen-Molekel untereinander sind nicht auszuschließen. [Chan, Kap. 6.1.3]

Mechanismus

- Wechselwirkung mit den Ionen und Elektronen (Anregung durch Stöße und Elektronen-Übertragung)
- oder durch die beim Plasma-Prozeß entstehende Vakuum-UV (VUV) und Röntgen-Strahlung. (Damit wäre diese Methoden den photochemischen Methoden sehr ähnlich.)

UV oder Ionen

Von Matienzo, Zimmermann und Egitto wurde in einem Experiment mit einem Helium-rf-Plasma an PTFE und anderen Fluorpolymeren der Einfluß der UV-Strahlung bei der Plasmabehandlung untersucht [Lamp3].
PTFE wurde mit diesem Helium-Plasma einmal direkt und einmal getrennt duch ein LiF-Fenster behandelt. Dabei nahm der Sauerstoff, Stickstoff und auch der Kohlenstoff-Gehalt auf Kosten des Fluor-Gehaltes zu. Bei Verwendung des LiF-Fensters (Cutoff-Wellenlänge: 104 nm) zeigten sich nur geringe Änderugen in der chemischen Zusammensetzung gegenüber der unbehandelten. Diese fielen bei direkter Behandlung mit dem He-Plasma sehr deutlich aus [Lamp3, Tab. II]. Diese deutlichen Unterschiede werden von den Autoren auf Photonen höherer Energie (kürzerer Wellenlänge) oder auf Effekte von angeregten Helium-Atomen zurückgeführt.

3.2.4.1 Plasma-Behandlung

Als Prozeßgas von PTFE wurden verwendet (nach [Chan, Tab. 6.1, S. 235]):

- Argon (Ar) - Vernetzungen
- Tetrafluormethan (CF_4) und Hexafluorethan (C_2F_6) - Verzweigungen durch Aufpolymerisieren
- Wasserstoff (H) - Wasserstoff-Gruppen statt Fluor-Gruppen
- Stickstoff (N_2) - Vernetzungen und/oder Amino-Gruppen ($-NH_2$)
- Ammoniak (NH_3) - Amino-Gruppen ($-NH_2$)
- Sauerstoff (O_2) oder Luft - ergibt Hydroxyl- (C-O), Carbonyl- (C=O), Carboxyl (O-C=O), Peroxid (C-O-O) oder C-O_3 - Gruppen.
  Bei dieser Behandlungs-Methode gibt es Konkurrenz-Prozesse. Die Modifizierte Schicht wird dabei durch Reaktion mit atomaren Sauerstoff (auch Verbrennung genannt) weggeätzt [Chan, Kap. 6.2.1.1.].
- Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch - ergibt Amino-Gruppen ($-NH_2$)

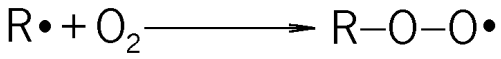


Abbildung 3.6: Peroxid-Bildung durch Reaktion eines Radikales mit Luftsauerstoff
Diese Reaktion möchte ich hier als Beispiel anführen, da nach jeder Art von Behandlung freie Radikale an der Oberfläche übrig bleiben, welche mit dem Sauerstoff der Luft auf diese Weise reagieren können.

Weitere interessante Ergebnisse Freie Radikale der Polymer-Oberfläche können nach der Behandlung, wenn die Proben der Luft ausgesetzt werden mit Sauerstoff reagieren, womit sich auch in nicht mit Sauerstoff oder Luft modifizierten Proben Sauerstoff nachweisen läßt.

Wichtige Prozeß-Parameter: Elektroden-Material, Druck, Gasdurchflußrate, elektrische Leistung, Oberflächentemperatur des Polymeren, ...

3.2.4.2 Korona- und Flamen-Behandlung

Beide Methoden sind für technische Verfahren von großer Bedeutung. Sie unterschieden sich von der Plasma-Modifikation durch folgende Vor(+)- und Nachteile(-):

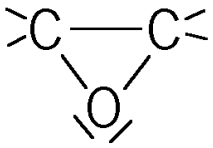


Abbildung 3.7: Epoxy- oder Expoxid-Gruppe

Vorteile (+):

1. Der Aufbau ist sehr einfach und daher kosteneffektiv
2. Beide Behandlungensmethoden können kontinuierlich betrieben werden (was in der techischen Anwendung wichtig ist)

Nachteile (-):

1. Leichtes Variieren (Schwanken) der Prozeß-Parameter wie Temperatur, Feuchtigkeit, ...
2. Verunreinigungen der Luft können Behandlung stören
3. Weniger effektiv und es können keine anderen Gase als Luft verwendet werden

4. Die behandelte Oberfläche ist nicht so einheitlich wie der bei Plasma-Modifikation (Hängt wohl mit (1) zusammen.)

Nach [Chan, Kap. 7.1.]

Korona-Behandlung Bei der Korona-Behandlung kommt es hauptsächlich zur Oxidation der Oberfläche (durch Spezies wie freie Radikale, Elektronen, angeregte neutrale Spezies, Photonen und dabei entstehendes Ozon) neben einer Vernetzung und dem „Zerschneiden“ von Ketten.

Zuerst entstehen Hyperoxid-Gruppen (C-O-O-H), die dann zu Hydroxyl- (C-O-H), Carbonyl- (C=O), Carboxyl- (HO-C=O), Epoxy- (Siehe Abb. 3.7 S. 48.) und Äther- (C-O-C) Gruppen zerfallen können [Chan, Kap. 7.2.2.].

Flammen-Behandlung Durch hohe Flammentemperatur (1000 bis 2000 °C) und/oder die entstehenden angeregten Spezies kommt es zur Bildung von Hydroxyl- (C-O-H), Carbonyl- (C=O), Carboxyl- (COOH oder COOR') Gruppen. Daneben konnte in den Proben noch Stickstoff nachgewiesen werden [Chan, Kap. 7.3.2.].

3.2.5 Modifikation durch Ionen-Beschuß

3.2.5.1 Ionen aus Wasser-Dampf

Bei stabilen Polymeren (wie PTFE) kann man mit OH-Radikalen keine Modifikation der Oberfläche erreichen. Dazu ist es notwendig den Wasserdampf in einer Reaktionskammer durch thermische Elektronen zu ionisieren. Die positiven Ionen (H_2O^+, OH^+) werden dann durch eine Beschleunigungsspannung von den anderen Produkten getrennt und zur Polymeroberfläche beschleunigt. [Alt2].

3.2.5.2 Ar^+-Ionen-Behandlung

Durch Ar^+-Ionen-Beschuß (1keV) von PTFE unter Sauerstoff-Atmosphäre (Fluß: 4 ml/min) verändert sich der Kontaktwinkel von 100° auf 70-150°. Diese Veränderungen erklären sich durch die Veränderungen der Oberflächenmorphologie und die Entstehung hydrophiler Gruppen an der PTFE-Oberfläche[5]. Wie durch das XPS-Spektrum bestätigt wird, nimmt dabei der O_{1s}-Peak an Höhe zu während der F_{1s}-Peak an Höhe abnimmt. [Alt16]

[5] Reaktion zwischen durch Ar^+-Bestrahlung entstandenen Radikalen und Sauerstoff, was zur Bildung eines Peroxid-Radikales führt. (Siehe Abbildung 3.6 auf Seite 48!)

2000 Å dicke aufgedampfte Cu- und Al-Schichten zeigen eine verbesserte Haftung (Adhäsion), was auf

- Oberflächenrauhigkeit (Siehe Kap. 3.2.2.1 S. 41.)
- chemische Änderungen (hydrophile Gruppen - entstanden durch Peroxid-Bildung in der Sauerstoff-Atmosphäre)
- Änderungen im Metall/PTFE-Interface

zurückgeführt wird. [Alt17]

3.2.6 Ionisierende Strahlung

(Zitat nach [Alt7, S. 681]):

> Absorption von Röntgen-Photonen durch oder der Zusammenstoß von hoch-energetischen Elektronen mit der PTFE-Oberfläche initiiert die Dissoziation von $C-C$ und $C-F$-Bindungen in
>
> - primäre ($\sim CF_2 - CF_2\bullet$) und
> - sekundäre ($\sim CF_2 - CF\bullet - CF_2 \sim$) Radikale
>
> als auch frei bewegliche $F\bullet$-Radikale.

Teil II

Praktischer Teil

Kapitel 4

Herstellung der modifizierten Proben

Die Bestrahlungsexperimente wurden in zwei Serien durchgeführt:

- Vorversuche (Kap. 4.2 ab S. 57)
  Der verwendete Aufbau war sehr simpel. Die Ergebnisse dieser Experimente dienten teilweise der Wahl der Parameter in der Hauptversuchsreihe.
- Hauptversuchsreihe (Kap. 4.3 ab S. 59)
  Variation diverser Parameter während der Bestrahlung im Durchflußreaktor.

4.1 Allgemeines

4.1.1 Laser

Als UV-Lichtquelle wurde für die Bestrahlungsexperimente ein Excimerlaser verwendet ($\lambda_L = 193\,nm$ ArF und $\lambda_L = 248\,nm$ KrF).

Zur Pulsform möchte ich folgende Beispiele sowohl für 193 nm als auch für 248 nm zeigen.[1] (Abb. 4.2 und 4.3)

[1] Der Laserstrahl des Excimerlasers, abgeschwächt durch einen dielektrischen Spiegel und einen Abschwächer, traf dabei auf eine Hochspannungsphotodiode (HV: ungefähr 3 kV). Sie kann die raschen Intensitätsänderungen elektronisch wiedergeben. Diese Signale wurden niedrigohmig (50 Ohm) an einem Digitaloszillioskop ausgewertet. Die Meßwerte wurden dann mit Hilfe eines Programmes in den PC übertragen und dann wurden diese Plots erstellt.

Hersteller	Lamda-Physik
Modell	LPX 205iCC
Baujahr	1989
Wellenlänge	193 nm, 248 nm, 351 nm
Maximale Pulsenergie	2000 mJ
Hochspannung	16 - 24 kV
Repititionsrate	$\leq$50 Hz
Pulslänge	Siehe Tab. 4.2 S. 56 und Abb. 4.1 S. 54.
Puls zu Puls Stabilität	$\pm$3 %
Strahlabmessungen	8 x 23 mm (VxH)
Strahldivergenz	1 x 3 mrad (VxH)

Tabelle 4.1: Daten des Excimerlasers LPX 205i *aus [Him96, S. 23] & [Lambda1]*

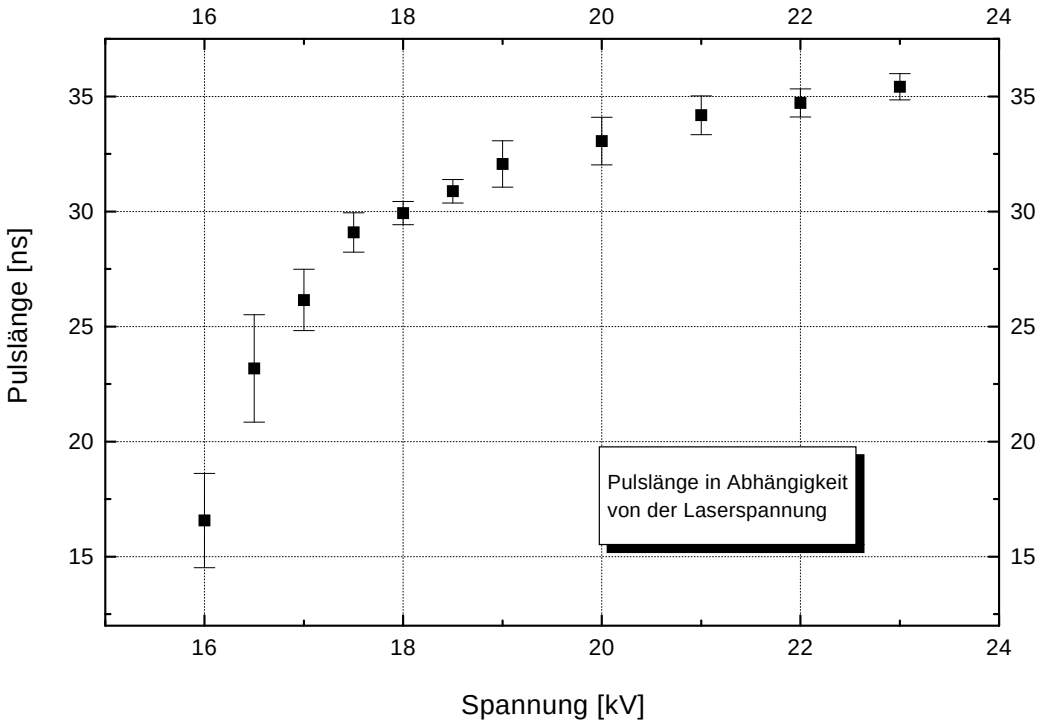


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Pulslänge von der Laser-Hochspannung bei KrF-Gasfüllung (248 nm)
(aus [Kirch, S. 42])

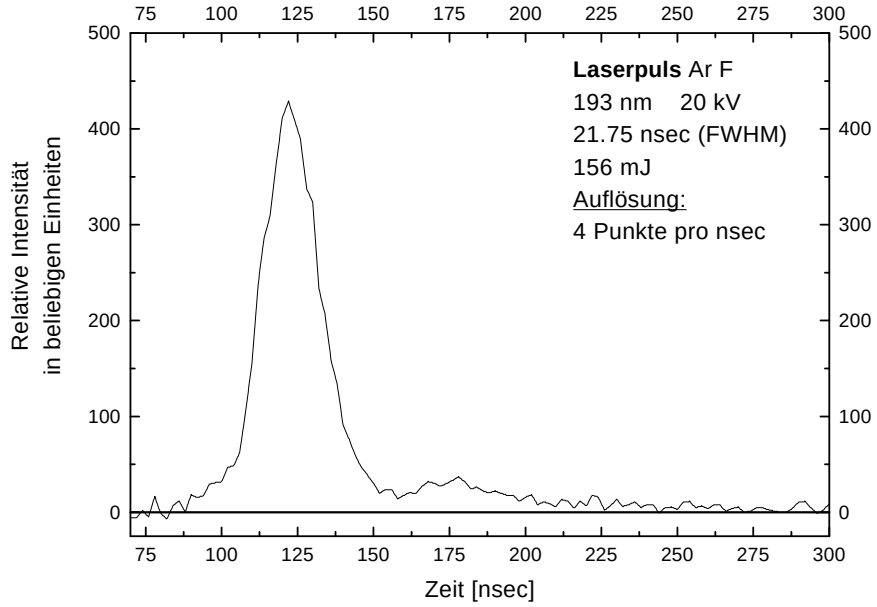


Abbildung 4.2: Pulsform für 193 nm

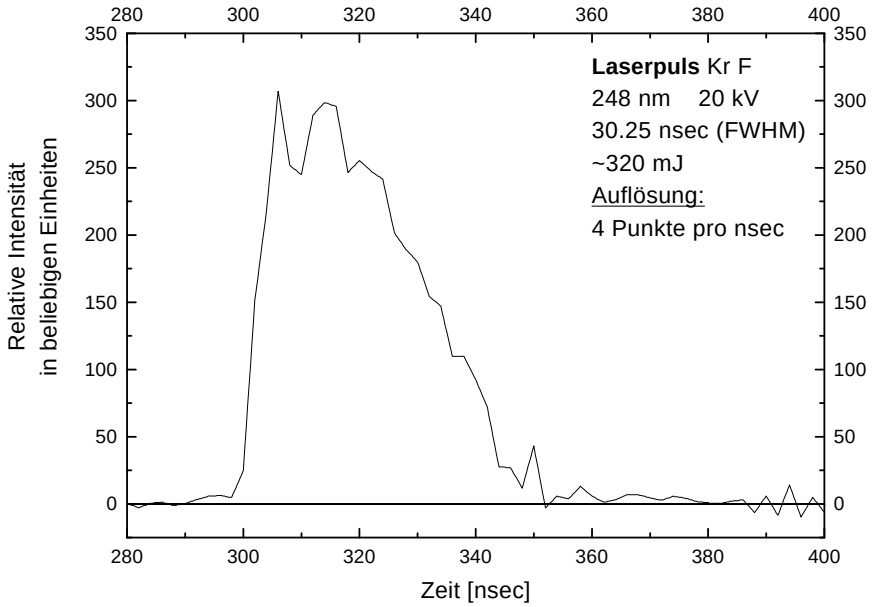


Abbildung 4.3: Pulsform für 248 nm

Gasfüllung	Wellenlänge	Pulsdauer bei 20 kV	Pulsform bei 20 kV
ArF	193 nm	22 nsec	Siehe Abbildung 4.2.
KrF	248 nm	30 nsec	Siehe Abbildung 4.3.

Tabelle 4.2: Gasfüllung und einige typische Werte des LPX 205i

4.1.2 Joulemeter

Die Energiemessung der Laserpulse erfolgte mit einem pyroelektrischen Detektor der Fa. Gentec (Modell: ED 200).

Bei Excimerlasern wird die Energie eines Pulses gemessen. - Wird diese Energie durch die bestrahlte Fläche dividiert, so wird dieser Wert als Fluenz bezeichnet.

4.1.3 Optische Elemente

Spiegel

Als (Umlenk-)Spiegel werden speziell beschichtete dielektrische Spiegel verwendet. Bei einem Wechsel der Wellenlänge mußten daher auch jedes Mal die Spiegel ausgetauscht werden. - Durch die spezielle Beschichtung sind diese Spiegel auf eine bestimmte Wellenlänge optimiert, sodaß sie beinahe 100% des eingestrahlten Lichts reflektieren.

Linsen

Wellenlänge	Brennweite
Nennbrennweite	200 mm
248 nm	192.4 mm
193 nm	177.2 mm

Tabelle 4.3: Brennweite einer 200 mm Linse für UV

Für die Experimente wurde eine Maske mit einer Linse auf die Probenoberfläche abgebildet. Die Linse bestand aus Quarzglas (Markenname: Suprasil II), das sowohl für Licht der Wellenlänge 248 nm als auch für 193 nm transparent ist. Allerdings können Linsen durch zu hohe Energiedichten trotzdem beschädigt werden. Für den Aufbau wurde eine Linse mit 200 mm Nenn-Brennwerte gewählt, deren Werte sich etwas mit der Wellenlänge ändern (Tab. 4.3).

Maske

Als Maske wurde eine selbstgemachte Rechteckblende (teilweise schon in den Vorversuchen) verwendet. Das Ziel war, den zentralen Teil des Excimer-Laserstrahles durchzulassen und die Randbereiche auszublenden, womit ein hinreichend homogenes Strahlprofil und eine gleichmäßige Ausleuchtung des Rechtecks gegeben war.

Breite	20 mm
Höhe	6 mm

Tabelle 4.4: Abmessungen der Maske

Abschwächer

Die Energie eines Excimerlasers läßt sich zwar durch die verwendete Hochspannung verändern - doch verändern sich damit Pulslänge und Pulsform (Siehe Abb. 4.1 auf S. 54).

Daher verwendet man einen dielektrischen Abschwächer. Das ist ein variabler Abschwächer, der je nach Winkel unter dem er angestrahlt wird, unterschiedlich viel Licht durchläßt. Wie die Spiegel ist er ebenfalls auf eine spezielle Wellenlänge optimiert und wird bei einer andern Wellenlänge zerstört. Somit kann man den Laser bei konstanter Hochspannung oder konstanter Ausgangsenergie betreiben und die im Experiment verwendete Energie wird dann durch die Stellung des Abschwächers bestimmt.

4.2 Vorversuche

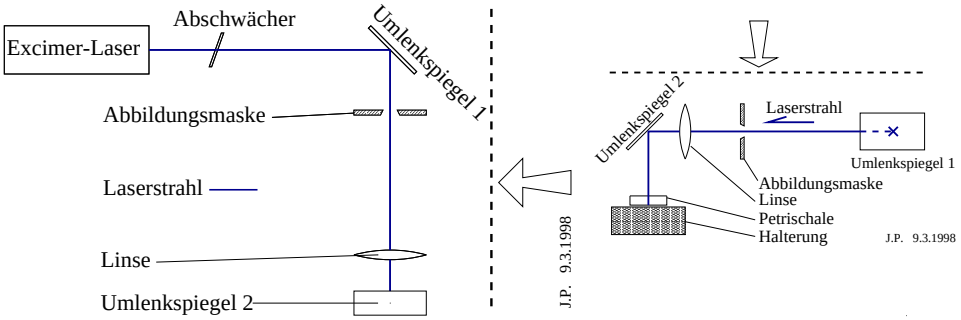
In den Vorversuchen wurden verschiedene Medien sowie verschiedene Anordnungen von Medium und PTFE-Folie getestet. Nach einer kurzen Test-Phase wurden einige Abhängigkeiten untersucht. (Ergebnisse in Kap. 5.4.3 S. 80.)

4.2.1 Aufbau

Abb. 4.4 (S. 58) zeigt den Versuchsaufbau. Die Probe wurde in eine Petrischale aus Glas gelegt, die auf einem x-y-Verschiebetisch befestigt war.

4.2.2 Ablauf

Zuerst wurde die Energie des Lasers (bzw. die Fluenz) mit Hilfe des Joulemeters knapp unterhalb des zweiten Umlenkspiegels gemessen. Mit Hilfe des Abschwächers wurde die gewünschte Energie eingestellt, dann wurden die Probe und das Medium plaziert und anschließend die Probe bestrahlt.



(a) Aufsicht (b) Seitenansicht

Abbildung 4.4: Bestrahlungs-Aufbau für Vorversuche
Die Pfeile in einer Skizze zeigen die Blickrichtung in der anderen Skizze

Die Pulszahl wurde dabei durch eine spezielle Option im Programm des Laser-Kontroll-PCs festgelegt. Die Bestrahlung wurde automatisch mit der geforderten Anzahl von Pulsen vorgenommen. Dann wurde die Folie durch Drehen an der μ-Meterschraube der Verschiebeeinheit von Hand in die Position für die nächste Bestrahlung bewegt. Dieser Zyklus von Bestrahlung und Bewegung wurde fortgesetzt bis die gewünschte Anzahl an Flächen bestrahlt war.

Nach der Bestrahlung wurden die Proben meist mit destilliertem Wasser (H_2O) gewaschen, dabei waren deutlich die bestrahlten Bereiche durch eine Benetzung mit Wasser zuerkennen. Anschließend wurden die Proben mit saugfähigem Papier getrocknet und in einer beschrifteten Probenschachtel aufbewahrt.

Folgende Anordnungen von Probe und Medium wurden getestet:

1. Petrischale mit Medium füllen und PTFE-Folie darauf legen, so daß sie schwimmt. (Das ist anlog zur in [Exci3, S. 390] angeführten Vorgehensweise.) Leider bewegte sich die PTFE-Probe, die am Medium schwimmt, auch während der Bestrahlung. Somit war es unmöglich die Bestrahlungsbedingungen zu kontrollieren und einige bestrahlte Flächen nebeneinander zu plazieren.

2. Um diese Probleme zu umgeben wurde die PTFE-Folie in die Petrischale gegeben und links und rechts beschwert. - Dann wurde das Medium eingefüllt. Neben dem Problem, daß es nicht leicht war, die hydrophobe Folie im Medium unterzutauchen, lag das Hauptproblem in der zu starken Absorption der 2-3 mm dicken Schicht des Mediums. Was bei

der Glutaminsäure-Lösung dazu führte, daß die Folie keine Anzeichen einer Modifikation zeigte.

3. In der Mitte der Petrischale wurden auf das PTFE-Folienstück einige Tropfen des Mediums gegeben und ein Quarzplättchen auf die PTFE-Folie gelegt, um das Medium einigermaßen gleichmäßig unter der Folie zu verteilen, aber auch um überschüssige Lösung herauszupressen und ein Aufschwimmen des Quarzplättchens zu verhindern.
   Somit konnten die Nachteile von 1. und 2. beseitigt werden und diese Vorgehensweise wurde im weiteren Verlauf der Vorversuche eingesetzt.

4.3 Hauptversuchsreihe

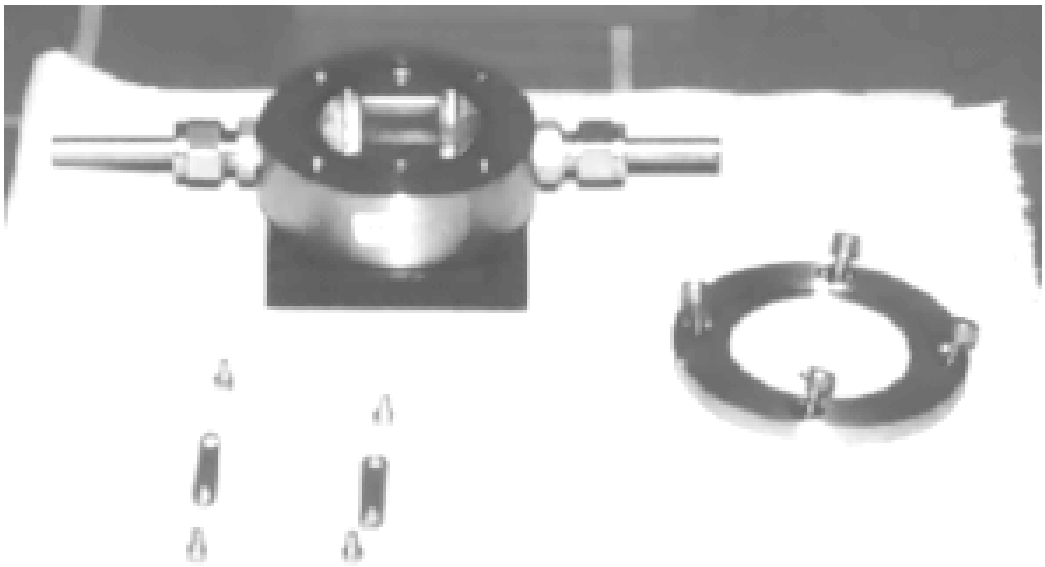


Abbildung 4.5: Foto des Durchflußreaktors

4.3.1 Durchflußreaktor

Um definierte Bestrahlungsbedingungen zu schaffen, die Kontaktwinkelmessungen zeigten nämlich in den Vorversuchen eine breiten Schwankungsbe-

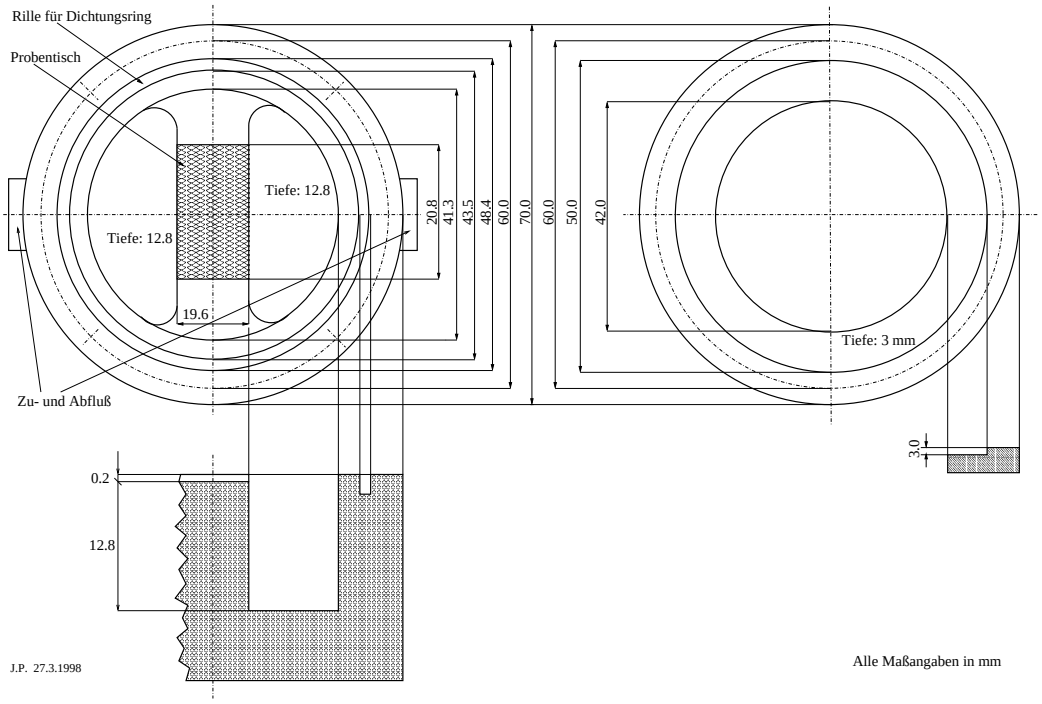


Abbildung 4.6: Konstruktions-Skizze des Durchflußreaktors in Aufsicht *(nicht maßstabsgetreute Skizze)*

reich, wurde ein Durchflußreaktor aus Edelstahl angefertigt (Siehe Abb. 4.5 S. 59).

Die Folie (Abmessungen des Probestückes: 6 x 2 cm) wird in diesem Reaktor mit Hilfe der zwei kleinen Metall-Balken im Reaktor eingespannt. Dann wird der Reaktor mit einem 50 x 3 mm *Suprasilfenster* (SiO_2) (für 248 nm) bzw. *Magnesiumfluoridfenster* (MgF_2) (für 193 nm) und einem Dichtring abgedeckt und dann mit einem Metallring und Schrauben dicht verschlossen.

Durchmeser	Dicke	Wellenlänge	Material	Bezeichnung
50 mm	3 mm	248 nm	Quarz	Suprasil
50 x 3 mm		193 nm	Magnesium-Fluorid	

Tabelle 4.5: Abmessungen und Material des Fensters des Durchflußreaktors

Reaktor-Fenster

Im Inneren besitzt der Reaktor einen Probentisch, der um ca. 0.2 mm gegenüber der restlichen Oberfläche abgesenkt ist. Links und rechts davon befinden sich Vertiefungen zum Zu- und Abfließen des Mediums. Das Zu- und Abfließen geschieht jeweils über Bohrungen und Metall-Röhrchen mit Gummi-Schläuchen, die durch Buchsen befestigt sind.

4.3.2 Aufbau

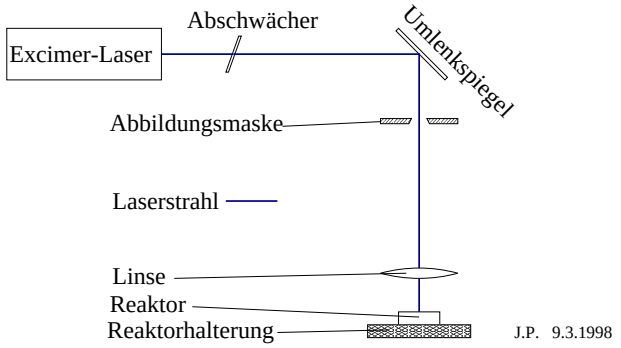


Abbildung 4.7: Aufbau für die Hauptversuchsreihe

Der Laserstrahl, dessen Energie durch den Abschwächer variiert werden kann, wird durch einen Umlenkspiegel auf die Achse des Versuchsaufbaues gelenkt. Das zentrale rechteckige Maximum des Excimerlaser-Strahlprofiles passiert die Rechtecks-Maske (Siehe Tab. 4.4 S. 57.) und diese wird über eine 200 mm Linse (Siehe Tab. 4.3 S. 56.) auf der Folie im Reaktor abgebildet.

Die Energie (Energiedichte) wird direkt nach der Linse gemessen.

Der Durchflußreaktor erhält einen Zuleitungsschlauch, in diesen wird ein Kunststoff-Hahn zum Unterbrechen des Flußes eingebaut.

Beim Vorratsbehälter, der dem Aufbewahren des Mediums diente und zur Erzeugung des notwendigen Drucks ca. einen Meter höher als der Reaktor angebracht wurde, gab es zwei Arten:

1. für Leitungswasser wurde ein Niveaubehälter konstruiert, in welchem das Wasser auf konstanter Höhe gehalten wird, und somit der Durchfluß konstant[2] gehalten wurde.

2. für alle übrigen Medien, die nicht in großen Mengen vorhanden waren (destilliertes Wasser, Glutaminsäure-Lösungen), wurde ein 5 Liter Teflon-Chemikalien-Behälter verwendet.

Der Ableitungsschlauch führt in einen Abfallkanister.

Der Reaktor ist vertikal gestellt und über eine x-y-Verschiebeeinheit an einer Halterung befestigt. Die beiden Verschiebeeinheiten[3] (vertikal (y) und horizontal (x)) sind mit IEEE-Bus-gesteuerten Schrittmotoren bewegbar. -

[2] Luftblasen, deren Größe mit der Zeit zunahmen, bremsten aber den Fluß mit der Zeit.
[3] Mikrometerschraube, Verschiebetisch, Feder, ...

Damit ist eine Einbindung der Verschiebetischbewegung in ein Programm möglich ist. (Siehe Kap. A.1 S. III.)

4.3.3 Abläufe

Zuerst wurde die Energie gemessen und Abschwächer entsprechend der gewünschten Energie in die entsprechende Position gefahren. Dann wurde das Programm gestartet und die Eingaben (Pulszahl, Bewegung des Verschiebetisches, Gesamtgröße der bestrahlten Fläche, ...) nachkontrolliert und gegebenenfalls geändert. Danach wurde die Probe im Reaktor eingespannt und der Reaktor verschlossen. Dann wurde der Hahn geöffnet und das Medium begann durch den Reaktor und die Schläuche zu fließen. Um die Luft aus dem Reaktor zu entfernen, wurde leicht gegen den Reaktor geklopft. Dann wurde der Fluß gedämpft und eingestellt. Er wurde durch den Ausfluß in ein Gefäß gemessen (Volumen pro Zeit).

Dann wurde das Bestrahlungsprogramm gestartet und die Bestrahlung lief dann vollautomatisch ab. Nach beendeter Bestrahlung wurde die Energie zur Kontrolle nochmals gemessen.

Nach dem Ausspannen der Probe wurde sie in deionisiertem Wasser gewaschen und dann mit saugfähigem Papier getrocknet und in einer beschrifteten Probeschachtel aufbewahrt.

Neben der Bestrahlung wurde der Fluß durch den Ausfluß in ein Becherglas bestimmt: Es wurde die Zeit gemessen, die vergeht bis z.B. 100 ml in das Becherglas geflossen waren.

Mit Hilfe eines Thermometers wurde die Temperatur des Mediums im Vorratsbehälter bestimmt. Auch die Temperaturdifferenz zwischen Vorratsbehälter und dem Ende des Ausflußschlauches wurde mit Hilfe eines elektrischen Thermoelements gemessen.

4.4 Messung der Dicke des Flüssigkeitsfilmes

Die Dicke der Flüssigkeitsfilme wurde durch Fokusierung mit einem optischen Mikrokop bestimmt [Mau96, S. 42]. Dabei wurde der Einfluß des Brechungsindex der verschiedenen Medien berücksichtigt. Es ergaben sich folgende Werte:

- **Vorversuche:** Filmdicke 100 bis 200 μm
- **Hauptversuche:** Filmdicke 100 μm (plus Schwankungen durch mehr oder weniger festes Einspannen der PTFE-Folie) Vergl. Abb. 4.8 (S. 64).

Medium	Vorversuche		Hauptversuche	
	248 nm	193 nm	248nm	193nm
Wasser				
Leitungs-	X		X	X
destilliertes	X	X	X	X
hoch reines	X	X		
Wasserstoffperoxid		X		
Ehanol		X		
L-Glutaminsäure-Lösungen	X	X	X	X

Tabelle 4.6: Verwendete Medien und Wellenlängen für praktische Experimente

Ergänzung: Absorption fester Materialien

Die Transmission der Reaktorfenster sei kurz in folgender Tabelle zusammengefaßt (Tab. 4.7 S. 63).

Material	Bezeichnung	Abmessung	λ [nm]		$n_{material}$	R	$T_{Fenster}$
Quarz (SiO_2)	Suprasil	50 x 3 mm	248		1,5084	4,11 %	92,1 %
			193		1,5546	4,71 %	91,0 %
Magnesiumfluorid	(MgF_2)	30 x 5 mm bzw. auch 50 x 3 mm	248	o	1,40473	2,83 %	94,5 %
			248	ao	1,41756	2,98 %	94,2 %
			193	o	1,43048	3,14 %	93,9 %
			193	ao	1,44409	3,30 %	93,6 %

Tabelle 4.7: Transmission der Reaktorfenster

Berechnet aus dem Brechungsindex laut [AIPH, S. 6-35] bzw. „fused silica" (Firma: Corning) [AIPH, S. 6-28] ohne Berücksichtigung der Absorption. $T_{Fenster} = \frac{1-R}{1+R}$ *berücksichtigt die Mehrfachreflektionen am Fenster.*

Für die 25 μm dicke PTFE-Folie konnte bei 248 nm und einer Energiedichte etwas größer als $200\,mJ/cm^2$ eine Transmission von $T = \frac{14,6\,mJ}{19,8\,mJ} = 0,7370$ also 73,70 % gemessen werden.

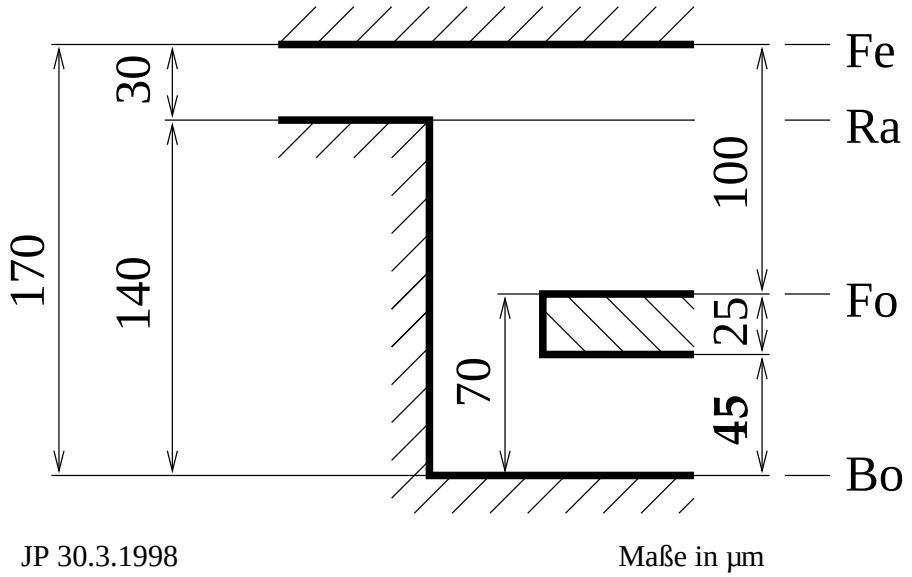


Abbildung 4.8: Höhenverhältnisse am Durchflußreaktor *die Werte wurden gerundet und der dick gedruckte Wert berechnet.*
Bo Boden des Probetisches
Fo Oberseite der PTFE-Folie
Fe Reaktorfenster-Unterseite
Ra Reaktorrand

Kapitel 5

Der Kontaktwinkel

Läßt man einen Wassertropfen über eine schräge ebene Fläche fließen, so stellt sich je nach Geschwindigkeit an der Vorder- und Rückseite des Tropfens ein bestimmter Winkel zwischen der Oberfläche des Tropfens und der Oberfläche ein. Dieser Winkel ist von vielen Faktoren abhängig:

- Geschwindigkeit
- Wechselwirkung der Oberfläche des Festkörpers mit der Flüssigkeit. (Benetzbarkeit)
- Oberflächenspannung der Flüssigkeit (spielt bei der Oberflächenwechselwirkung eine Rolle)
- Temperatur (Änderung der Oberflächen-Wechselwirkung)
- Rauhigkeit der Oberfläche
- ....

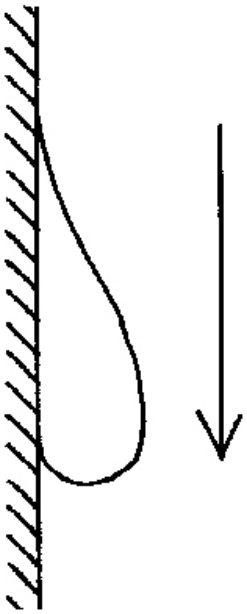


Abbildung 5.1: Fließen eines Wassertropfens über eine senkrechte Wand

Veranschaulichung der Form eines Wassertropfens beim Hinunterfließen über eine senkrechte Oberfläche.

Diese beiden Winkel werden dynamische Kontaktwinkel genannt.

Bewegt sich der Flüssigkeitstropfen nun sehr langsam, so wird der Winkel vom Tropfen zur Oberfläche (im weiteren Kontaktwinkel genannt) von der Geschwindigkeit unabhängig, und ist somit nur mehr von der Oberflächen-Wechselwirkung abhängig. Dieser Winkel wird statischer Kontaktwinkel genannt. Der dynamischer Kontaktwinkel unterscheidet sich dabei von statischen Kontaktwinkel nur durch seine Abhängigkeit von der Geschwindigeit des bewegten Test-Tropfens. Der Winkel an der Vorderseite des Tropfens (in Bewegungsrichtung) ist dabei immer größer als der Winkel an der Rückseite des Tropfens.

Der größere Kontaktwinkel an der Vorderseite wird "advancing" Kontaktwinkel und der kleiner an der Rückseite wird "receding" Kontaktwinkel genannt. Der Kontaktwinkel kann Werte von 0 bis 180 Grad annehmen.

Definition des Kontaktwinkels

Der Kontaktwinkel ist der Winkel zwischen der Festkörperoberfläche und der Tangente zur Tropfenoberfläche, möglichst nahe an der Oberfläche des Festkörpers. (Siehe Bild 5.2.)

5.1 Bedeutung (Theorie)

5.1.1 Oberflächenenergie

An Oberflächen von Festkörpern und Flüssigkeiten gibt es immer nicht abgesättigte Bindungen (Van der Waals-Bindung, Metallbindung, kovalente Bindung, Ionenbindung).

Stoff	σ in $mN\,m^{-1}$
Ethanol	22.3
Methanol	22.6
Wasser	72.8

Tabelle 5.1: Oberflächenspannung einiger Stoffe *gegen Luft bei 20° C. Quelle: [Näs88, S. 471]*

Durch diese Kräftverhältnisse entsteht eine resultierende Kraft in Richtung Phaseninneres. Wird nun die Oberfläche vergrößert, so muß genau jene Kraft und damit auch Arbeit aufgewendet werden, um ein weiteres Molekül an die Oberfläche zu bringen. Daher besitzen Moleküle der Oberfläche einen höheren Anteil an potentieller Energie - die Oberflächenenergie.

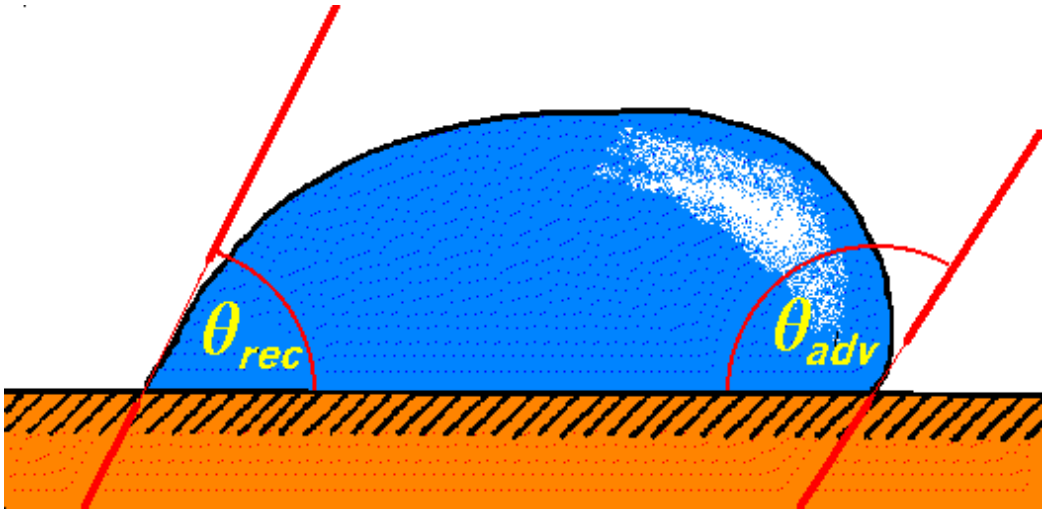


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der Definition der Konaktwinkel
an einem Tropfen, der über die Oberfläche bewegt wurde oder wird (in Richtung des größeren Winkels θ_{adv}). θ_{adv} bezeichnet den advancing und θ_{rec} den receding Kontaktwinkel.

Der Oberflächen-Koeffizient der freien Enthalpie $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,\{n_k\}}$ ist die spezifische freie Oberflächenenthalpie und wird oft auch Oberflächenspannung σ genannt:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,\{n_k\}} \tag{5.1}$$

wobei

G	Freie Enthalpie eines Systems
T	Temperatur des Systems
n_k	Teilenzahl der k-ten Spezies des Systems
A	Phasen-Oberfläche des Systems
k	1....N (Nummer der Spezies)
N	Anzahl der Spezies des Systems

Er hat die Einheit Energie pro Fläche bzw. Kraft pro Länge und gibt die zur Erzeugung einer Oberfläche aufzuwendende Arbeit pro Fläche an. [Näs88, 411f.] Die Oberflächenspannung ist eine Temperatur-abhängige Größe

5.1.2 Grenzflächenspannung im Dreiphasensystem

Befindet sich ein Flüssigkeitstropfen in gasförmiger Umgebung auf einem Festkörper, wirken an der Phasengrenze fest/flüssig/gasförmig drei Grenzflächenspannungen (Abb. 5.3 auf S. 68). Zwischen Feststoff- und Flüssigkeitsoberfläche bildet sich der Randwinkel α aus. Er ist optisch meßbar und für die Beurteilung der Wechselwirkungen an der Phasengrenze wichtig, weil die Grenzflächenspannungen $\sigma^{V/S}$ und $\sigma^{L/S}$ nicht durch Messung zugänglich sind. Ihre Differenz $\sigma^{V/S} - \sigma^{L/S}$ ergibt nach der *Young-Gleichung*

$$\sigma^{V/S} - \sigma^{L/S} = \sigma^{V/L} \cos(\alpha) \tag{5.2}$$

die **Benetzungs-** oder **Haftungsspannung**.

Benetzung ist die Ausbreitung einer füssigen Phase auf einer Oberfläche eines Festkörpers. Mit dem Randwinkel $\alpha = 0$ tritt vollkommene Benetzung ein. Zitiert nach [Näs88, S. 423f.].

Der Kontaktwinkel (Grenzwinkel) Null tritt immer dann auf, wenn die Haftspannung $(\sigma^{V/S} - \sigma^{L/S})$ größer gleich der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma^{V/L}$ ist.

Ein solches stabiles Gleichgewicht läßt sich nur unter gewissen Bedingungen erhalten:

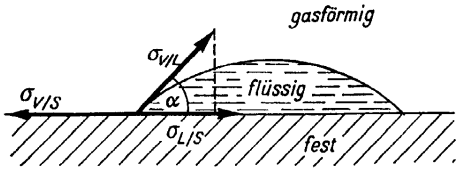


Abbildung 5.3: Grenzflächenspannung im Dreiphasensystem. *Quelle: [Näs88, Bild 8.5]*

1. Die Oberfläche ist fest und unbeweglich. (Die vertikale Kraft $\sigma^{V/L} \sin(\alpha)$ wird durch eleastische Spannungen im Festkörper ausgeglichen, denn Deformationen verfälschen die Meßwerte.)

2. Die Oberfläche ist hinreichend glatt. (Rauhigkeiten unterhalb von 0.5-0.1 μm sind akzeptierbar.)

3. Die Oberfläche ist homogen. (Verunreinigungen der Oberfläche egal welcher Quelle können das Ergebnis verfälschen.)

4. Keine Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und fester Oberfläche.

In der Praxis lassen sich diese strengen Kriterien nicht wirklich immer erfüllen, und so wird nicht dieser eine Wert des Gleichgewichts-Kontaktwinkel

beobachtet, sondern ein advancing (am sich ausdehnder Tropfen) und ein receding (am sich zurückziehender Tropfen) Kontaktwinkel. Diese beiden Winkel sind (mit unter sehr) verschieden, was als Kontaktwinkel-Hysterese bekannt ist.

5.1.3 Kontaktwinkel-Hysterese

Aber in der Praxis sind selten alle diese Bedingungen (siehe vorhergehende Seite) erfüllt und der Flüssigkeitstropfen befindet sich in einem metastablien Gleichgewichtszustand, so daß sich größere oder kleinere Kontaktwinkel ergeben können.

Definition Kontaktwinkel-Hysterese Die Differenz dieser beiden Kontaktwinkelwerte $\Delta\alpha = \alpha_{adv} - \alpha_{rec}$ wird als Kontaktwinkel-Hysterese bezeichnet, und in

thermodynamische Hysterese ist beliebig wiederholbar und dabei unabhängig von der Frequenz der Wiederholung - Kap. 5.1.3.1 S. 69.

und kinetische Hysterese ist Zeit- oder Frequenz-abhängig - Kap. 5.1.3.2 S. 70.

unterteilt. [Chan, Kap. 2.4, S. 45ff.]

5.1.3.1 Thermodynamische Hysterese

In der Literatur werden folgende zwei Faktoren der thermodynamischen Hysterese zugeordnet:

1. Rauhigkeit der Oberfläche (größer 0.5 bis 0.1 μm)
2. Inhomogenitäten der Oberfläche

(nach: [Chan, Kap. 2.4.1, S. 45])

Trennung der Einflüsse von Rauhigkeit und Inhomogenität: Durch Kontaktwinkel-Messung alleine ist es unmöglich, die Einflüsse der beiden Faktoren Rauhigkeit und Inhomogeniät zu trennen. - Durch zusätzliche Untersuchungen wie SEM und AFM ist es möglich, eventuelle Unebenheiten zu registrieren, zu vermessen und zu bewerten. Eventuell lassen sich im SEM durch Helligkeitsunterschiede auch die verschiedenen Bereiche der heterogenen Oberfläche erkennen.

5.1.3.2 Kinetische Hysterese

Vorgänge mit einer langen Abkling-/Einstell-Zeit im Vergleich zur Meßzeit des Kontaktwinkels bewirken ebenfalls eine Kontaktwinkel-Hysterese, die aber zeit- und frequenzabhängig ist.

Solche Vorgänge sind [Chan, Kap. 2.4.2, S. 52f.]:

1. das Eindringen von Flüssigkeit in die Oberfläche der Festkörpers (insbesondere bei Flüssigkeiten mit einem Mol-Volumen kleiner $125\,cm^3/mol$ - wie z.B. Wasser),

2. das Umorientieren von chemischen Gruppen bei Kontakt mit der Füssigkeit, weil dies energetisch günstiger ist.

5.1.4 Weitere Einfluß-Parameter und Größen

Kontaktwinkel-Messungen werden durch weitere verschiedene Parameter beeinflußt, wie Oberflächenbehandlung, Verunreinigungen, Atmosphäre, Temperatur und Tropfengröße [Chan, S. 53ff.].

Mittler Kontaktwinkel

Um trotz der Kontaktwinkel-Hysterese zu einem Kontaktwinkelwert zu gelangen, der dem Gleichgewichtskontaktwinkel nahe kommt, wird oft der Mittelwert aus advancing und receding Kontaktwinkel gebildet (mittlerer Kontaktwinkel).

5.2 Meßvorrichtung

Üblicherweise wird zur Messung des Kontaktwinkels ein speziell adaptiertes Mikroskop verwendet. Bei dieser Diplomarbeit wurde ein einfacher optischer Aufbau gewählt.

Auf einer optischen Schiene wurden eine Halogenlampe, ein Probetisch (mit x-y-Verschiebetisch), Linse und einen Schirm (Fläche 9x9 cm) aufgebaut. Die Halogenlampe dient zum Beleuchten des Tropfens. Über dem Probetisch wurde eine Spritze mit Hilfe einer Halterung angebracht. - Die Spritze kann dadurch auf- und abwärts bewegt werden. Als Spritze wurde anfangs eine 5 ml Plastikspritze und später eine 2 ml Glasspritze verwendet. Als Spitze für die Spritze wurde eine gerade geschnittene Kanüle verwendet.

Als Linse wurde eine Suprasil-Linse mit 50 mm Brennweite verwendet. Der ganze Aufbau (optische Schienen und Spritzen-Halterung) wurde auf einer Presspannplatte befestigt. Der Aufbau erlaubte eine 15-fache Vergrößerung.

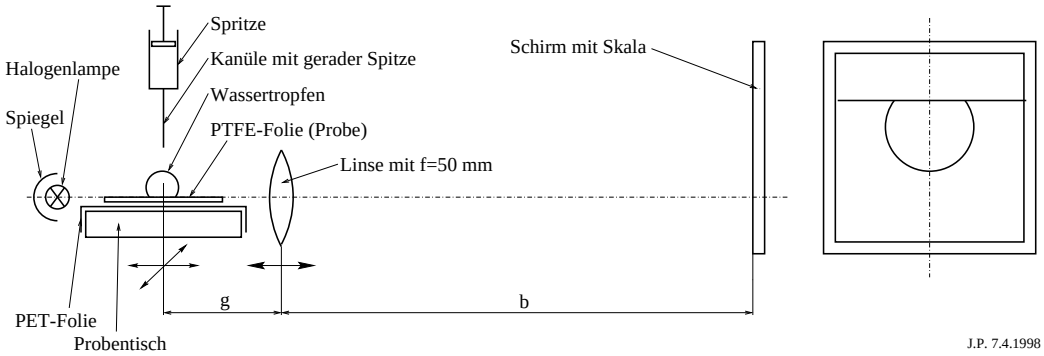


Abbildung 5.4: Skizze der Kontaktwinkel-Meßapperatur
g bezeichnet die Gegenstandsweite und b die Bildweite der Abbildung. Ganz rechts ist ein Blick auf den Schirm abgebildet.

5.3 Meßvorgang

Der statische Kontaktwinkel wurde mit deionisiertem Wasser gemessen.

5.3.1 Ablauf der Messung:

Die PTFE-Folie wurde auf den Probetisch gelegt. Bei aufgewölbten oder verzogenen Proben war es hilfreich, ein paar Tropfen auf den Probentisch zu geben und die Folie daraufzupressen, bis das Wasser unter der ganzen Folie verteilt ist. Damit lassen sich diese Unebenheiten nicht ganz beseitigen, aber doch beträchtlich verringern.

Messung des advancing Kontaktwinkels

Zum Messen des advancing Kontaktwinkels wird mit Hilfe der Spritze ein Wassertropfen auf der Probenoberfläche plaziert, wobei die Spitze in den Tropfen eintaucht. Durch leichten Druck auf die Spritze wird der Wassertropfen vergrößert, so daß sich die Grenzfläche des Tropfens nach außen bewegt. Der Tropfen wird von der Halogenlampe beleuchtet. Durch Bewegen der Linse wird die Abbildung des Wassertropfens am Schirm scharf gestellt. Nun kann man den Kontaktwinkel an der Skala ablesen. (Bild 5.5 S. 72.) Es wird jeweils ein Wert links und ein Wert rechts gemessen.

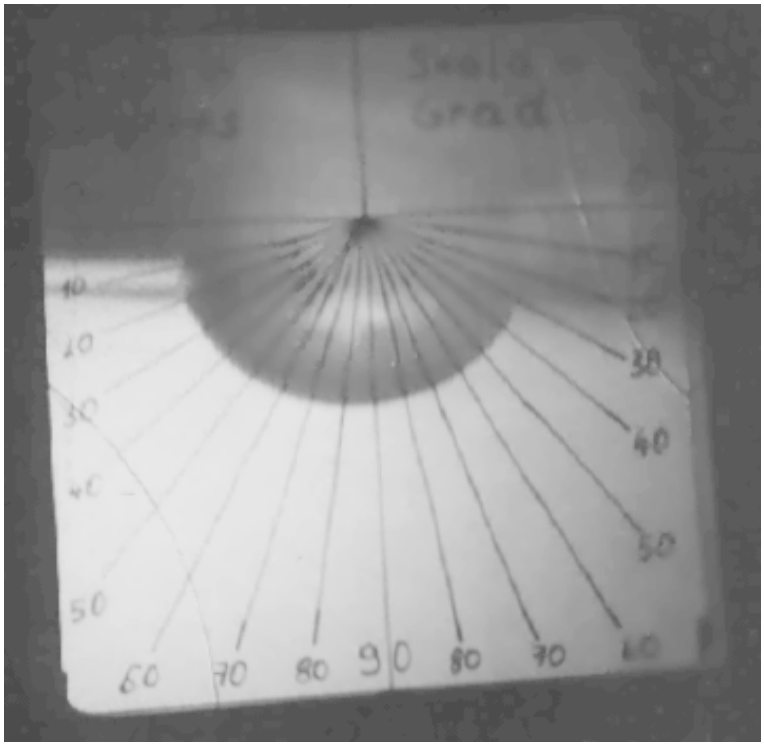


Abbildung 5.5: Ablesen des Kontaktwinkels am Schirm, gezeigt an einer modifizierten Probe. *Wegen der Abbildung durch die Linse steht das Bild am Kopf. Die Größe des hier gezeigten Tropfen beträgt 3 mm.*

Messung des receding Kontaktwinkels

Jetzt wird die Spritze in den Tropfen gesteckt und Wasser abgesaugt, bis die Wasserfront an der PTFE-Oberfläche zurückweicht. - Im Falle der Glasspritze war es notwendig die Kanüle aus dem Tropfen herauszubewegen und das herunter tropfende Wasser aufzusaugen. Das könnte die Messung des receding Kontaktwinkels etwas verfälschen. Dann kann man den receding Kontaktwinkel am Schirm ablesen. Wie vorher einmal links und einmal rechts.

Dieser Vorgang wurde je nach Größe der bestrahlten Fläche zweimal[1] (Vorversuche) oder fünfmal[2] (Hauptversuche) wiederholt - gelegentlich gab es Abweichungen davon. Aus den Meßwerten wurde Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

[1] An zwei einander gegenüberliegenden Ecken der bestrahlten Fläche.
[2] An den vier Eckpunkten und in der Mitte der bestrahlten Fläche.

5.4 Meßergebnisse

5.4.1 Unbestrahlte PTFE-Proben

Das bloße Aussetzen der PTFE-Folie in ein Medium und seine eventuelle weitere Behandlung wie Waschen und Trocken bewirkt eine kleine Reduktion des Kontaktwinkels.

Die PTFE-Folie wurde im Reaktor eingespannt und dem Medium (deionsiertem Wasser oder 1%-ge Glutaminsäure-Lösung, pH-Wert: 9,15) bei einem Fluß von 17,8 - 19,3 ml/min ausgesetzt.

Behandlung	Kontaktwinkel in °			
	advancing		receding	
	$\overline{x_n}$	$\pm\sigma_n$	$\overline{x_n}$	$\pm\sigma_n$
unbehandelt	123	5	94	3
ausgesetzt	111	4	77	9
gewaschen	110	9	81	5
getrocknet	119	7	80	7

Tabelle 5.2: Vergleich verschiedener Arten der Behandlung an einer PTFE-Folie, die deionisiertem Wasser ausgesetzt wurde. $\overline{x_n}$ *Mittelwert der Messung;* σ_n *Standardabweichung der Meßwerte*

Behandlung	Kontaktwinkel in °			
	advancing		receding	
	$\overline{x_n}$	$\pm\sigma_n$	$\overline{x_n}$	$\pm\sigma_n$
unbehandelt	123	5	94	3
ausgesetzt	108	8	79	7
gewaschen	111	4	78	13
getrocknet	118	7	80	8

Tabelle 5.3: Vergleich verschiedener Arten der Behandlung an einer PTFE-Folie, die 1%-iger Glutaminsäure-Lösung ausgesetzt wurde (pH-Wert: 9,15). $\overline{x_n}$ *Mittelwert der Messung;* σ_n *Standardabweichung der Meßwerte*

Dabei bedeutet:

unbehandelt: PTFE-Folie ohne Behandlung

ausgesetzt: PTFE-Folie wurde im Reaktor dem fließenden Medium ausgesetzt

gewaschen: Die Folie wurde anschließend in hoch reinem Wasser geschwaschen

getrocknet: Die Folie wurde nach dem Waschen für 2,5 Stunden bei 72°C im Trockenschrank getrocknet.

Nach jedem dieser Schritte wurde der Kontaktwinkel gemessen. Tab. 5.2 zeigt die Ergebnisse für hoch deionisiertes Wasser und Tab. 5.3 für 1%-ige Glutaminäsure-Lösung.

Bestrahlte Proben

Pulszahl	θ_m	$\theta_{Hyst.}$
0	108°	29°
30	61°	47°
100	59°	37°
300	42°	46°
1000	27°	51°
3000	29°	53°

Tabelle 5.4: Abhängigkeit der Kontaktwinkelhysterese vom mittleren Kontaktwinkel an einer PTFE-Probe, *die bei* $U_L = 20\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 5\,Hz$, $\Phi_L = 21\,mJ\,cm^{-1}$ *in einer 0,25% Glutaminsäure-Lösung mit pH-Wert 9,5 bestrahlt wurde.*

5.4.2 Glutaminsäure

- (Abb. 5.6 S. 76): *Es gibt einen advancing und receding Kontaktwinkel bei Bestrahlung unter Glutaminsäure-Lösung, deren Werte sich deutlich unterscheiden.* Die Kontaktwinkel-Hysterese beträgt hier 29-53° und nimmt mit der Pulszahl zu. (Tab. 5.4 S. 74.) Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Einzelmeßwerte vom Mittelwert. Die Kontaktwinkel-Hysterese konnte immer beobachtet werden, in den folgenden Plots wird der Einfachheit wegen nur mehr der Mittelwert aus advancing und receding Kontaktwinkel aufgetragen ($\theta_{mittel} = \frac{\theta_{advancing}+\theta_{receding}}{2}$). Als Fehlerbalken wird der durch Gaus'sche Fehlerfortpflanzung berechnete Fehler verwendet ($\Delta\theta_{mittel} = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta\theta^2_{advancing} + \Delta\theta^2_{receding}}$).

- (Abb. 5.7 S. 77): *Bei optimalen Bedingungen liefert die Bestrahlung bei 193 nm niedrigere Kontaktwinkelwerte als die Bestrahlung bei 248 nm.* Die optimalen Konzentrationen sind dabei, wie auch andere Parameter, verschieden (0,25% für 193 nm und 1,0% für 248 nm).

- (Abb. 5.7 S. 77): *Die Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösungen liefert unter optimalen Bedingungen niedrigerere Kontaktwinkelwerte als die Bestrahlung in Wasser sowohl bei 193 nm als auch bei 248 nm.*

- (Abb. 5.8 S. 78): *Bei Bestrahlung mit 193 nm in Glutaminsäure-Lösung wird schon bei geringerer Strahlungsdosis als bei 248 nm das Optimum des Kontaktwinkels erreicht.* Bei 193 nm genügen weniger als 20 mJ/cm^2, bei 248 nm sind es ungefähr 60 mJ/cm^2. Und wieder sind die anderen Parameter unterschiedlich.

- (Abb. 5.9 S. 79): *Fluenz-Abhängigkeit: Mit steigender Fluenz nimmt der Kontaktwinkel ab, steigt jedoch bei hohen Fluenzen schließlich wieder an,* vermutlich auf Grund von Zersetzungs- und Abbauprozessen. (Vergl. S. 140 in Kap. 7.2.3.)

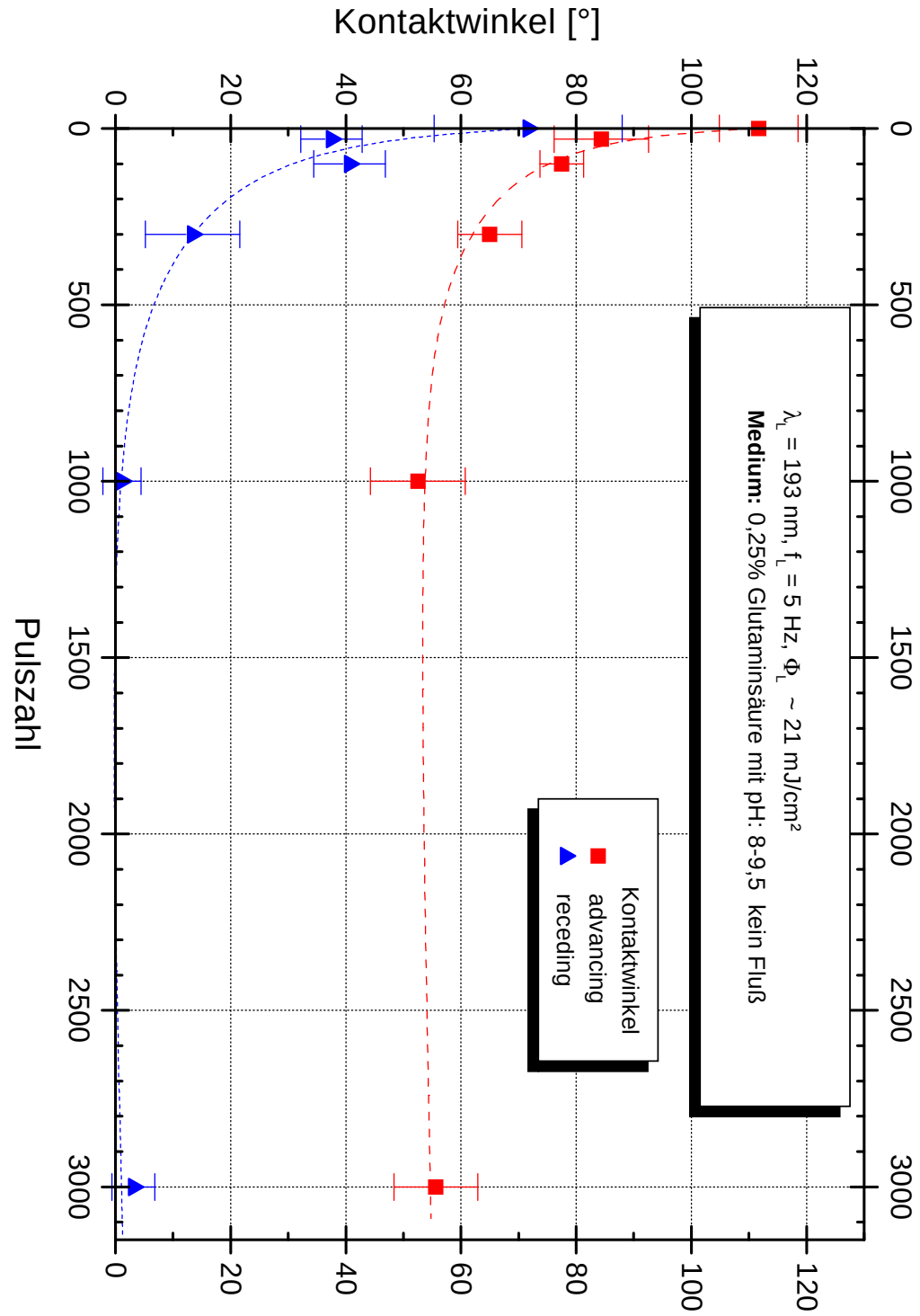


Abbildung 5.6: Pulszahl-Abhängigkeit des advancing und receding Kontaktwinkels bei Bestrahlung in 0,25%-iger Glutaminsäure-Lösung (pH-Wert: 8-9,5) mit $\lambda_L = 193\,nm$.

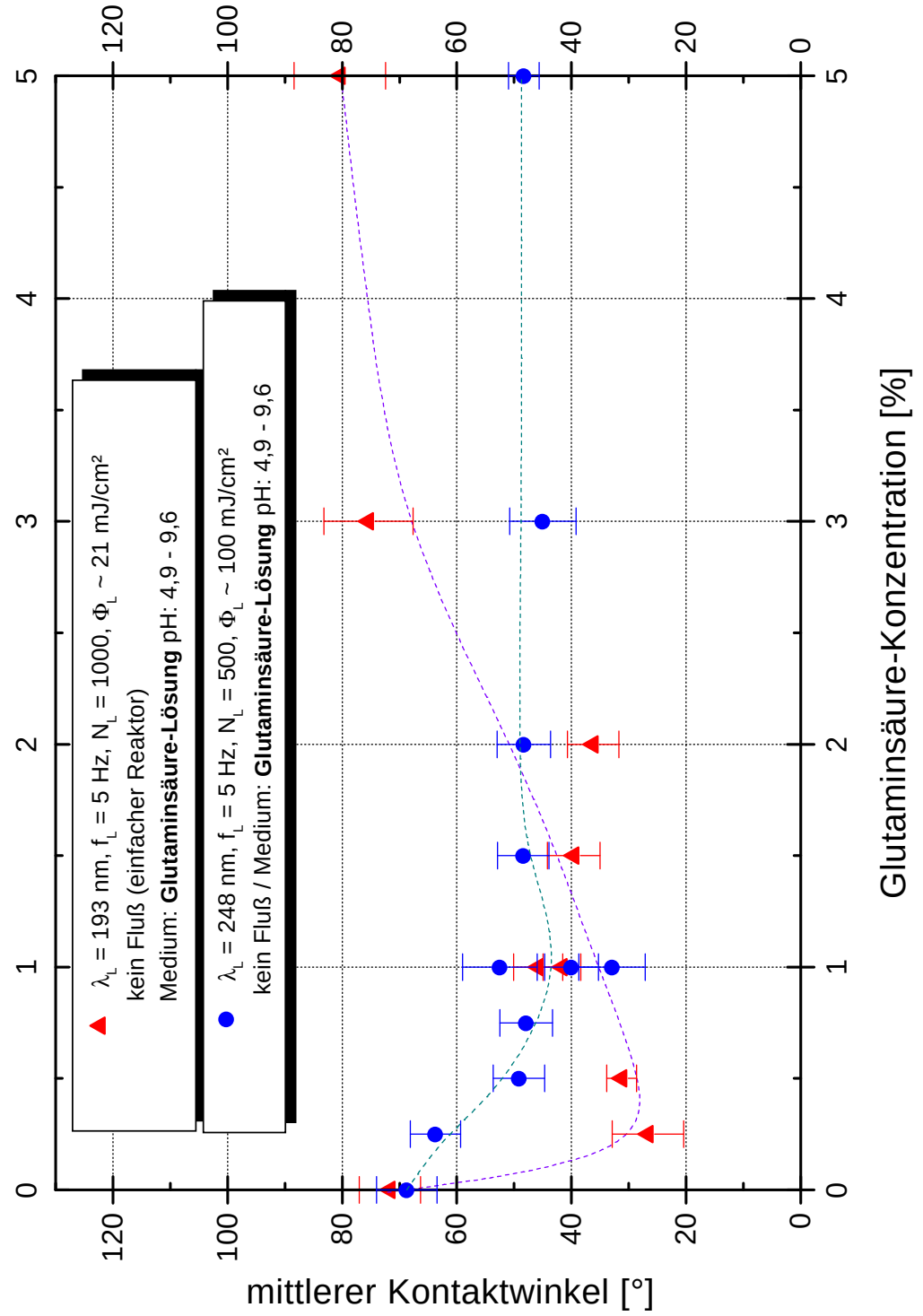


Abbildung 5.7: Konzentrations-Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels unter optimalen Bedingungen bei Bestrahlung mit $\lambda_L = 193\,nm$ und $\lambda_L = 248\,nm$ in Glutaminsäure-Lösungen im Vergleich. *Die verschiedenen Punkte bei 1% wurden für verschiedene pH-Werte gemessen.*

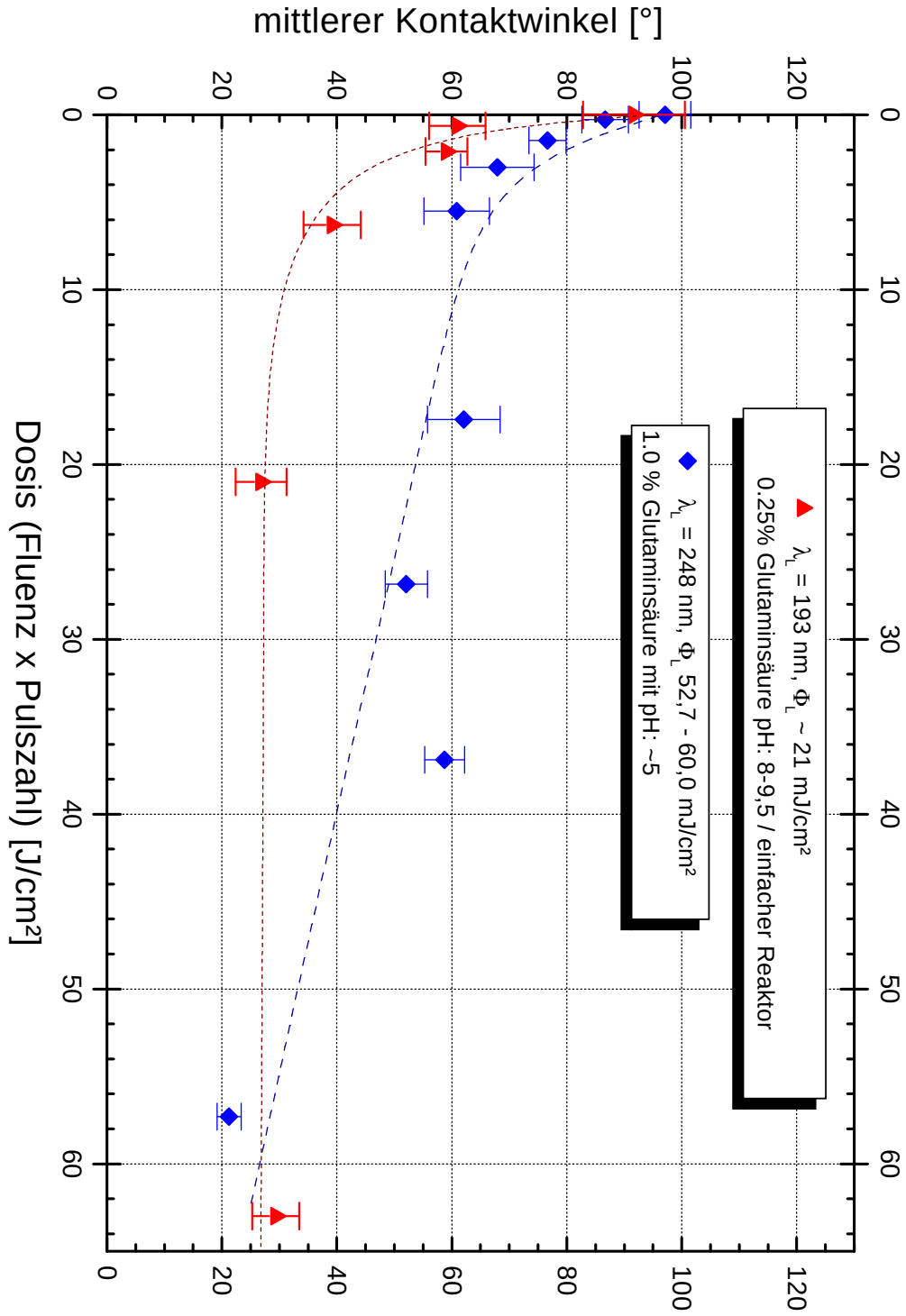


Abbildung 5.8: Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Strahlungs-Dosis bei Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösung mit $\lambda_L = 193\,nm$ und $\lambda_L = 248\,nm$ ($f_L = 5\,Hz$, *kein Fluß*).

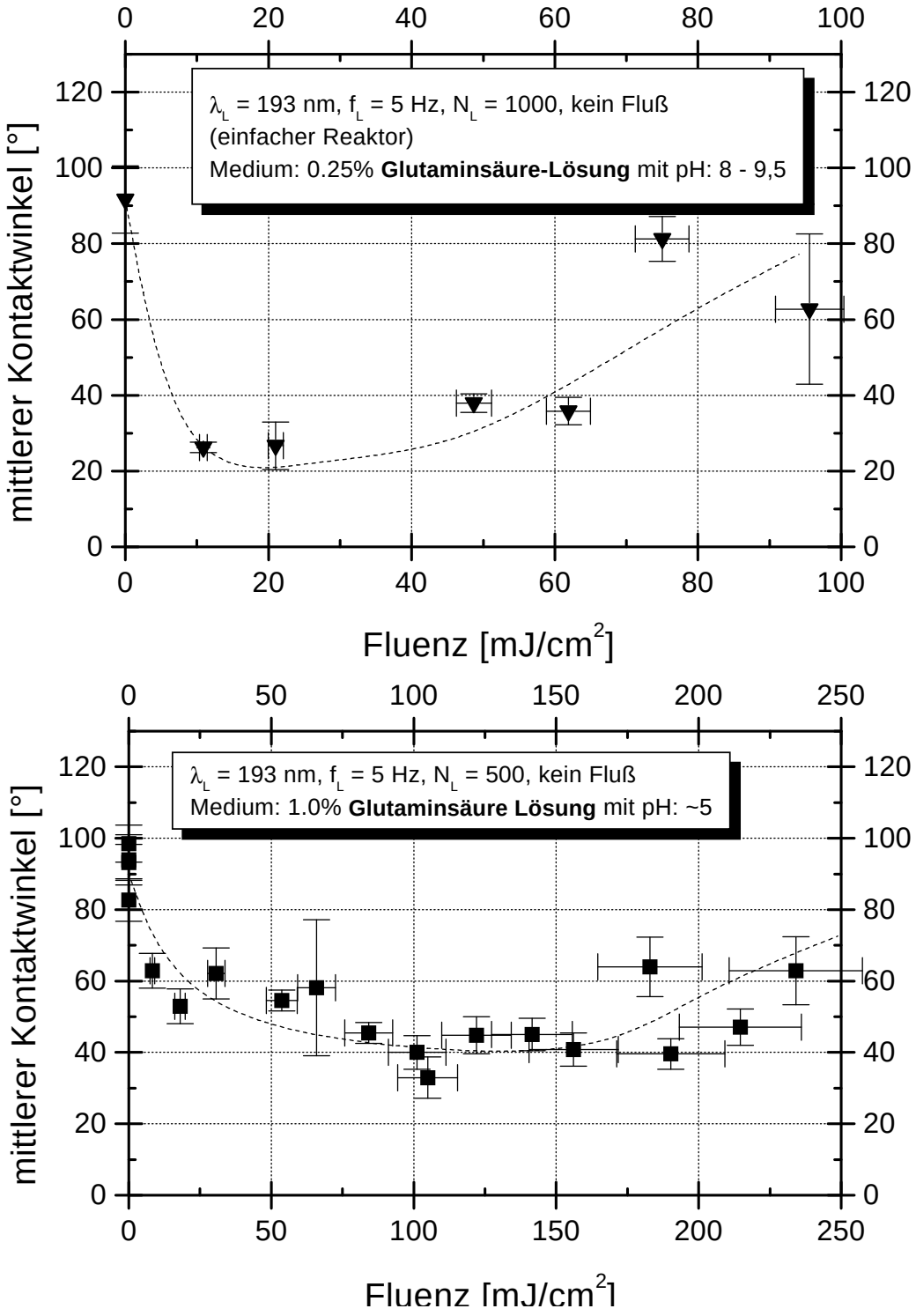


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der verwendeten Laser-Fluenz bei Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösung mit $\lambda_L = 193\,nm$ und $\lambda_L = 248\,nm$. *Der Fehlerbalken in x-Richung zeigt die Puls-zu-Puls-Schwankung der Laserenergie.*

5.4.3 Wasser

- (Abb. 5.10 S. 81): *Auch bei Bestrahlung in Leitungswasser gibt es einen advancing und receding Kontaktwinkel, deren Werte sich unterscheiden.* In Abb. 5.10 beträgt die Kontaktwinkel-Hysterese 25-45°, wobei diese ebenfalls mit der Pulszahl zunimmt.

- *Wellenlängenabhängigkeit für Wasser*

193 & 248 nm

Die stärkste Modifikation wurde dabei mit dem einfachen Aufbau der Vorversuche erzielt, dabei war die Bestrahlung mit 193 nm eindeutig besser als jene mit 248 nm.
Dieser Unterschied konnte bei Verwendung eines simplen Aufbaues am Durchflußreaktor nicht beobachtet werden. Hierbei wurde die Folie normal in den Durchflußreaktor eingespannt, dann wurden einige Tropfen des Mediums auf die Folie gegeben. Es wurde ein Quarz-Objektträger daraufgelegt und durch Klammern befestigt. Mit dieser Anordnung wurden die Proben dann bestrahlt. Das flüssige Medium lief dabei nicht aus.
Bei Verwendung des Durchflußreaktor war bei der Bestrahlung mit 193 nm der Kontaktwinkel dann größer als bei der Bestrahlung mit 248 nm. Dies konnte bei der Verwendung eines Reaktorfensters aus Suprasil auf UV-Lichtabsorbierende Defekte im Fenster zurückgeführt werden. Bei Verwendung eines Magnesiumfluorid-Fensters können nur Vermutungen über die Ursachen angestellt werden:

1. Die angeregten Spezies können in das vergleichsweise große Reservoir links und rechts des Probetisches diffundieren, womit sich deren Konzentration auf der Folie verringert.

2. Durch die große Masse und die Tatsache, daß der Durchflußreaktor aus Metall besteht, wird die Wärme rasch abgeführt, was die Reaktionsgeschwindigkeit verringert.

- (Abb. 5.11 S. 82): *Für Leitungswasser gibt es keine Abhängigkeit vom Fluß durch den Durchfluß-Reaktor.*

- (Abb. 5.12 S. 83): *Für Leitungswasser gibt es keine Abhängigkeit von der Frequenz (1-40 Hz) der Laserpulse.*

* * *

- (Abb. 5.14 S. 85): *Bei Bestrahlung mit 193 nm in einem Gemisch aus hoch reinem Wasser und Ethanol ergeben sich immer größere Werte des Kontaktwinkels als unter deionisiertem oder hoch reinem Wasser.*

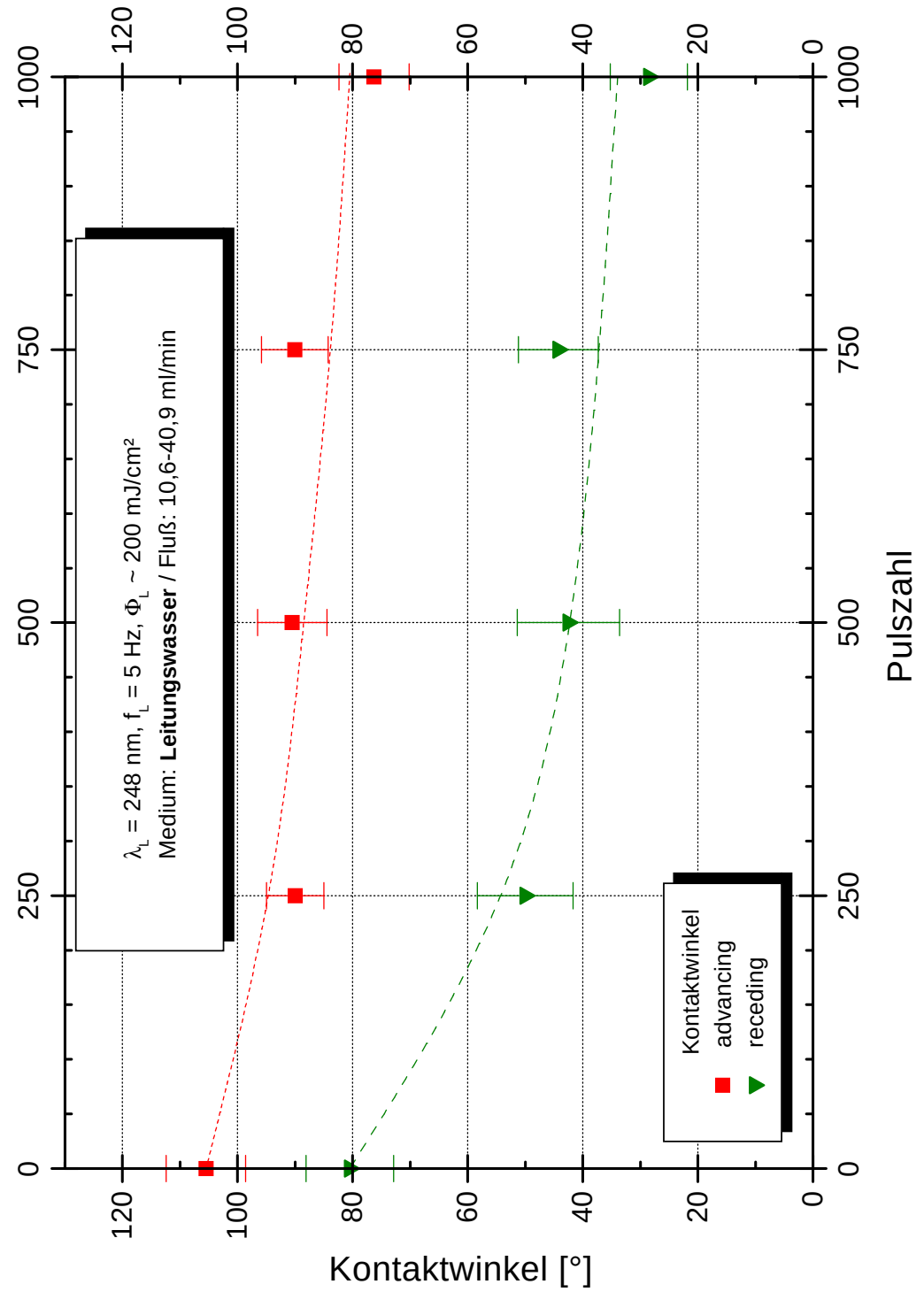


Abbildung 5.10: Abhängigkeit des advancing und receding Kontaktwinkels von der Pulszahl bei Bestrahlung in Leitungswasser mit $\lambda_L = 248\,nm$.

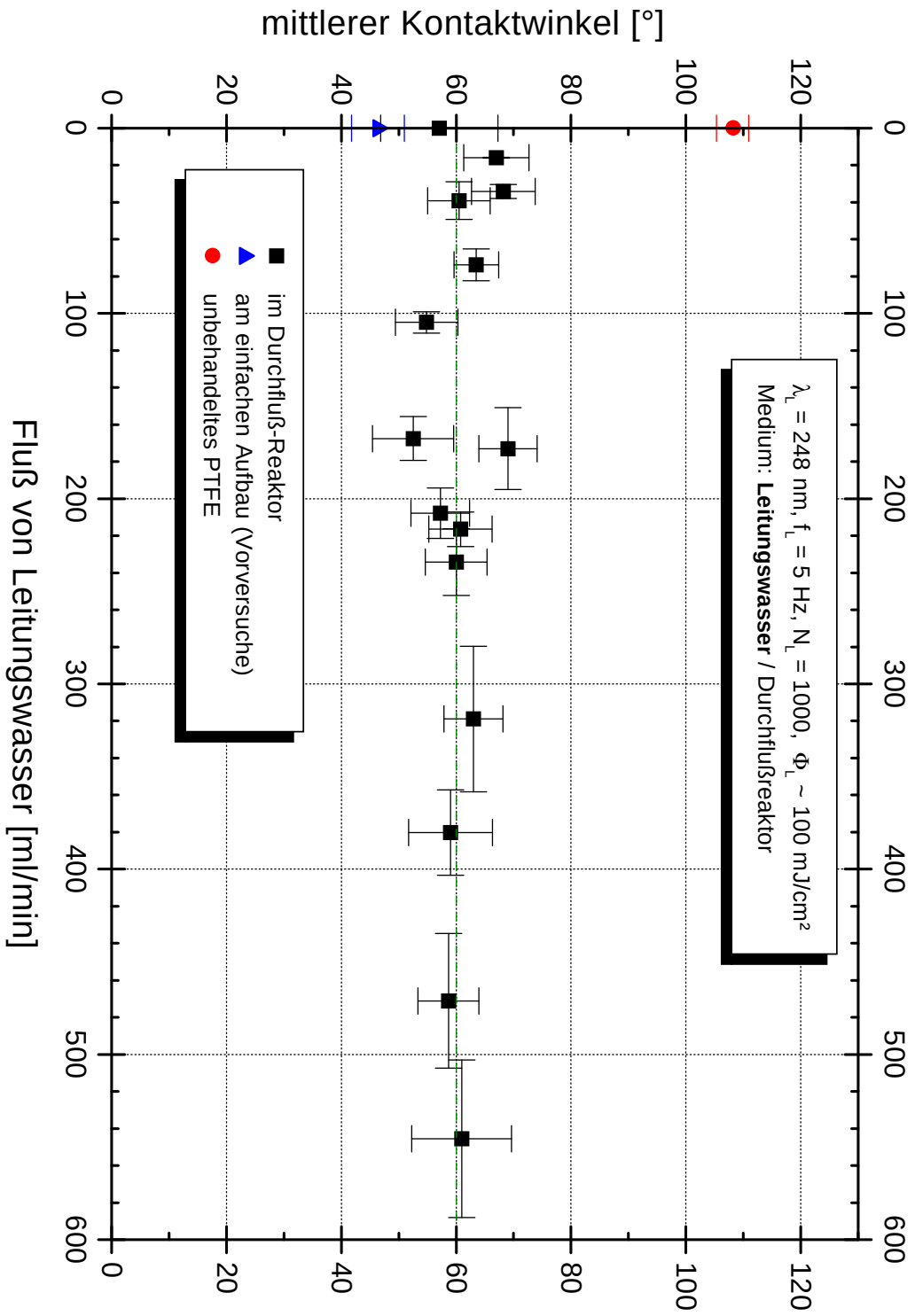


Abbildung 5.11: Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels vom Fluß im Durchflußreakor im Medium Leitungswasser. *Die Fehlerbalken in x-Richtung sind die Standardabweichungen, die sich bei der Berechnung des mittleren Flußes aus mehreren Messungen ergaben.*

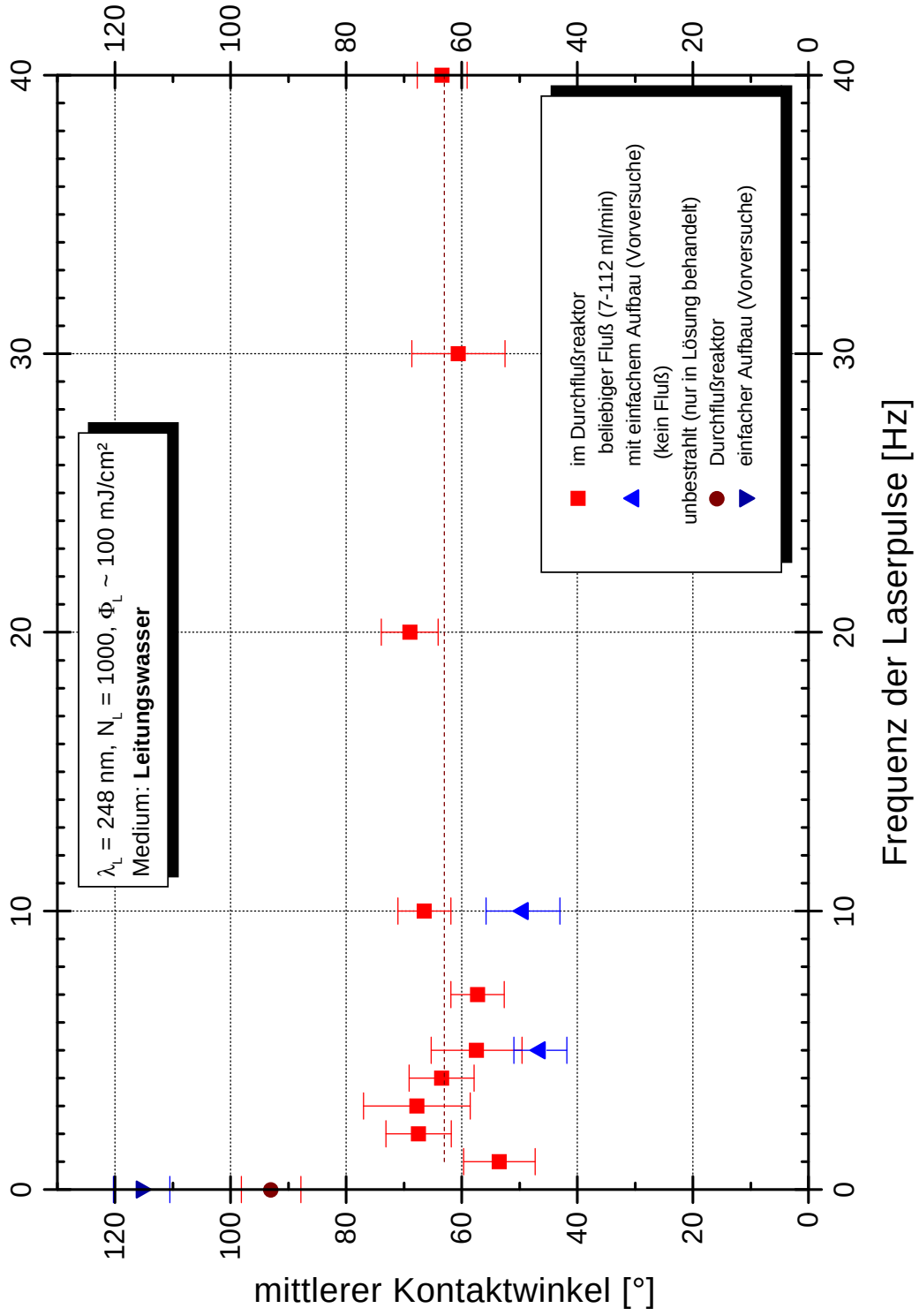


Abbildung 5.12: Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Frequenz der Laserpulse im Medium Leitungswasser

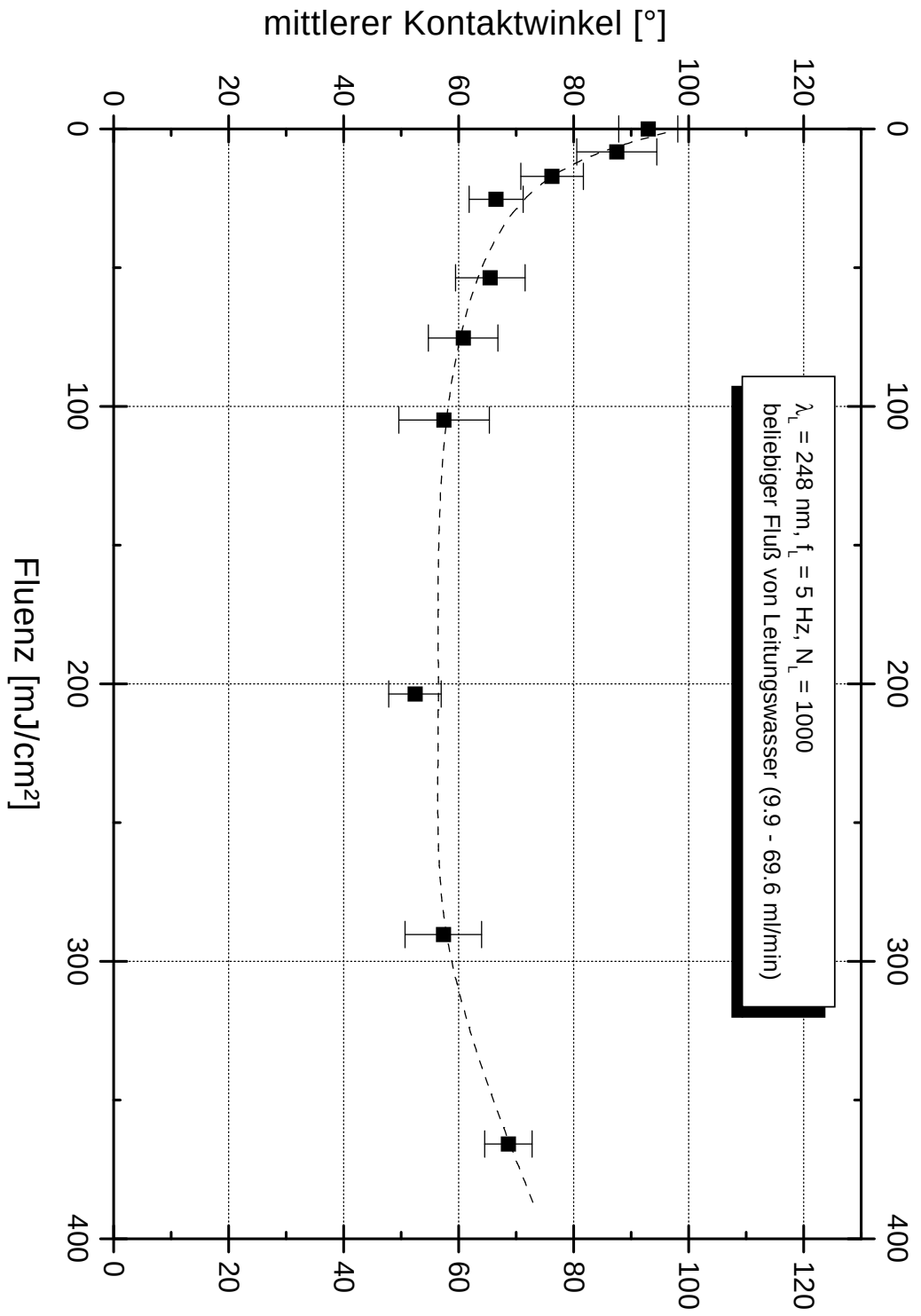


Abbildung 5.13: Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Laserfluenz im Medium Leitungswasser

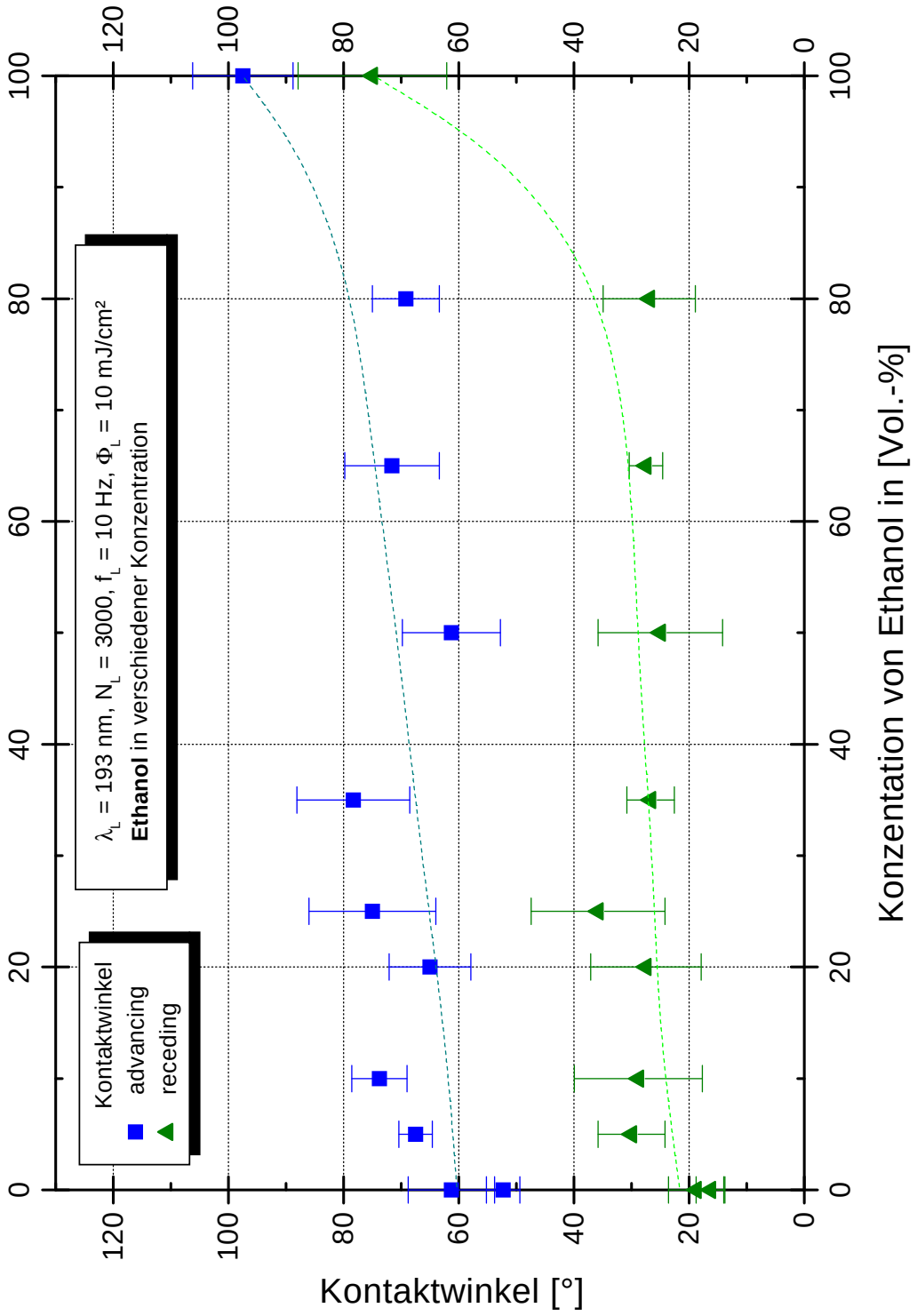


Abbildung 5.14: Abhängigkeit des advancing und receding Kontaktwinkels von der Zusammensetzung eines Ethanol-Wasser-Gemisches *durchgeführt mit dem einfachen Aufbau der Vorversuche*

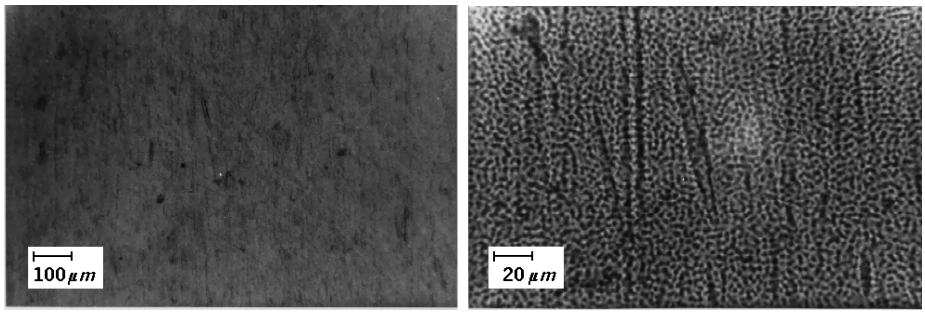
5.5 Fotos

Zur Untersuchung der Veränderung der Morphologie der PTFE-Folien-Oberfläche durch Bestrahlung wurden Bilder mit dem Lichtmikroskop und dem SEM aufgenommen. Rauhigkeit ist ein wichtiger Faktor bei der Kontaktwinkel-Hysterese. (Vergl. Kap. 5.1.3.1 S. 69ff.)

5.5.1 Lichtmikroskop

In den folgenden sechs Fotos werden jeweils die Vorderseite (a) die im Medium bestrahlt wurde und die unbestrahlte Rückseite (b) von drei unterschiedlich behandelten PTFE-Folien gezeigt.

- Unbehandeltes PTFE (Abb. 5.15):



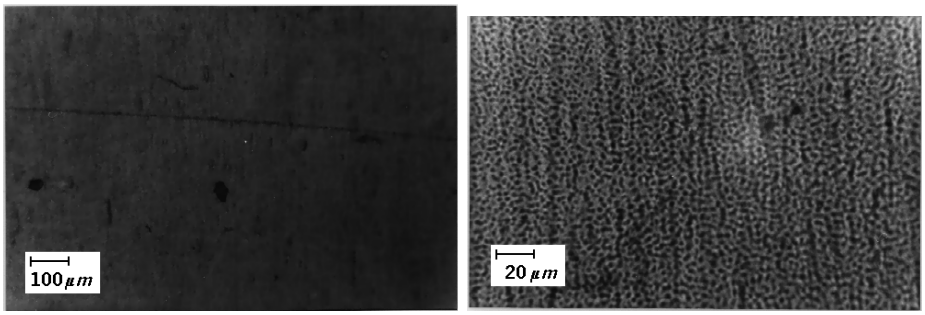
(a) Vorderseite (b) Rückseite

Abbildung 5.15: unbehandeltes PTFE

Kontaktwinkel: $\theta_{adv} = 123° \pm 5°$ *und* $\theta_{rec} = 94° \pm 3°$

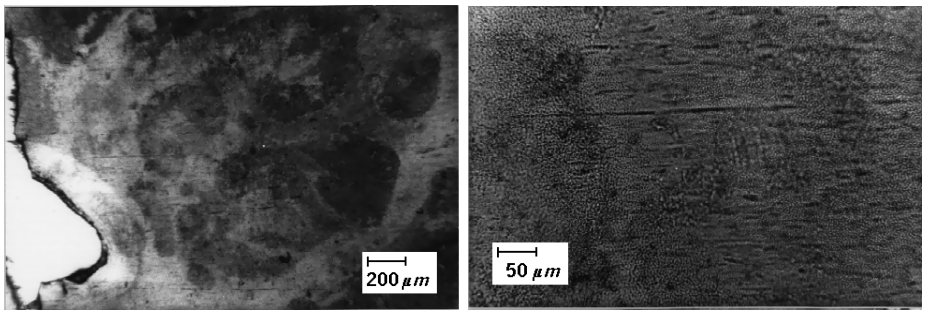
- Stark modifizierte Probe (kleiner Kontaktwinkel): Hierbei (Abb. 5.16) lassen sich keine Änderungen gegenüber vorher (Abb. 5.15) feststellen.

- Die Folie aus Abb. 5.17 ist eine Probe, die bei hoher Fluenz bestrahlt wurde, und daher an den bestrahlten Stellen bräunlich gefärbt ist. Diese kann man am Foto (Abbildung 5.17(a)) als dunkle Flecken erkennen.



(a) Vorderseite (behandelt) (b) Rückseite

Abbildung 5.16: stark modifizierte Probe
$U_L = 20\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 5\,Hz$, $N_L = 3000$, $\Phi_L = 21\,mJ \cdot cm^{-2}$
Medium: 0,25%-ige Glutaminsäure-Lösung mit pH-Wert: 9,5
Kontaktwinkel: $\theta_{adv} = 56° \pm 7°$ *und* $\theta_{rec} = 3° \pm 4°$. *Der dunklere Bereich rechts unten in Abb. 5.16(a) ist durch das Einscannen des Fotos entstanden.*



(a) Vorderseite (behandelt); am Rande des weißen Fleckes ist die Probe bei anderen Untersuchungen gerissen.

(b) Rückseite

Abbildung 5.17: Oberfläche einer bräunlich gefärbten Probe
$U_L = 20\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 5\,Hz$, $N_L = 3000$, $\Phi_L = 43,2\,mJ \cdot cm^{-2}$
Medium: 0,25%-ige Glutaminsäure-Lösung mit pH-Wert: 7,5
Kontaktwinkel: $\theta_{adv} = 83° \pm 18°$ *bzw.* $\theta_{rec} = 31° \pm 15°$

5.5.2 SEM

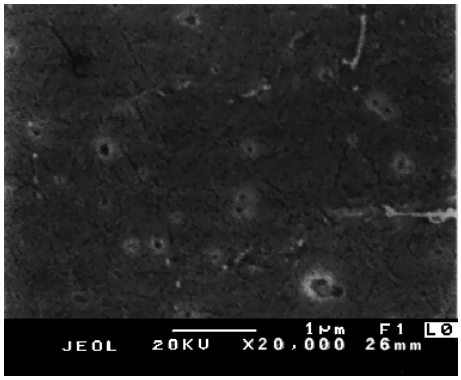
Um das Aufladen der elektrisch nicht-leitenden PTFE-Folie zu verhindern, wurde sie für die SEM[3]-Untersuchungen vorher mit einer ca. 10 nm dicken Goldschicht besputtert. (Trotz dieser Metallschicht wurden nach längerer Einwirkung des Elektronenstrahles an einer Stelle Löcher in die Folie gebrannt.)

Abbildung 5.18(a) und 5.18(b) zeigen unbehandeltes PTFE. In Abbildung 5.18(b) kann man Streifen erkennen. - Sie wurden immer wieder auch auf bestrahlten PTFE-Proben gesehen. Sie entstehen vermutlich durch den Herstellungsprozeß der Folie.

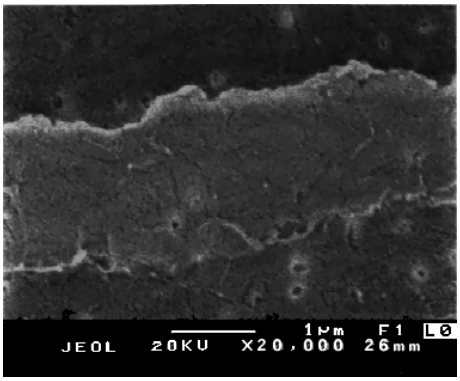
Abbildung 5.18(c) zeigt eine stark modifizierte Probe. Partikel und kleine dunkle Löcher (Durchmesser: ca 0,3 μm) sind darauf zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied zu den Abbildungen 5.18(a) und 5.18(b) von vorher.

Abbildung 5.18(d) schließlich zeigt die Oberfläche einer braun verfärbten Probe. Hier sind eine große Menge an Partikeln von unregelmäßiger Form aber keine Löcher (wie in Abbildung 5.18(c)) zu erkennen.

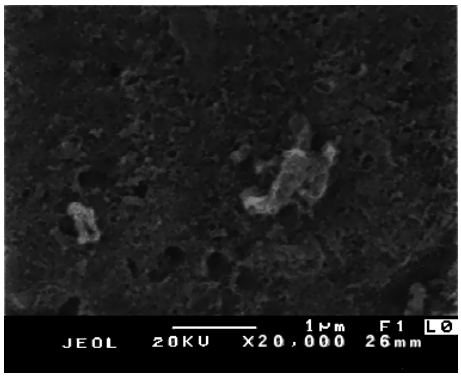
[3]Als SEM wurde ein Elektronenmikroskop der Firma JEOUL Type JSM-6400 verwendet.



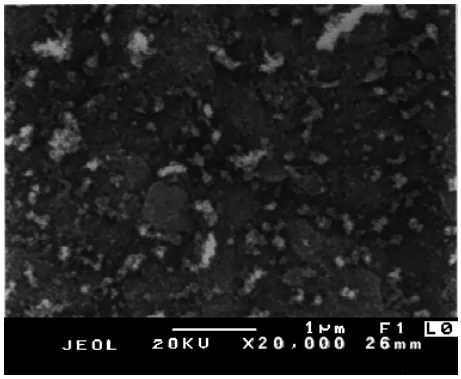
(a) unbehandet



(b) unbehandelt - Streifen



(c) in Glutaminsäure bestrahlt (Probe 300796-01)



(d) nach Bestrahlung in Glutaminsäure entstandene braune Flecken (Probe Nr. 53)

Abbildung 5.18: SEM-Aufnahmen von verschieden behandeltem PTFE, *wobei die bestrahlte Vorderseite zu sehen ist.*
(a) unbehandelt
(b) Streifen auf der unbehandelten Probe
(c) Bestrahlte Probe:
$U_L = 20\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 10\,Hz$, $N_L = 5000$, $\Phi_L = 12,8\,mJ \cdot cm^{-2}$
Medium: 0,75%-ige Glutaminsäure mit pH-Wert: 8,5
Kontaktwinkel: $\theta_{adv} = 50° \pm 10°$ *und* $\theta_{rec} = 3° \pm 4°$
(d) Bei der Bestrahlung in Glutaminsäure entstanden auf der Probe braune Flecken.
$U_L = 20\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 10\,Hz$, $N_L = 3000$, $\Phi_L = 54,66\,mJ \cdot cm^{-2}$
Medium: 0,25%-ige Glutaminsäure mit pH-Wert: 7,5
Kontaktwinkel: $\theta_{adv} = 128° \pm 24°$ *und* $\theta_{rec} = 98° \pm 19°$

Kapitel 6

Optische Spektroskopie

Ein Teil der besonders stark modifizierten Proben wurde mit Hilfe verschiedener Licht-spektroskopischer Methoden untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, zu überprüfen, ob die Verringerung des Kontaktwinkels, die wahrscheinlich auf das Ersetzen von Fluoratomen durch andere Gruppen bewirkt wird, mit Änderungen in den Spektren korreliert.

Schwingungsspektroskopie

Wichtige Methoden zur Charakterisierung von Polymeren sind die IR- und die Raman-Spektroskopie. Durch IR-Strahlung bzw. sichtbares Licht werden Schwingungen in chemischen Gruppen angeregt. Jede chemische Gruppe hat ein für sie typisches IR- bzw. Raman-Spektrum, das sich je nach der chemischen Umgebung in der sie sich befindet, auch etwas verschoben sein kann [Young, S. 22ff.], [Klöpffer, S. 75ff.]. Abb. 6.1 (S. 92) zeigt das IR- und Raman-Spektrum von PTFE.

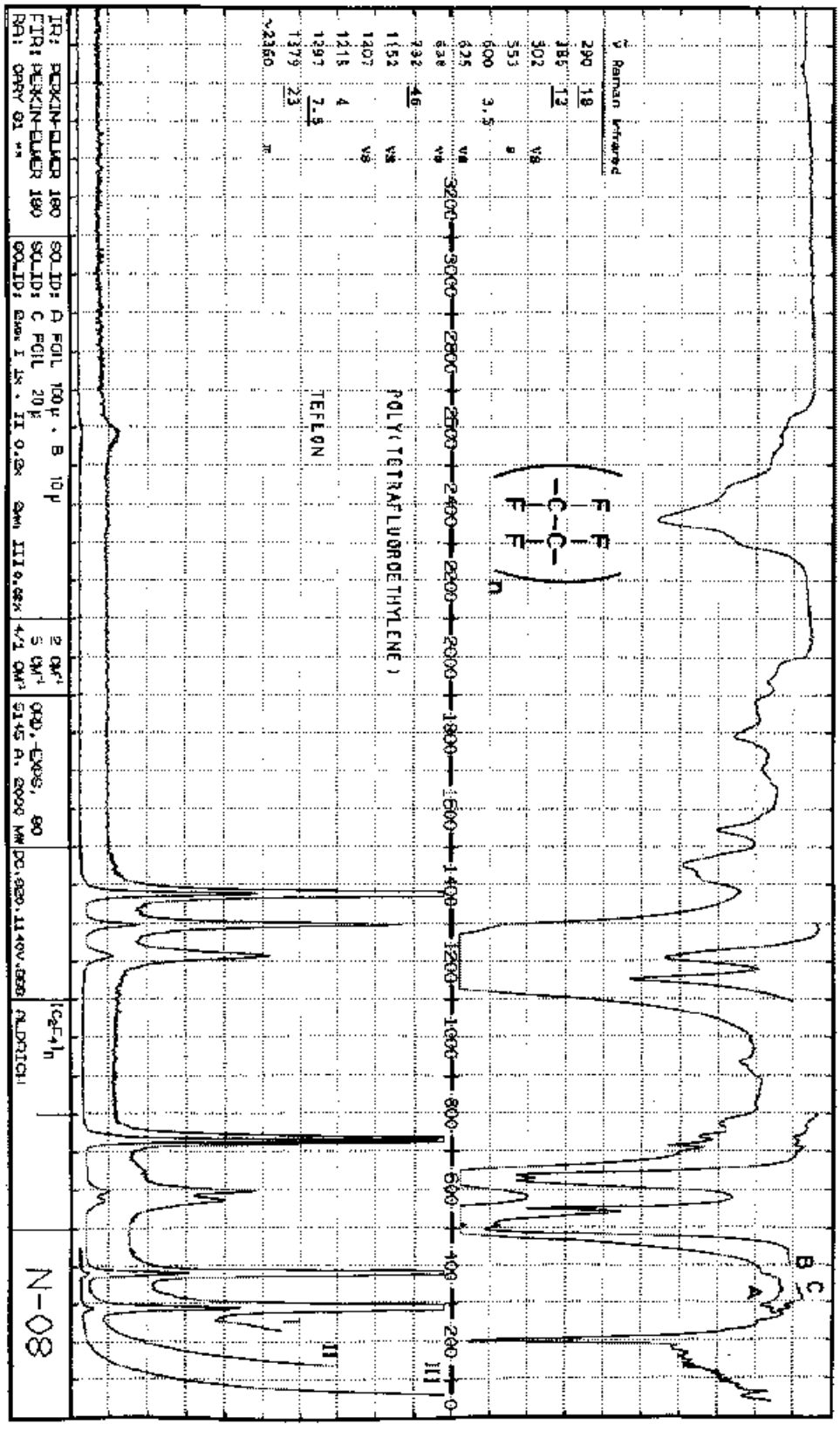


Abbildung 6.1: Infrarot- und Raman-Spektrum von PTFE. *Quelle: [Atlas, N-08]*

6.1 Raman-Spektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie entsprechen Schwingungsübergänge in der Probe der Energiedifferenz zwischen eingestrahltem Laserlicht und Streulicht. Für Raman- und IR-Spektroskopie gelten verschiedene Auswahlregeln, deswegen sind manche Schwingungen nur im Raman- oder nur im IR-Spektrum zu sehen (Vergl. Abb. 6.1 S. 92).

In diesen Experimenten wurde für die Raman-Spektroskopie ein Ar^+-Laser ($\lambda_L = 514,5\,nm$) verwendet.

Mit dem in Abb. 6.2 (S. 93) gezeigten Aufbau wurden die Raman-Spektren von Abb. 6.3 (S. 94) aufgenommen. Die punktierte Linie zeigt dabei die unbestrahlte PTFE-Folie und die durchgezogene Linie eine stark modifizierte Probe.

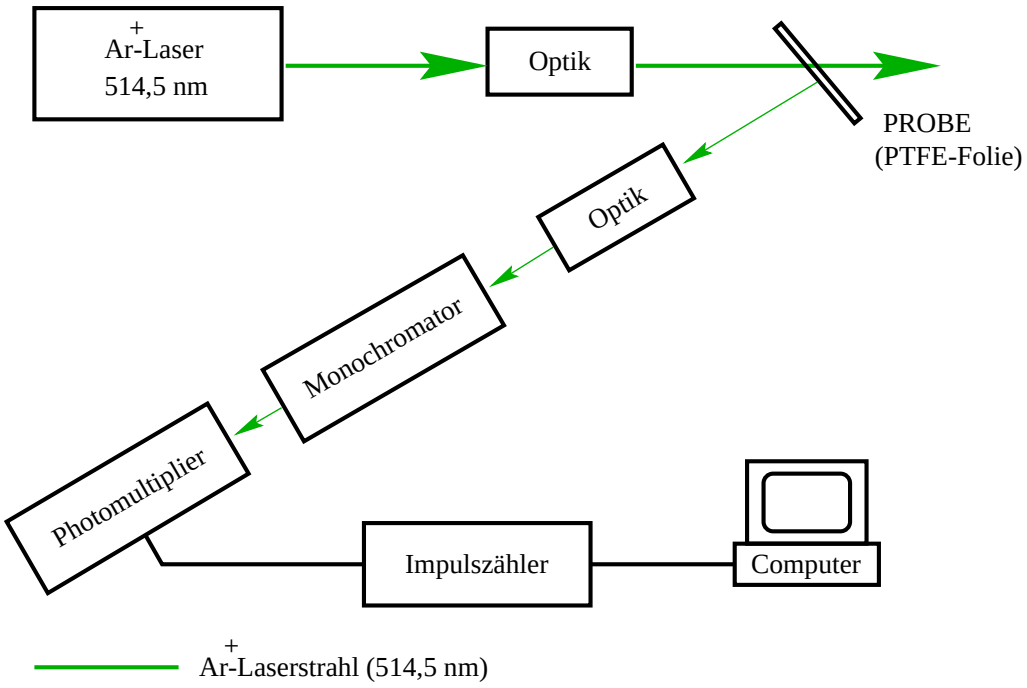


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für Raman-Spektroskopie

Parameter der Raman-Spektrokopie: Ar^+-Laser; $\lambda_L = 514,5\,nm$; $P_L = 3\,W$; Spaltbreiten: 0,6; 0,3; 0,6 mm; $2\,cm^{-1}/sec$; Schrittweite: $1\,cm^{-1}$

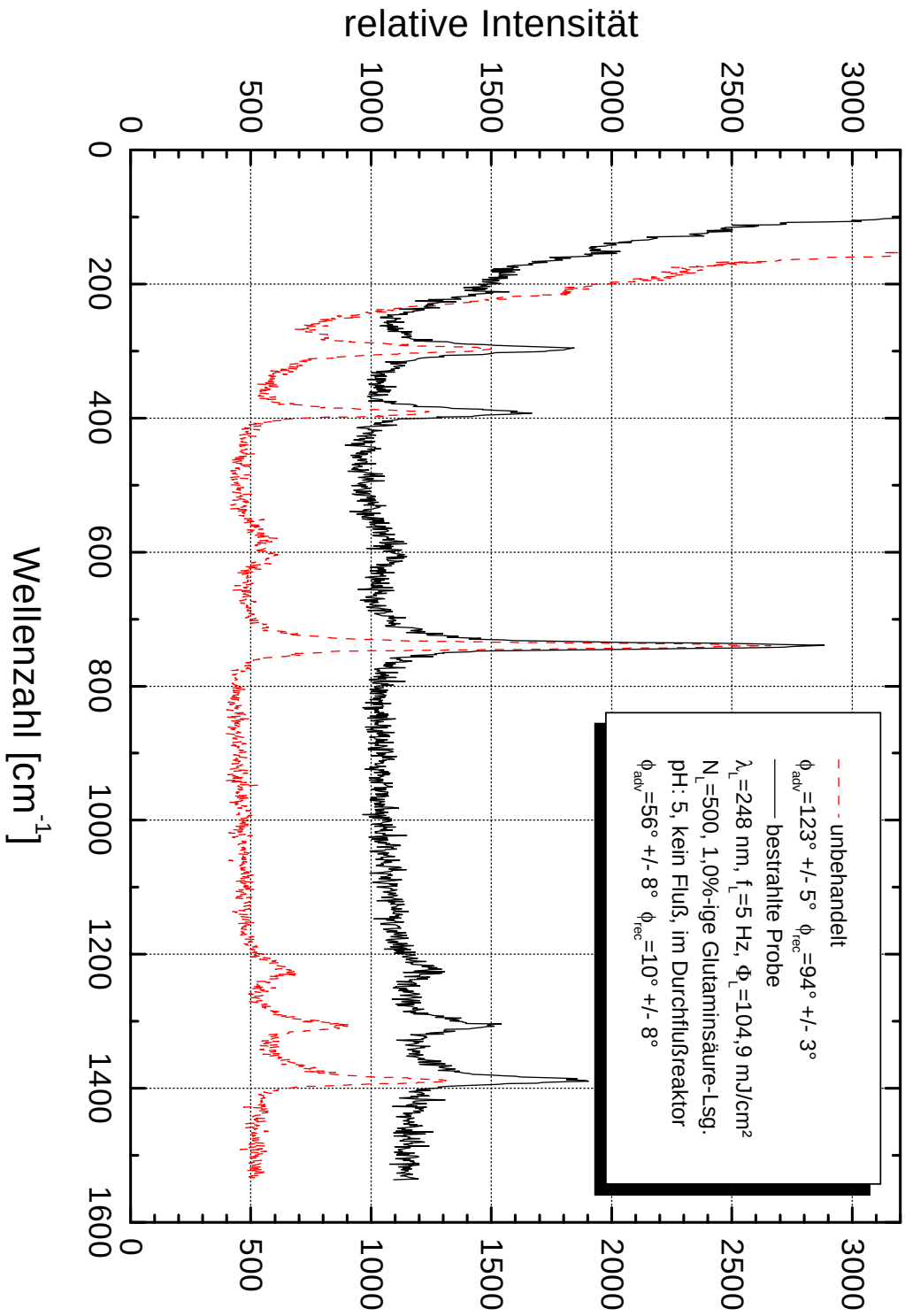


Abbildung 6.3: Ramanspektrum von bestrahlter und unbestrahlter PTFE-Folie
Medium: 1,0%-ige Glutaminsäure-Lösung

Lage $[cm^{-1}]$	Stärke	Zuordnung	Symmetrie
2580	W	?	?
1382	VS	$v_s(CF_2)$	A_1
1380	VS	$v_s(CF_2)$	E_2
1297	S	$v_{as}(CF_2)$	A_2
1218	M	$v_{as}(CF_2)$	E_2
1213	M	$v_s(CF_2)$	E_1
1154	?	$v_s(CF_2)$	E_1
1154	?	$v(C-C)$	E_1
746	VS	$v(C-C)$	A_1
735	VS	$v(C-C)$	E_2
676	?	$\rho(CF_2)$	E_2
642	?	$\rho(CF_2)$	A_2
600	M	?	?
555	?	$\rho(CF_2)$	E_1
524	?	$\omega(CF_2)$	E_2
516	?	$\omega(CF_2)$	E_1
502	?	$\omega(CF_2)$	A_2
395	?	$\delta(CF_2)$	A_1
383	VS	$\delta(CF_2)$	E_2
312	?	$\delta(CF_2)$	E_1
294	VS	$t(CF_2)$	A_1
294	VS	$t(CF_2)$	E_2
206	W	$t(CF_2)$	E_1

Tabelle 6.1: Zuordung, Bedeutung und Lage der wichtigsten PTFE-Raman-Peaks *nach [Atlas, N-08], [Raman1]. Erklärung der Symbole in Tab. 6.2 (S. 96.)*

Der augenfälligste Unterschied ist dabei, daß der Hintergrund der unbehandelten Probe nur ca. 500 Counts und bei der bestrahlten Probe 1000 Counts beträgt (Vergl. Tab. 6.4 auf S. 103). Dieser Hintergrund tritt bei allen Ramanspektren in mehr oder weniger großer Stärke auf und ist den Peaks des Ramanspektrums überlagert.
In Tab. 6.4 (S. 103) sind die Ergebnisse der Ramanspektroskopie von Proben mit optimalem (niedrigst möglichem) Kontaktwinkel zu sehen. Sie wurden sowohl bei 193 als auch bei 248 nm, so wie den Medien Glutaminsäure, hoch reinem Wasser und Leitungswasser bestrahlt.

All diese Spektren sind in den Abb. 6.4 (S. 97) bis 6.9 (S. 102) auf den folgenden Seiten zu sehen. Es ist dabei immer das gesamte Spektrum zu

sehen, das in zwei Teilen aufgenommen wurde, weshalb manche Spektren in der Mitte (bei ca. 1550 cm^{-1}) Sprünge aufweisen können (z.B. Abb. 6.6 S. 99). Im Insert ist jeweils der Bereich zu sehen, der die Peaks enthält. (Für die Zuordnung der PTFE-Peaks vergl. Tab. 6.1 S. 95.)

$v_s(CF_2)$	CF_2 symmetric stretch
$v_{as}(CF_2)$	CF_2 asymmetric stretch
$\rho(CF_2)$	CF_2 rock
$\omega(CF_2)$	CF_2 wag
$\delta(CF_2)$	CF_2 bend
$t(CF_2)$	CF_2 strech
$v(C-C)$	$C-C$ strech

Tabelle 6.2: Erklärung der Abkürzungen aus Tab. 6.1 S. 95. *(laut [Raman1]) Eine Erklärung dieser Bezeichnungen ist in [HandSpekt, S. 65ff.] zu finden.*

Die nun folgenden Ramanspektren wurden unter für die jeweilige Wellenlänge und das jeweilige Medium optimalen Bedingungen aufgenommen, was zu den in den Abbildungen angegebenen Parametern führte.

Ein anderes Problem war die Wahl des pH-Wertes der Glutaminsäure-Lösungen. Glutaminsäure ist eine Verbindung mit drei Neutralisationspunkten, was es schwierig macht, den gewünschten pH-Wert einzustellen, vor allem wenn der pH-Wert der zur Einstellung des pH-Wertes verwendeten Natronlauge nicht jedesmal der gleiche ist.

Gruppe	Bemerkung	Lage $[cm^{-1}]$	Anregung
$-\overline{N}H_2$		3400 - 3300	bounded asym. NH_2-str.
$-OH$	aliphatisch	3380 - 3340	bounded OH-str.
$-\overline{N}H_2$		3355 - 3325	bounded asym. NH_2-str.
		3300 - 3250	bounded sym. NH_2-str.
		3190 - 3145	bounded sym. NH_2-str.
n-Alkane		2929 - 2912	asym. CH_2-str.
		2861 - 2849	sym. NH_2-str.
$R-CF=CF-R$		1712 - 1694	$C=C$-str.
$-\overline{N}H_2$	im Festkörper	1686 - 1636	Amid I band
	schwach	1650 - 1590	NH_2-Scissors
$CF-OH$	sekundärer Alkohol	825 - 820	C_3O sym. skeletal str.

Tabelle 6.3: Raman-Peaks von chemischen Gruppen, die durch Photomodifikation erwarten werden. *Quelle: [HandSpekt, S. 119ff.]. Abkürzungen: str. stretch*

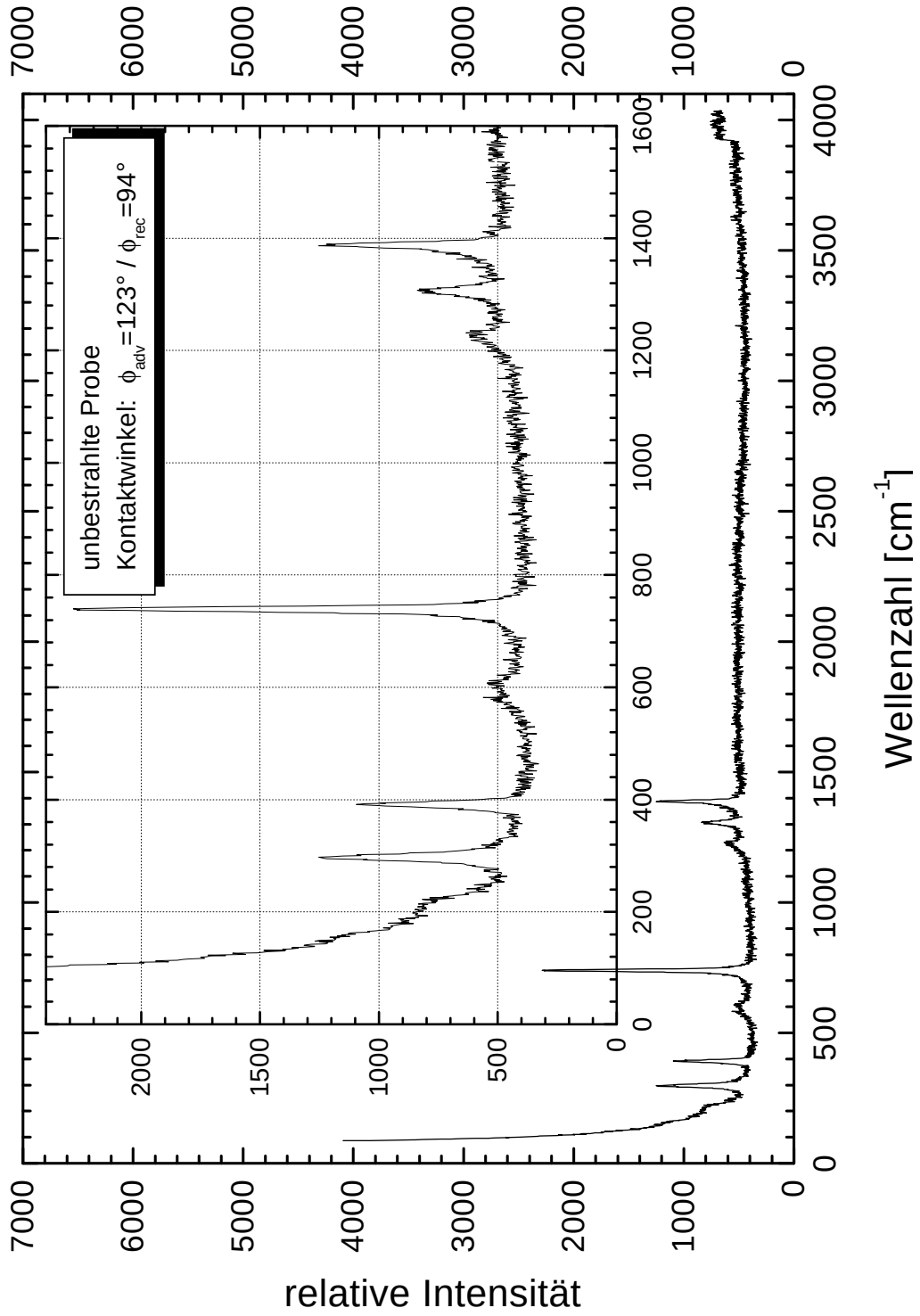


Abbildung 6.4: Ramanspektrum einer unbehandelten PTFE-Folie

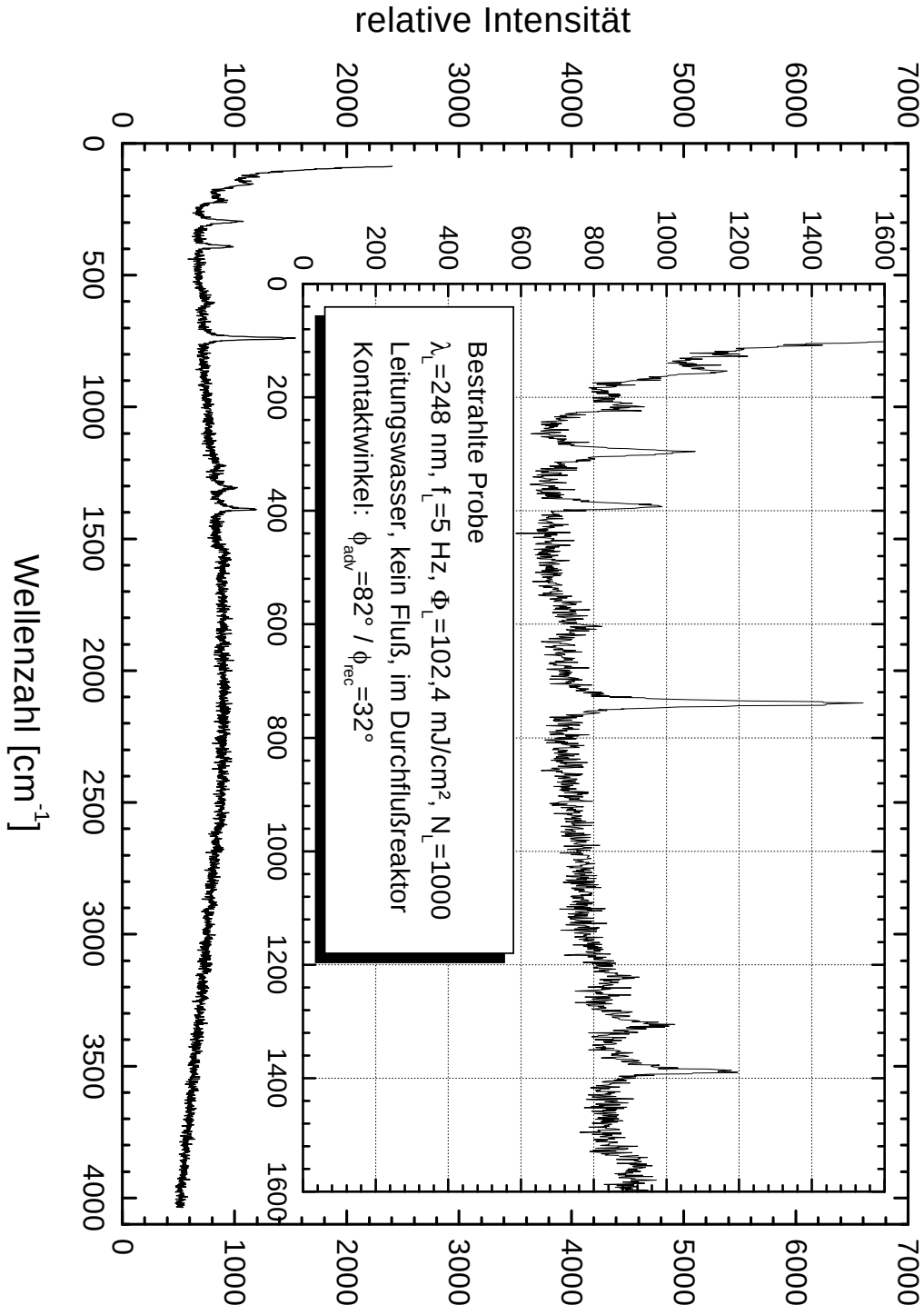


Abbildung 6.5: Ramanspektrum einer in Leitungswasser bestrahlten PTFE-Folie

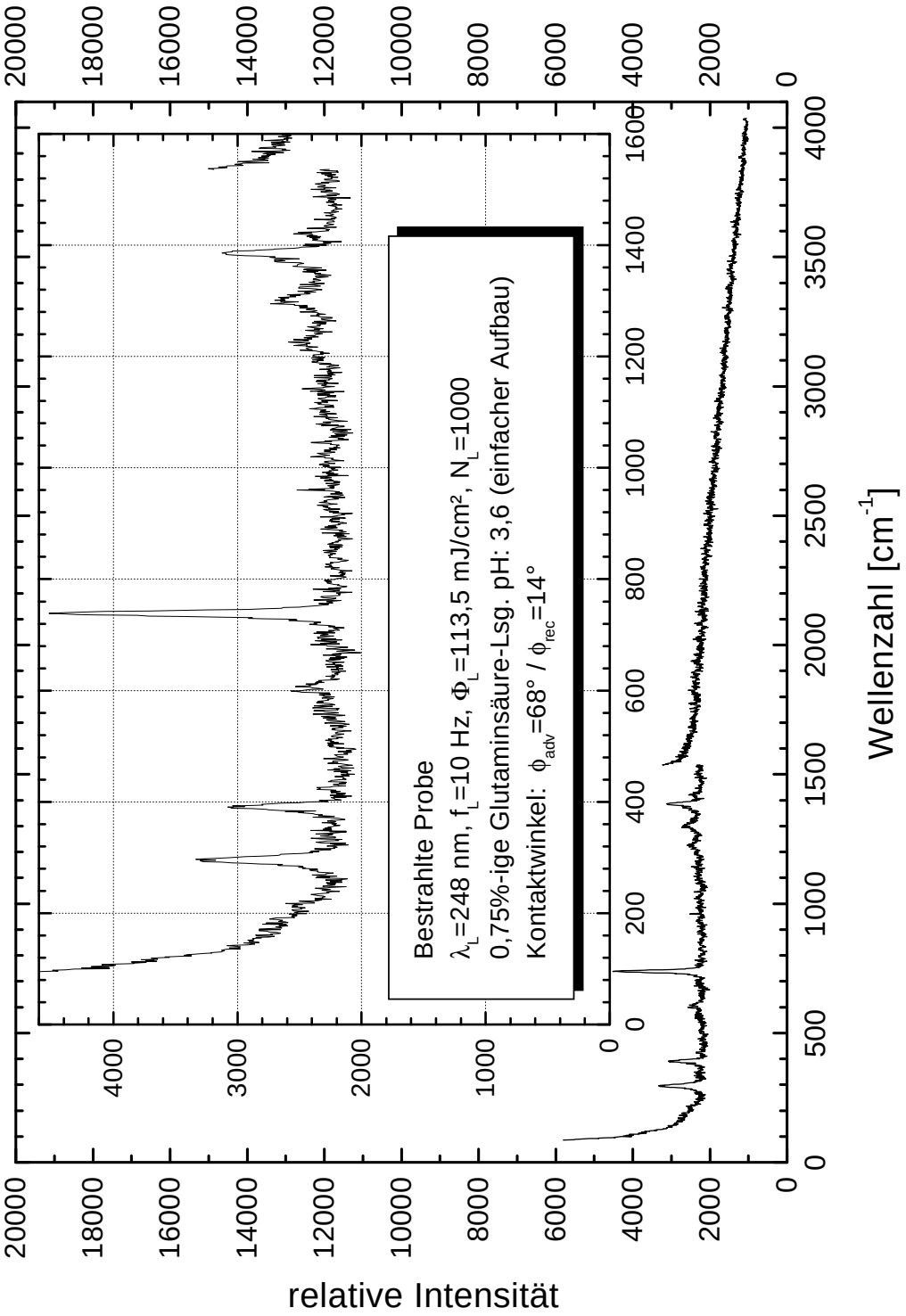


Abbildung 6.6: Ramanspektrum einer in 0,75%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie

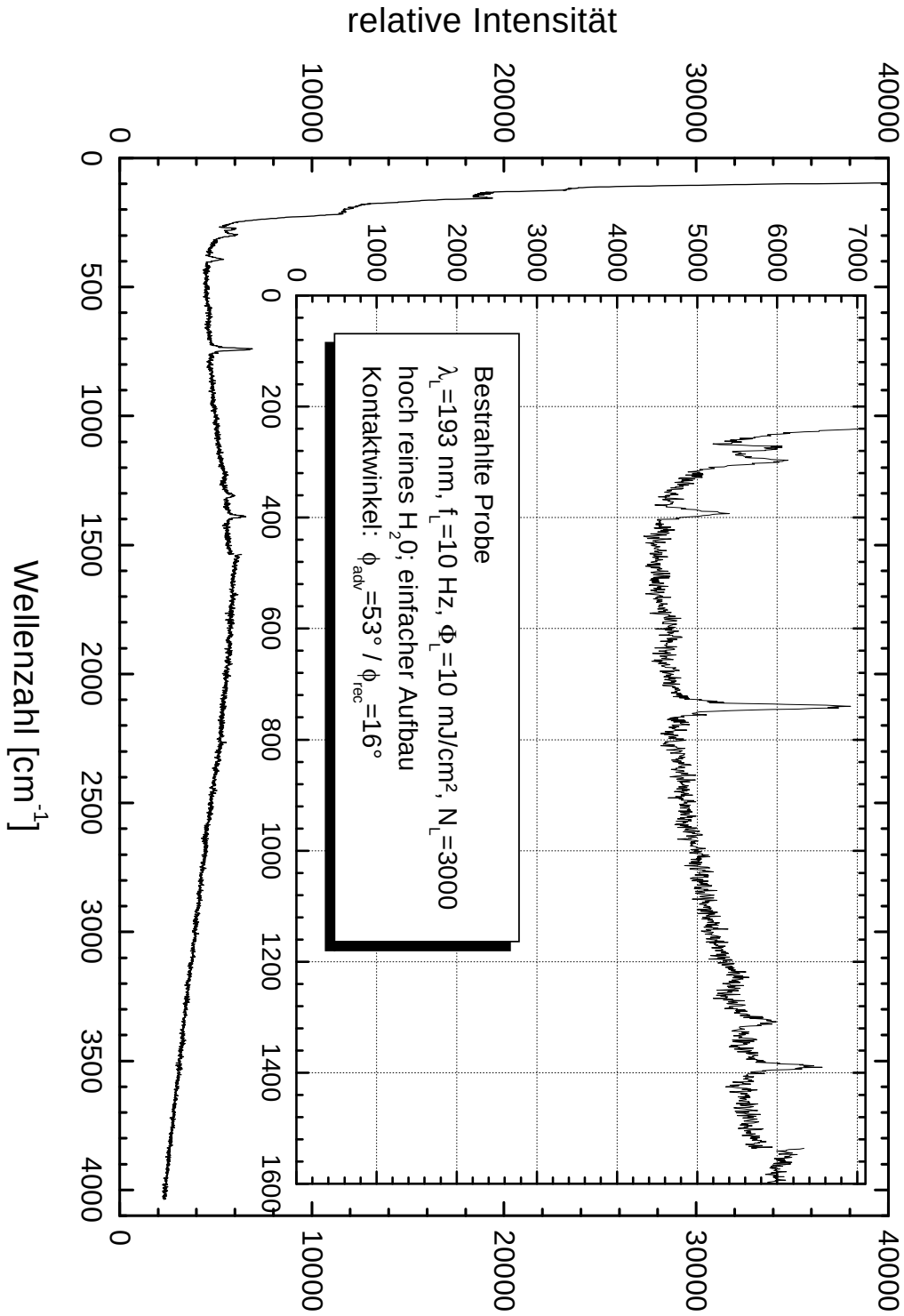


Abbildung 6.7: Ramanspektrum einer in hoch reinem Wasser bestrahlten PTFE-Folie

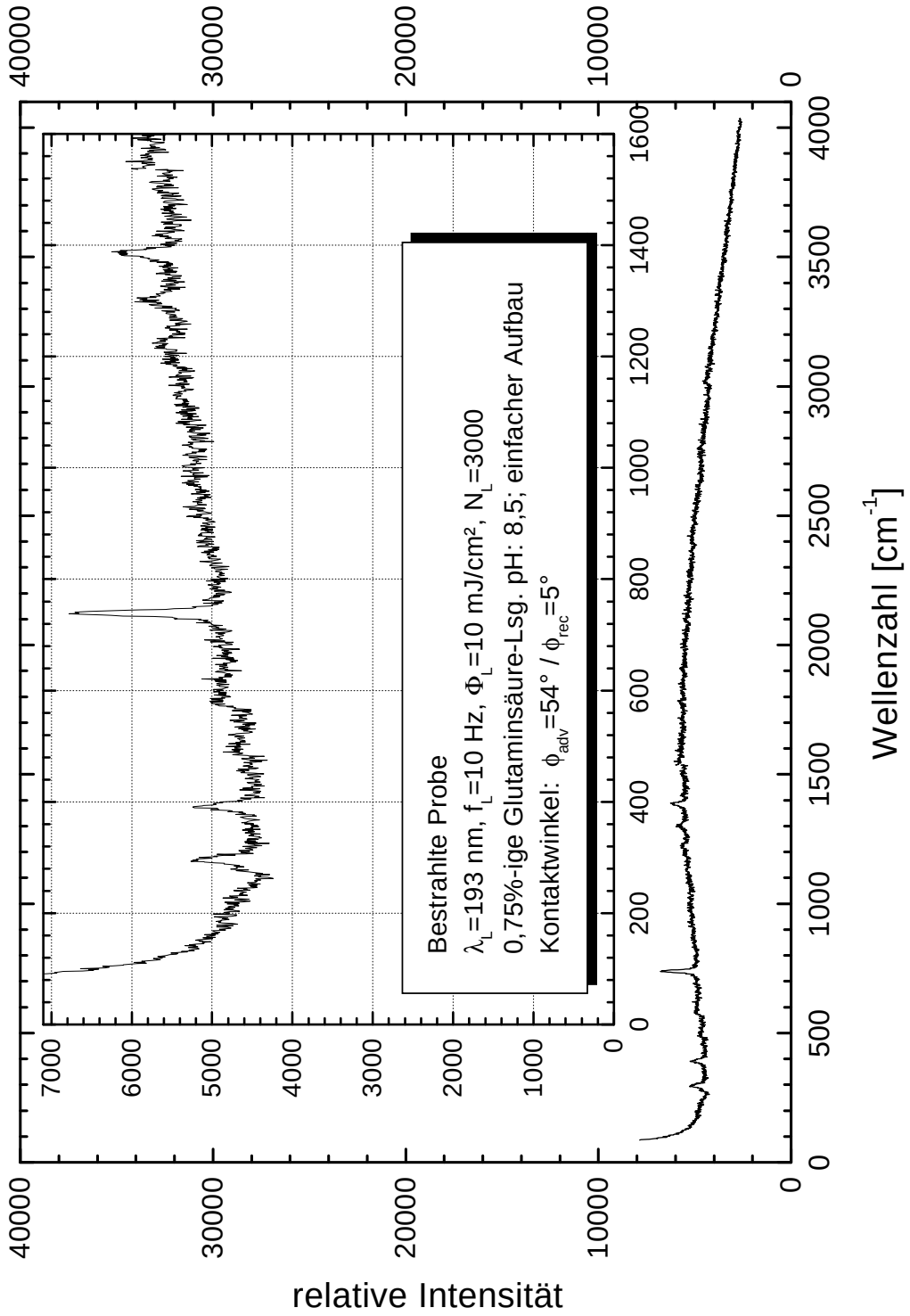


Abbildung 6.8: Ramanspektrum einer in 0,75%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie

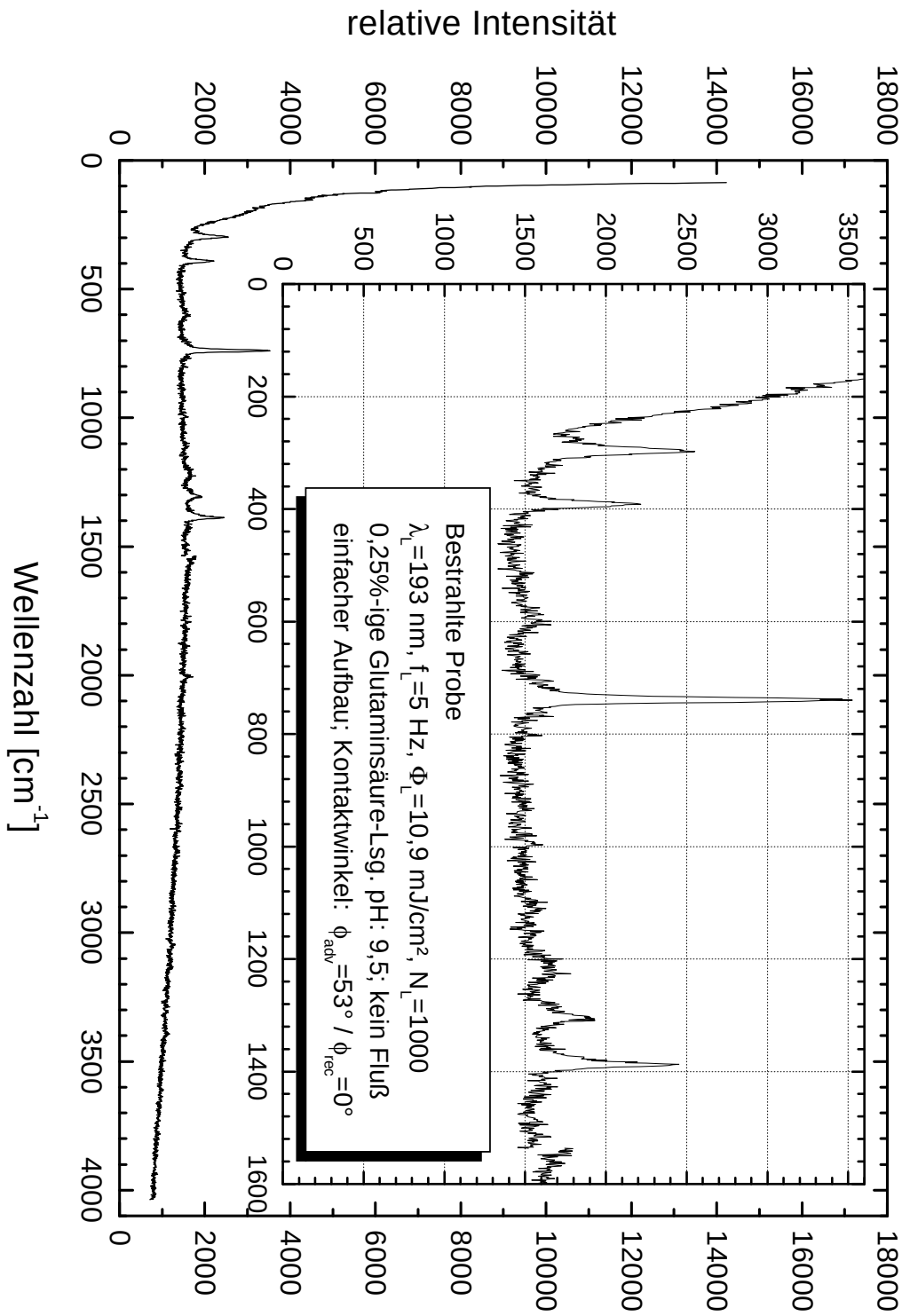


Abbildung 6.9: Ramanspektrum einer in 0,25%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie

Medium	θ_m	Hintergrund bei 1000 cm^{-1}		C-C-Peak 740 cm^{-1}		C-F-Peak 1390 cm^{-1}		λ_L	Φ_L	N_L	Quelle	
		Counts	Ratio	Counts	Ratio	Counts	Ratio	[nm]	$[mJ/cm^2]$	-	Abb.	S.
-	108°	446	0,20	2199	1,00	805	0,37	-	-	0	6.3	94
-	108°	404	0,21	1891	1,00	786	0,42	-	-	0	6.4	97
Leitungs-H_2O	57°	753	0,92	819	1,00	378	0,46	248	102	1000	6.5	98
0,75% Glu. pH: 3,6	41°	2240	0,97	2318	1,00	864	0,37	248	114	1000	6.6	99
hoch reines H_2O	34°	4970	2,26	2201	1,00	1023	0,46	193	10	3000	6.7	100
1% Glu. pH: 5	34°	1030	0,56	1852	1,00	800	0,43	248	105	500	6.3	94
0,75% Glu. pH:8,5	29°	5186	2,91	1780	1,00	786	0,44	193	10	3000	6.8	101
0,25% Glu. pH: 9,5	26°	1468	0,70	2087	1,00	924	0,44	193	11	1000	6.9	102

Tabelle 6.4: Fluoreszenzhintergrund und Hauptpeaks in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel *jeweils angegeben in Counts und im Verhältnis zum C-C-Peak bei* $740\,cm^{-1}$

Um zu ermitteln, ob F-Atome aus der Oberflächenschicht entfernt wurden, wurde die Höhe des $C-F$-Peaks (bei 1390 cm^{-1}) untersucht. Da aber die absolute Instensität des Streulichtsignales Schwankungen durch die spektroskopische Apparatur unterliegt, wird dieser Wert für Vergleichszwecke durch die Höhe des intensivsten $C-C$-Peaks (bei 740 cm^{-1}) dividiert. Durch die zu erwartenden Modifikationen im PTFE werden keine C-Atome entfernt noch hinzugefügt, womit sich dieser Peaks zur Normierung der Spektren eignet.

Das Verhältnis der Höhe der $C-F$-Peaks zu der der $C-C$-Peaks zeigt laut Tab. 6.4 (S. 103) keine signifikante Änderungen, was bedeutet, daß kaum F-Atome aus dem untersuchten PTFE-Volumen entfernt wurden. Allerdings ist der Anteil der Oberflächenatome am Gesamtramansignal sicher ziemlich gering. Es wurden auch keine neuen Peaks, die neue chemische Gruppen anzeigen, entdeckt (Tab. 6.3 S. 96).

6.1.1 Der Hintergrund

Die „Ratio“ des Hintergrundes (Verhältnis zur Höhe des C-C-Peaks) zeigt zwar keine Korrelation mit dem mittleren Kontaktwinkel der Proben oder anderen Parametern der Bestrahlung, ausgenommen der Pulszahl. Es konnte eine Pulszahl-Abhängigkeit des Hintergrund-Ratio festgestellt werden und diese ist unabhängig vom Medium und der benutzten Laser-Wellenlänge. (Vergl. Abb. 6.10 S. 105) Das liegt wohl daran, daß die Proben unter optimalen Bedingungen bestrahlt wurden. Die Ratio des Hintergrundes nimmt je 1000 Pulse um 0,8 zu.

Dieser Zusammenhang wurde in Abb. 6.10 (S. 105) durch eine Gerade gefittet. Die Punkte weichen dabei doch beträchtlich von der Fit-Geraden ab, was am Einfluß

- des Mediums (Vergl. den Unterschied zwischen Wasser und Glutaminsäure bei 3000 Pulsen in Abb. 6.10 S. 105)
- der Fluenz (Abweichungen vom Optimum)
- Nicht-Linearitäten

liegen könnte.

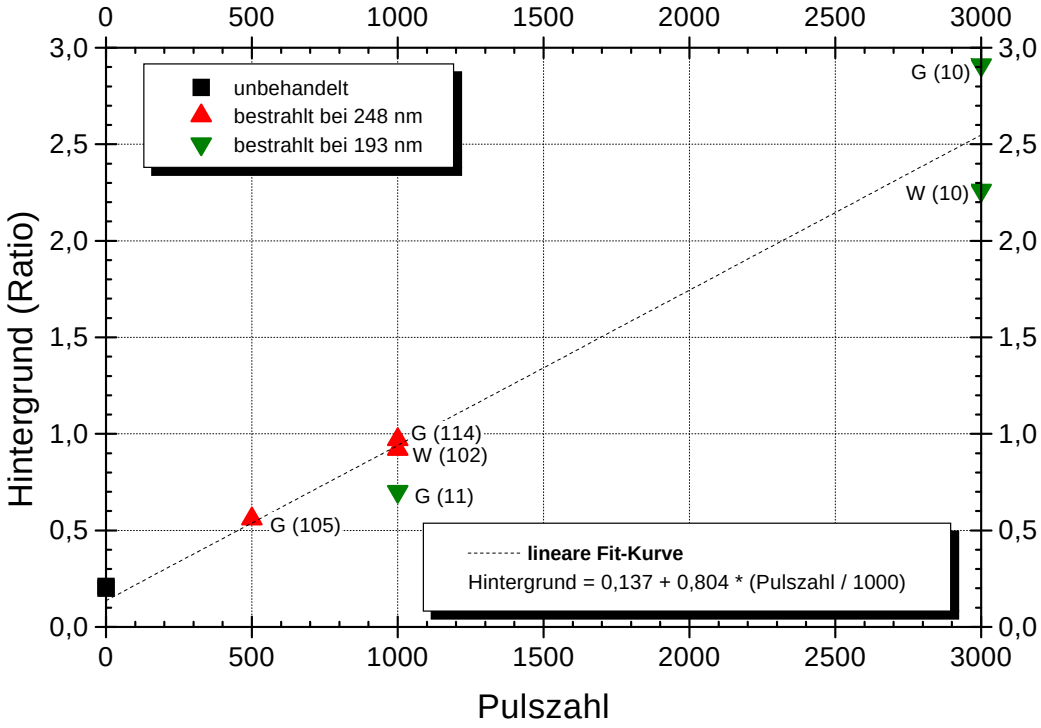


Abbildung 6.10: Abhängigkeit des Hintergrund-Ratio von der Pulszahl
Erklärung der Beschriftung der Punkte: X (z)
X gibt das Medium an, wobei W Wasser und G Glutaminsäure-Lösung bedeutet.
Die Zahl z in der Klammer gibt die Laserfluenz während der Bestrahlung an.
Der Zusammenhang von Hintergrund und Pulszahl wurde durch eine Gerade (strichlierte Linie) gefittet.

Quelle		Maximum				C-C-Peak
Abb.	S.	Lage	Wert in		HWB in	bei $1390\,cm^{-1}$
		$[cm^{-1}]$	Counts	Ratio	$[cm^{-1}]$	in Counts
6.4	97	2050	500	0,26	-	1891
6.5	98	2000	900	1,10	4200	819
6.6	99	1800	2400	1,04	3700	2318
6.7	100	1750	6000	2,73	3300	2201
6.8	101	1750	5800	3,26	4200	1780
6.9	102	1650	1550	0,74	5000	2087

Tabelle 6.5: Lage, Wert und Halbwertsbreite des Maximus des Hintergrundes des Ramanspektrums

6.1.1.1 Die Struktur des Hintergrundes

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Wellenlänge [nm]	Differenz zur $\lambda_L(Ar^+)$ [nm]
19 436,3	514,5	0,0
- 1 000,0	542,4	27,9
- 2 000,0	573,5	59,0
- 3 000,0	608,4	93,9
- 4 000,0	647,8	133,3
- 5 000,0	692,7	178,2

Tabelle 6.6: Umrechnung von Wellenzahlen in Wellenlängen und sich ergebende Wellenlängendifferenzen zur Laserline $(\lambda_L(Ar^+) = 514,5\,nm)$.

Betrachtet man die Abb. 6.4 (S. 97) bis 6.9 (S. 102), so fällt auf, daß der Hintergrund abgesehen vom Anstieg in der Nähe von $0\,cm^{-1}$ (der Lage der Anregungs-Laserwellenlänge) in der Gegend von 1650 bis $2000\,cm^{-1}$ ein Maximum aufweist.

In Tab. 6.5 (S. 105) wurde die Lage und Höhe des Maxiums bestimmt und versucht dessen Halbwertsbreite (HWB) zu bestimmen. (Die Spektren aus der Abb. 6.3 (S. 94) waren für diese Analyse nicht geeignet, da sie nur den Wellenzahlenbereich von 0 bis $1600\,cm^{-1}$ abdecken.)

Alter in Tagen	Medium	N_L	Hintergrund-Ratio	
				$\times 1000/N_L$
unbestr.	-		0,20	
23	G	500	0,56	1,12
28	G	1000	0,70	0,70
153	W	1000	0,92	0,92
402	G	1000	0,97	0,97
420	W	3000	2,26	0,75
420	G	3000	2,91	0,97

Tabelle 6.7: Zusammenhang zwischen Alter der Proben zum Zeitpunkt der Aufnahme des Ramanspektrums und des Hintergrundes im Spektrum

Abkürzungen: G = Glutaminsäure; W = Wasser; unbestr. = unbestrahlt.

Die Lage des Maximus ist bei 1650 bis $2050\,cm^{-1}$ während sein Wert zwischen 500 bis 6000 Counts bzw. die Ratio zwischen 0,26 und 3,26 schwankt und unbehandeltes PTFE (Abb. 6.4 S. 97) eine sinusartige Struktur aufweist, die hier nicht analysiert wurde.

Bei diesem Maximum handelt es sich um keinen Ramanpeak, welche keine HWB im Breich von 3300 bis $5000\,cm^{-1}$ aufweisen [HandSpekt, S. 119ff.].

Nimmt man nun an, dieses Maximum stamme von einer Anregung im sichtbaren Spektralbereich, und berechnet die HWB für dieses Maximum in Wellenlängen, so ergeben sich aus den Werte von Tab. 6.5 (S. 105) Werte von 95 bis 180 nm (Vergl. Tab. 6.6 S. 106), was keiner elektronischen Anregung einer lokalisierten Bindung entspricht.

Untersucht man den Einfluß des Alters auf den Hintergrund-Ratio

(Tab. 6.7 S. 106), so stellt man fest, daß dieser unabhängig vom Medium und vom Alter ist.

6.1.2 Resümee

Die Ramanspektren von bestrahltem und unbehandeltem PTFE bestehen ausschließlich aus den PTFE-Peaks, deren Höhenverhältnisse sich mit der Bestrahlung nicht signifikant ändern und dem Hintergrund, der mit der Pulszahl linear korreliert. Peaks anderer chemischer Gruppen wurden nicht entdeckt.

6.2 IR-Spektroskopie

Lage $[cm^{-1}]$	Stärke (1)	Phase	Zuordnung
2367	M	?	
1792	M	?	
1545	M	?	
1451	M	?	
1420	M	?	
1242	VS	?	CF_2-str.
1213	VS	C, A	sym. CF_2-sr.
1252	VS	C, A	asym. CF_2-str.
932	M	?	
850		A	
778		A	
738		A	C-C-str.
718		A	
703		A	
638	S	C, A	CF_2-rock
553	S	C	CF_2-rock
516	VS	A	CF_2-wag
502		C	CF_2-wag
384		A	
277		A	

Tabelle 6.8: Zuordnung, Bedeutung und Lage des wichtigsten PTFE-IR-Peaks *nach [Polymer, V/42] (1) und [IR1]. Erklärung der Abkürzung: str. stretch*

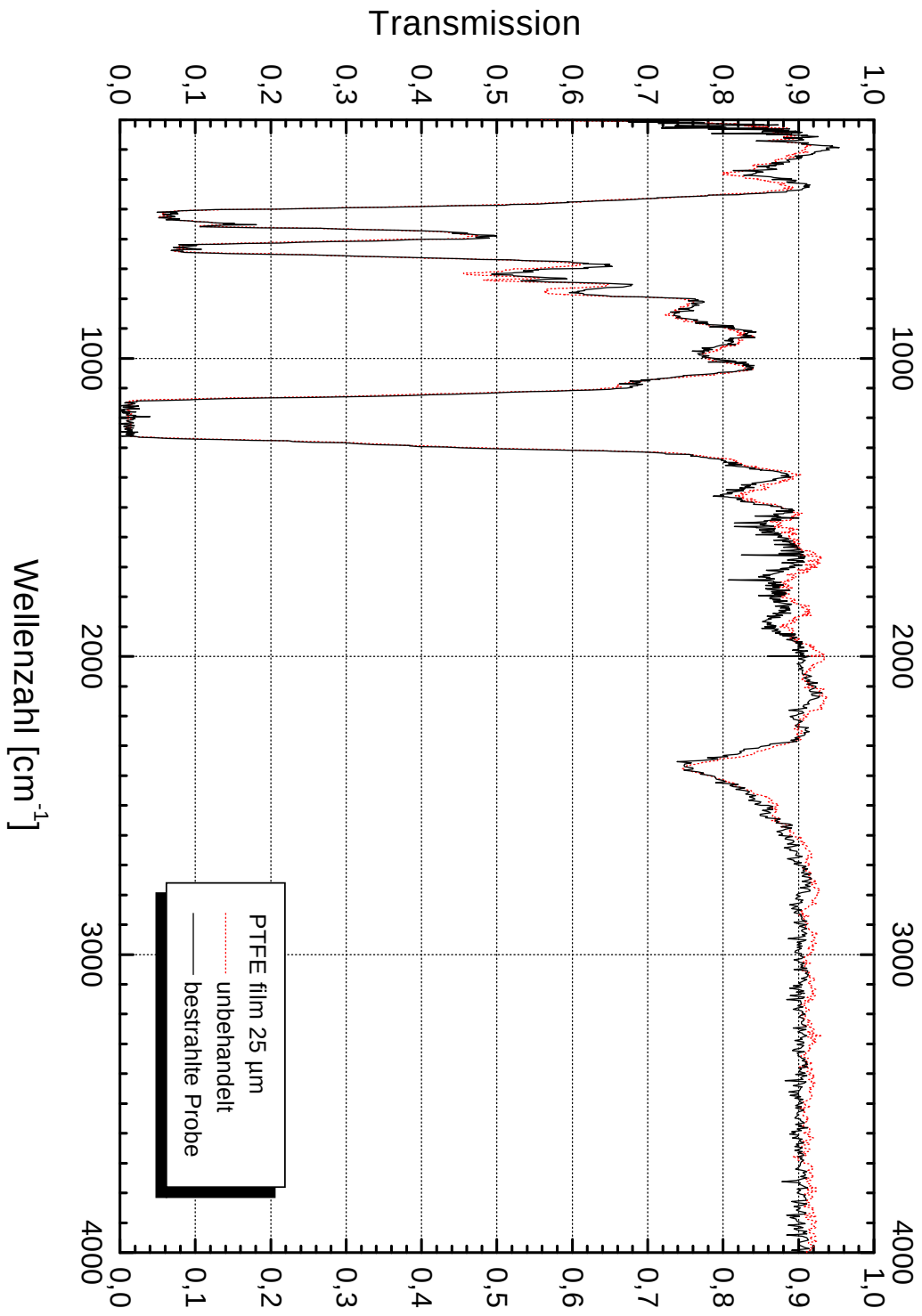


Abbildung 6.11: IR-Transmissionsspektrum einer bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folie (Filmdicke: 25 μm)
Parameter für die bestrahlte Probe: $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 20\,Hz$, $N_L = 1000$, $\Phi_L = 32,72\,mJ \cdot cm^{-2}$, *Medium: deionisiertes Wasser; einfacher Aufbau* $\theta_{adv} = 58° \pm 15°$ *bzw.* $\theta_{rec} = 10° \pm 7°$ *unbestrahlte Probe:* $\theta_{adv} = 123° \pm 5°$ *bzw.* $\theta_{rec} = 94° \pm 3°$

6.2.1 IR-Transmissions-Spektroskopie

Das IR-Transmissions-Spektrum (Abb. 6.11 S. 108) wurde mit einen Perkin-Elmer 283B IR-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 4000 bis 200 cm^{-1} aufgenommen. Im Bereich von 200 bis 250 cm^{-1} sind die Spektren etwas verrauscht, was auf das Spektrometer zurückzuführen ist (geringe Intensität der IR-Quelle).

In Abb. 6.11 (S. 108) ist das Beispiel eines Transmissionsspektrums einer modifizierten Probe (durchgezogene Linie) im Vergleich zu einer unbehandelten Proben (punktierte Linie) zu sehen. Es sind dabei keine signifikanten Unterschiede festzustellen, was den Schluß zuläßt, daß die modifizierte Schicht maximal wenige μm dick ist.

6.2.2 IR-ATR-Spektroskopie

Um modifizierte Schichten geringer Dicke untersuchen zu können, bedient man sich der Abschwächung des „IR-Lichts“ durch mehrfache Totalreflektion[1] an der Probenoberfläche [Klöpffer, S. 80].

Beim Einfall eines Lichtstrahles auf ein optisch dichteres Medium tritt für große Winkel Totalreflektion auf. Aber trotz der vollständigen Reflektion dringt das E-Feld als exponentiell abfallende Welle bis zu einer gewissen Tiefe in das Material ein (z.B. nach [MolVorl]):

$$\delta = \frac{\lambda_{vac}}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{n_1^2 \cdot \sin^2 \theta - Re\,[n_2]^2}} \tag{6.1}$$

wobei

δ	Eindringtiefe des Lichtes
n_1	Brechungsindex des optisch dichteren Materials
n_2	Brechungsindex des optisch dünneren Materials
θ	Einfallswinkel des Lichtstrahles gegen die Senkrechte zur Oberfläche
λ_{vac}	Vakuumwellenlänge des verwendeten Lichtes

Falls nun das optisch dünnere Material Licht absorbiert, so wird das eingedrungene E-Feld abgeschwächt. Da der Effekt sehr gering ist, werden mehrere Reflektionen (20 bis 25 mal [PerkinE, S. 2]) zur Untersuchung von Oberflächen verwendet. Die Eindringtiefe ist typischerweise einige μm (vergleiche Abb. 6.13 S. 112). Wichtig bei dieser Methode ist der gute Kontakt der zu untersuchenden Oberfläche zum Kristall, in dem sich das Licht ausbreitet.

[1] ATR ist die Abkürzung für „attenuated total reflection“, zu Deutsch abgeschwächte Totalreflektion.

Das ATR-Signal ist deshalb vom Anpreßdruck der Probe auf den Kristall abhängig, weshalb diese Methode meist für qualitative Untersuchungen eingesetzt wird [MolVorl].

Abb. 6.12 (S. 111) zeigt die typische Anordnung für eine ATR-Messung. Als optisch-dichteres Medium wird dabei ein Kristall aus Thalium-Bromid-Iodid verwendet, der bis hinunter zu 250 cm^{-1} transparent ist.

In Abb. 6.14 (S. 113) ist ein ATR-Spektrum zu sehen. Auf Grund der unterschiedlichen Eindringtiefe weichen die Peak-Intensitäten von denen im Transmissionspektrum ab. So zeigt der Peak bei ca. 2400 cm^{-1} nur geringe Intensität und auch der Verhältnis der Peaks bei 1200 cm^{-1} zu den beiden Peaks um 600 cm^{-1} hat sich verändert.
Außerdem nimmt die Grundlinie oberhalb von 1300 cm^{-1} für die beiden Spektren einen etwas unterschiedlichen Verlauf.

In der bestrahlten Probe (durchgezogene Linie) sind im Vergleich zur unbestrahltem PTFE-Folie (punktierte Linie) die Höhen der Peaks bei 650 cm^{-1} und der darüberliegenden Peaks (700 bis 900 cm^{-1}) des Spektrums deutlich reduziert. Peaks in diesem Bereich werden amorphem PTFE zugeordnet (Vergleiche Tab. 6.8 S. 107). Die Herkunft dieser Änderung des Kristallisationsgrades könnte durch Erwärmen von PTFE während der Bestrahlung und anschließender Rekristallisation von PTFE oder aber auch durch eine Nachpolymerisation von kurzkettigem PTFE verursacht werden.

Neue Gruppen (vergleiche Tab. 6.9 auf S. 111) und damit verbundene Änderungen des Spektrums konnten nicht festgestellt werden. Da die Eindringtiefe rund 1 μm beträgt und 10 % Änderung der Zusammensetzung problemlos nachgewiesen werden können, ergibt sich daraus eine Dicke der modifizierten Schicht von maximal 0,1 μm.

6.2.3 IR-Fourier-Spektroskopie (Transmission)

Keine weiteren Informationen erbrachten die IR-Transmissions-Spektren, die mit Hilfe eines Fourier-Spektrometers [Klöpffer, S. 78ff.] aufgenommen wurden. Es zeigten sich wie schon im IR-Transmissions-Spektrum (Abb. 6.11 S. 108) keinerlei signifikante Unterschiede.

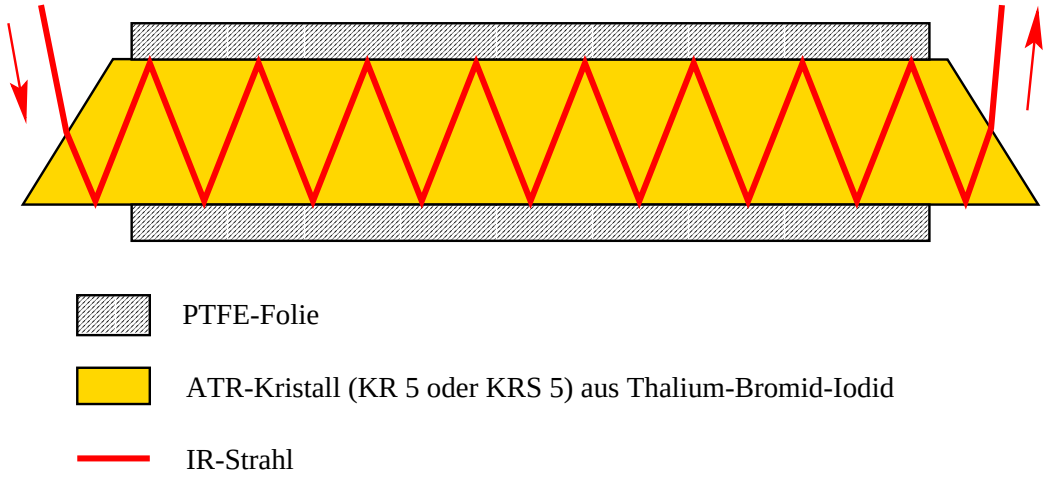


Abbildung 6.12: Totale Reflektion am ATR-Kristall aus Thalium-Bromid-Iodid (KR 5 oder KRS 5-Kristall)

Gruppe	Bemerkung	Lage $[cm^{-1}]$	Anregung
$-OH$		3670 bis 3180	O-H-str.
		1410 bis 1320	O-H-def.
		1320 bis 990	C-O-str.
$C=O$		1760 bis 1530	C=O-str.
$-NH_2$		3370 bis 3250	N-H-str.
		1630 bis 1510	N-H-def.
		1330 bis 1090	C-N-str.
$C=C$		1650 bis 1590	C=C-str.
$C-H$	olefinisch	3090 bis 2850	C-H-str.
	alephatisch	3000 bis 2740	C-H-str.
	alephatisch	1450 bis 1350	C-H-def.
	olefinisch	970 bis 630	C-H-def.
$C-C$		1180 bis 760	C-C-str.

Tabelle 6.9: Lage der IR-Peaks von erwarteten chemischen Gruppen im PTFE *nach [Young, S. 223] Abkürzungen: str. stretch; def. bending deformation*

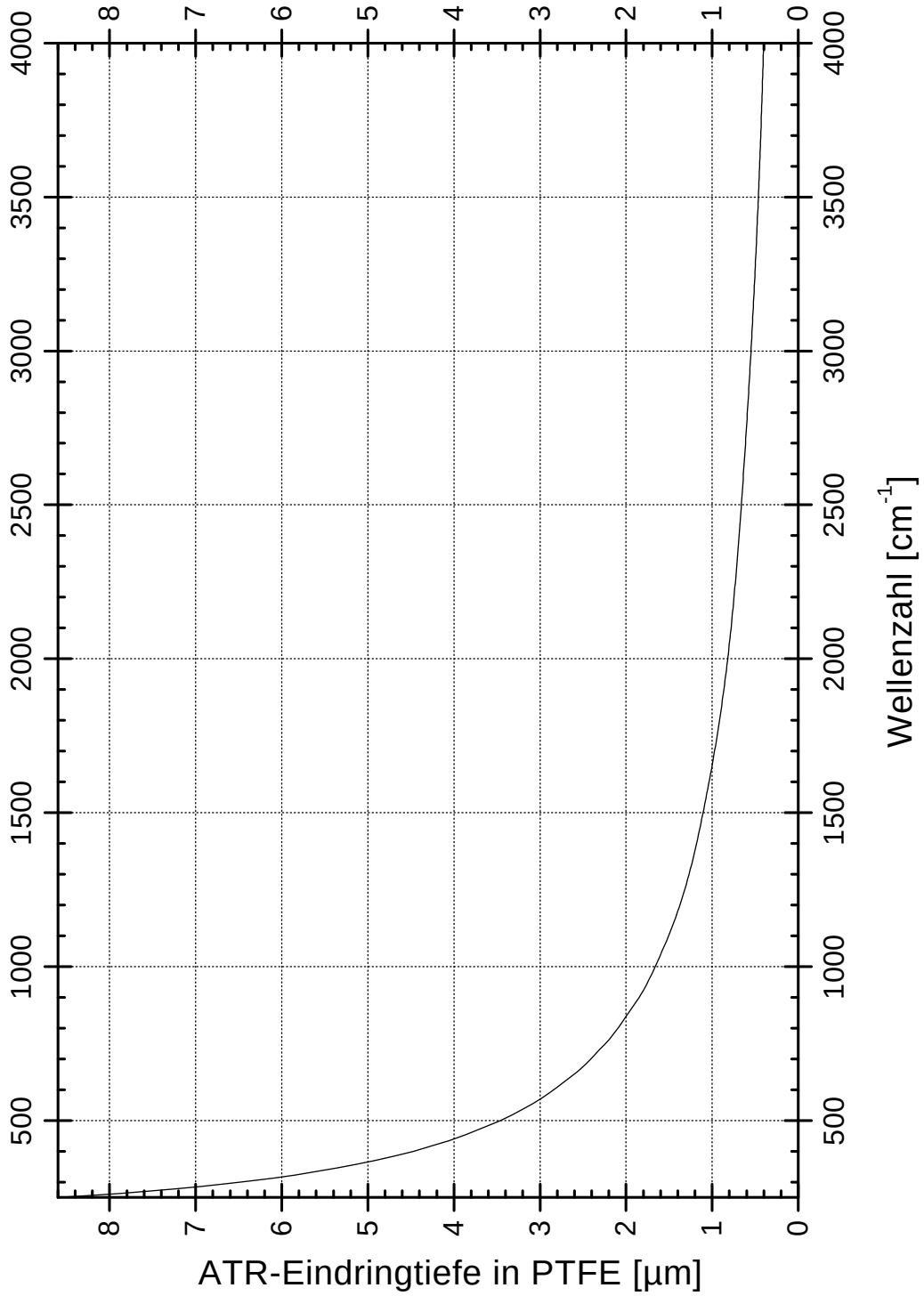


Abbildung 6.13: Eindringtiefe des IR-Lichtes in das PTFE
Berechnet mit Brechungsindex für PTFE $n_D = 1,376$ (nach Kap. 2.1.3 S. 17ff.) und dem Brechungsindex für den KRS-5-Kristall nach [HandSpekt, S. 13] und den Einfallswinkel $\theta = 45°$ nach [PerkinE, S. 2].

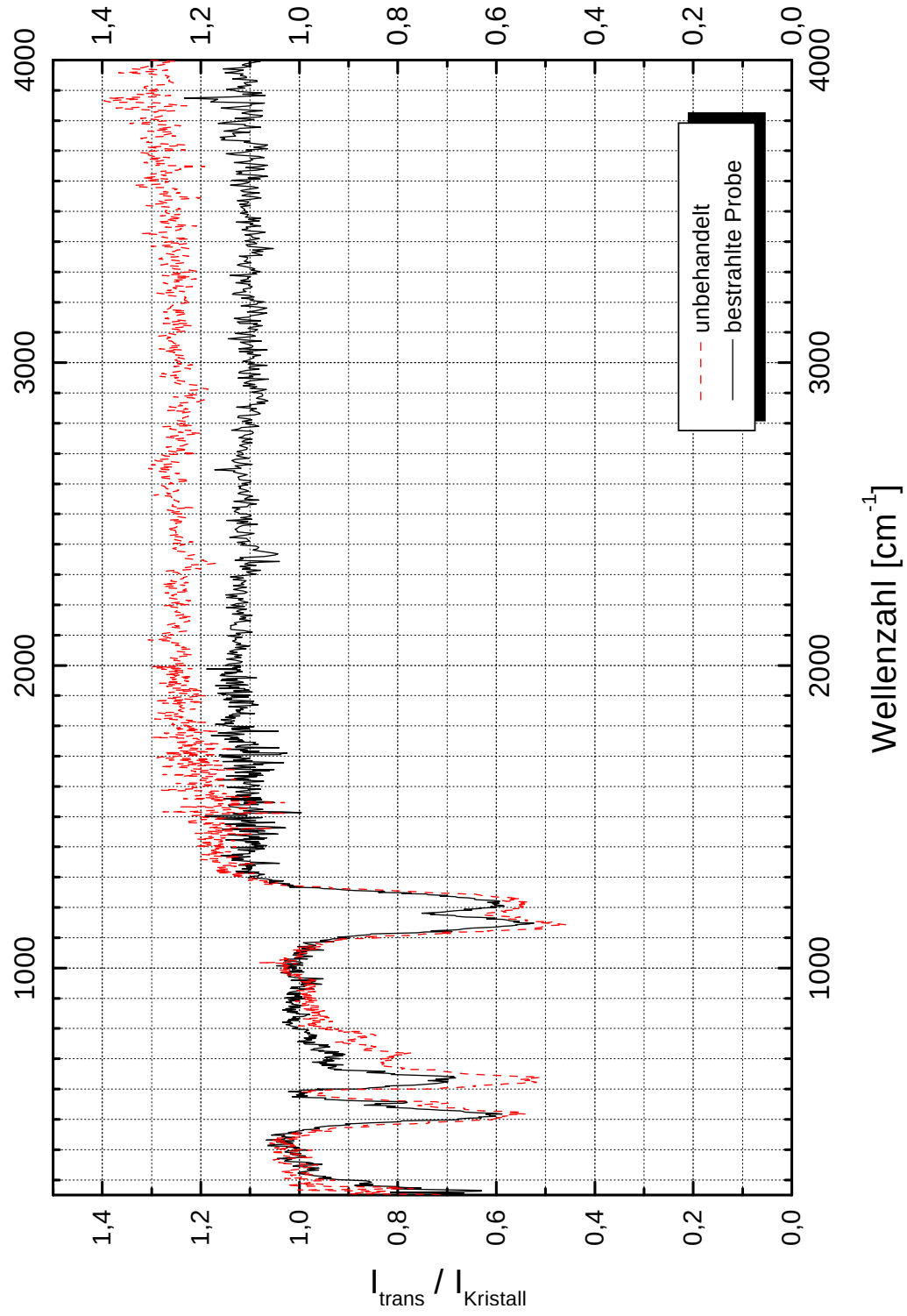


Abbildung 6.14: IR-ATR-Spektrum von bestrahlter und unbehandelter PTFE-Folie
Parameter für die bestrahlte Probe:
$\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 10\,Hz$, $N_L = 1000$, $\Phi_L = 20,3\,mJ \cdot cm^{-2}$, *Medium: 2,0 % Glutaminsäure-Lösung mit pH-Wert: 9; einfacher Aufbau* $\theta_{adv} = 75° \pm 6°$, $\theta_{rec} = 29° \pm 3°$ *unbestrahlte Probe:* $\theta_{adv} = 123° \pm 5°$ *bzw.* $\theta_{rec} = 94° \pm 3°$

Elektronische Spektroskopie

6.3 UV / VIS-Spektroskopie

UV und sichtbare Spektroskopie wird unter anderem eingesetzt, um Chromophore [Spekt1, S. 13], [Spekt2, S. 47ff.], [Spekt3, S. 227ff.] wie konjugierte C=C-Doppelbindungen[2], $-OH$, $-NH_2$, aromatische Gruppen und Carbonyl-Gruppen nachzuweisen. [Klöpffer, S. 23ff.].

6.3.1 Transmissions-Spektroskopie

Die verwendeten PTFE-Folien sind auf Grund der Streuung des Lichtes weiß (Vergl. Kap. 2.1.3 S. 17).

6.3.1.1 Farbumschlag

PTFE-Folien, die mit einer großen Anzahl an Pulsen bei hohen Fluenzen bestrahlt wurden, zeigten nach der Bestrahlung mehr oder weniger braune Streifen an den bestrahlten Stellen. Die UV/VIS-Transmissionsspektren wurden aufgenommen, um diese optischen Unterschiede quantitativ zu erfassen und die Abhängigkeit von verschiedenen Bestrahlungsparametern zu untersuchen.

* * *

Das Hauptproblem bei der Aufnahme der Transmissionsspektren ist die starke Streuung der PTFE-Folie, die auch die weiße Farbe bewirkt. Die für diese Arbeit mit einem Cary 17D-Spektrometer aufgenommenen Spektren (Abb. 6.15 S. 115) zeigen schon bei einer Wellenlänge von 350 nm eine Transmission von nur mehr 25%.

[2] Zur Anzahl der konjungierten C=C-Doppelbindungen plus Beispielsubstanz wird/werden das/die Maxium/a der Absorption gegeben:
eine C=C (z.B. Ethylen bzw. Ethen): 190 nm
zwei C=C (z.B. 1,3-Buthandien): 217 nm
vier C=C (z.B. trans-2,4,6,8-Decatetraen): 273, 283, 296, 310 nm
zehn C=C (z.B. trans-α-Carotin): 445, 474 nm
[Beyer, S.41]. Bei diesen Übergängen handelt es sich um $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergänge der C=C-Doppelbindungen

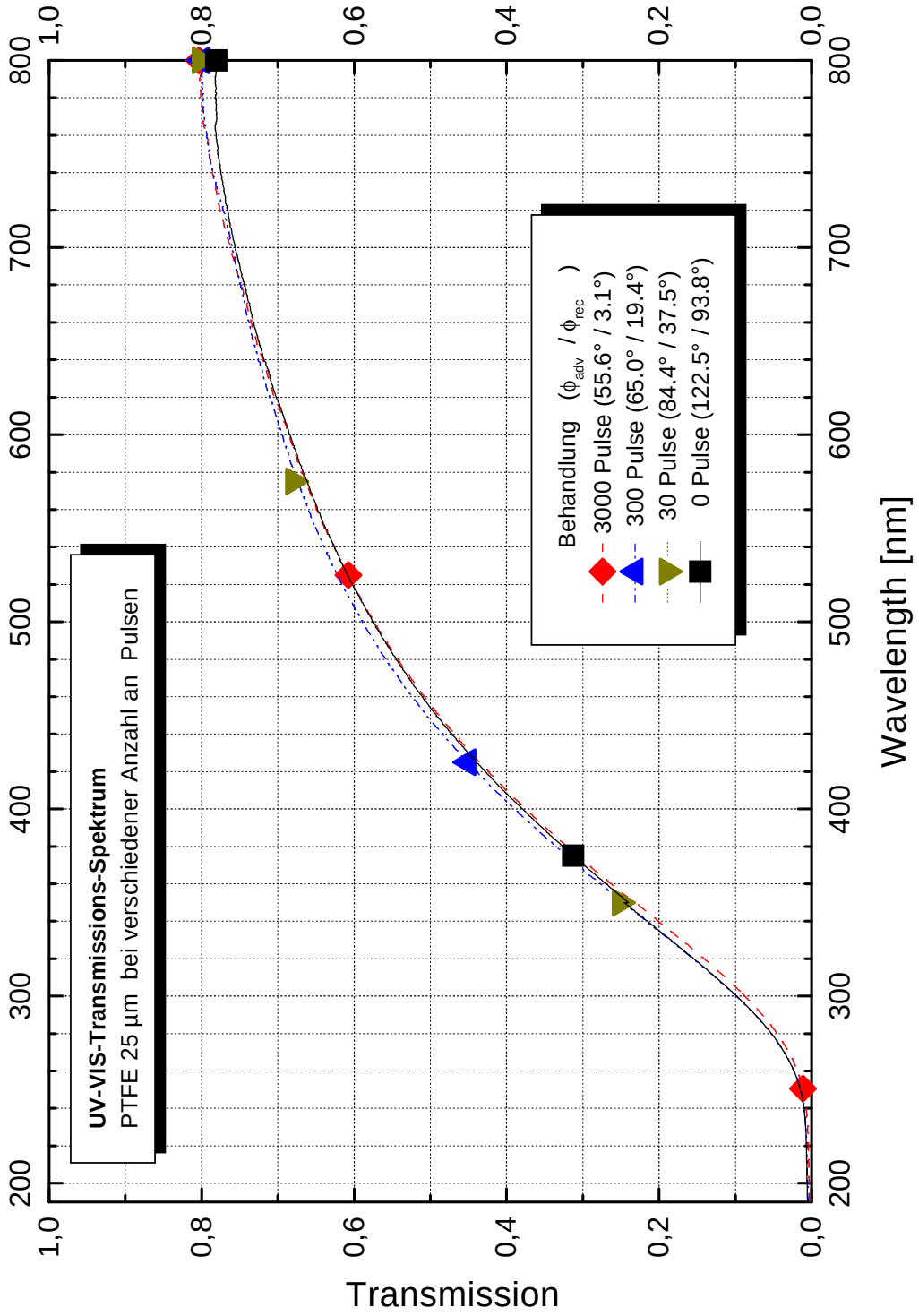


Abbildung 6.15: UV/VIS-Transmissionsspektrum einer unterschiedlich bestrahlten 25 μm dicken PTFE-Folie. *Die PTFE-Folien wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Pulsen bestrahlt.* $U_L = 20\,kV$; $\lambda_L = 193\,nm$; $f_L = 5\,Hz$; $\Phi_L = 2,8\,mJ/cm^2$; *0,25 %-ige Glutaminsäure-Lösung pH-Wert: 9,5; kein Fluß (im Durchflußreaktor). Die Symbole dienen als Orientierungshilfe zum Auffinden der entsprechenden Kurve und sind keine Meßpunkte.*

6.3.1.2 Proben mit niedrigem Kontaktwinkel

In Abb. 6.15 (S. 115) wurden die Spektren von PTFE-Proben, die mit verschiedener Anzahl an Laserpulsen bei sonst gleichen Parametern bestrahlt wurden, verglichen. Außer geringen Schwankungen lassen sich keine Unterschiede erkennen. Die Probe mit den meisten Pulsen (3000) war dabei eine der am stärksten modifizierten (receding Kontaktwinkel fast Null) Proben und zeigte keine sichtbaren Verfärbungen.

chemische Gruppe	Absorptionsmaximum
konjungierte $C = C$	190-474 nm
$C = O$	295 nm (*)
$-OH$	$>$ 190 nm
$-NH_2$	190,5 und 215 nm (*)

Tabelle 6.10: Absorptionsmaxium der gesuchten Chromophore *wobei es sich bei den mit (*) gekennzeichneten Werten um Beispiele handelt. Aus [Beyer, S.41], [Spekt4, S.305].* Vergleiche auch Fußnote zu Kap. 6.3 auf S. 114.

6.3.1.3 Proben mit Farbumschlag

Andere Ergebnisse erhält man für die anfangs beschriebenen bräunlich verfärbten Proben, welche bei hoher Pulszahl und hohen Fluenzen bestrahlt wurden. In Abb. 6.16 (S. 118) sind die Spektren dieser braungefärbten Stellen auf den PTFE-Proben zu sehen. Bei Betrachtung dieser Proben mit dem Auge läßt sich hinsichtlich der Intensität der Braunfärbung folgende Reihenfolge aufstellen:

Probe	Nr. 52	>	Nr. 53	>	Nr. 55	>	Nr. 56	>	unbestrahlt
Symbol	■		●		▲		▼		◆

Tabelle 6.11: Reihenfolge der durch Bestrahlung gebräunten Proben nach der Intensität der Braunfärbung

Nr.	$c_{Glut.}$	Fluenz	Transmission bei ... nm									
		$[\frac{mJ}{cm^2}]$	700	(*)	600	(*)	500	(*)	400	(*)	300	(*)
52	0,50 %	54,7	0,621	82,1 (2)	0,539	78,7 (1)	0,425	73,8 (1)	0,250	65,6 (1)	0,046	46,5 (1)
53	0,25 %	54,7	0,620	82,0 (1)	0,541	79,0 (2)	0,427	74,1 (2)	0,254	66,7 (2)	0,055	55,6 (2)
55	0,25 %	34,1	0,746	98,7 (4)	0,673	98,2 (4)	0,555	96,4 (4)	0,350	91,9 (4)	0,077	77,8 (4)
56	0,25 %	22,0	0,730	96,6 (3)	0,650	94,9 (3)	0,529	91,8 (3)	0,327	85,8 (3)	0,067	67,7 (3)
ubstr.	-	0	0,756	100,0	0,685	100,0	0,576	100,0	0,381	100,0	0,099	100,0

Tabelle 6.12: Transmission der braun-verfärbten Proben bei bestimmten Wellenlängen. *Abkürzung: ubstr. = unbestrahlt (*) Dieser Zahlenwert gibt das Verhältnis der Transmission der bestrahlten Probe zur Transmission der unbehandelten Probe bei einer bestimmten Wellenlänge an. Der Zahlenwert in Klammer gibt dabei die Reihung bezüglich der Transmission an. Niedrige Zahlenwerte korrelieren mit einer niedrigen Transmission.*

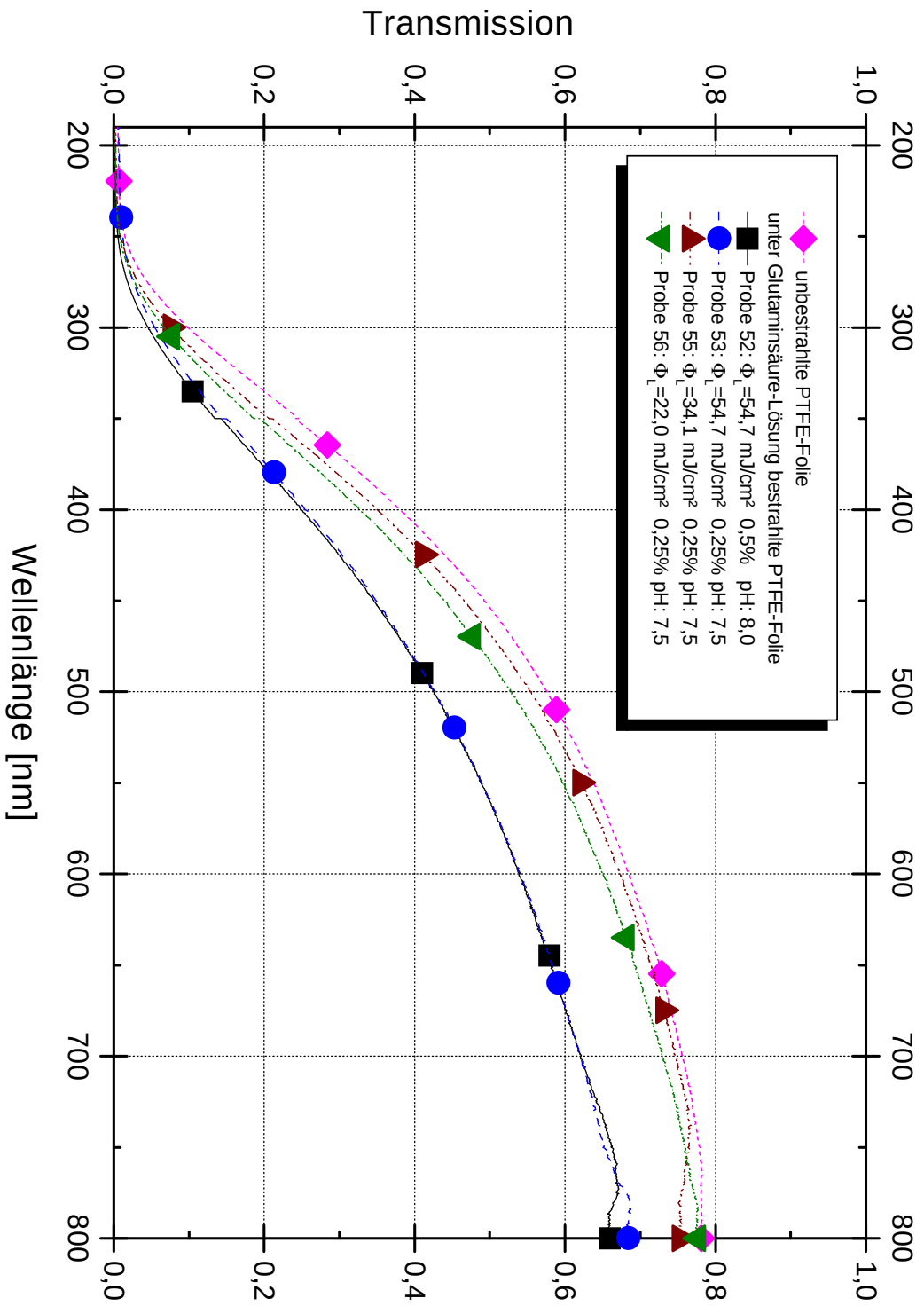


Abbildung 6.16: Vergleich der UV/VIS-Spektren von verschieden bräunlichen Proben. *Gleichbleibende Bestrahlungsparameter:* $U_L = 22\,kV$, $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 10\,Hz$, $N_L = 3000$. *Die Symbole dienen als Orientierungshilfe zum Auffinden der entsprechenden Kurve und sind keine Meßpunkte.*

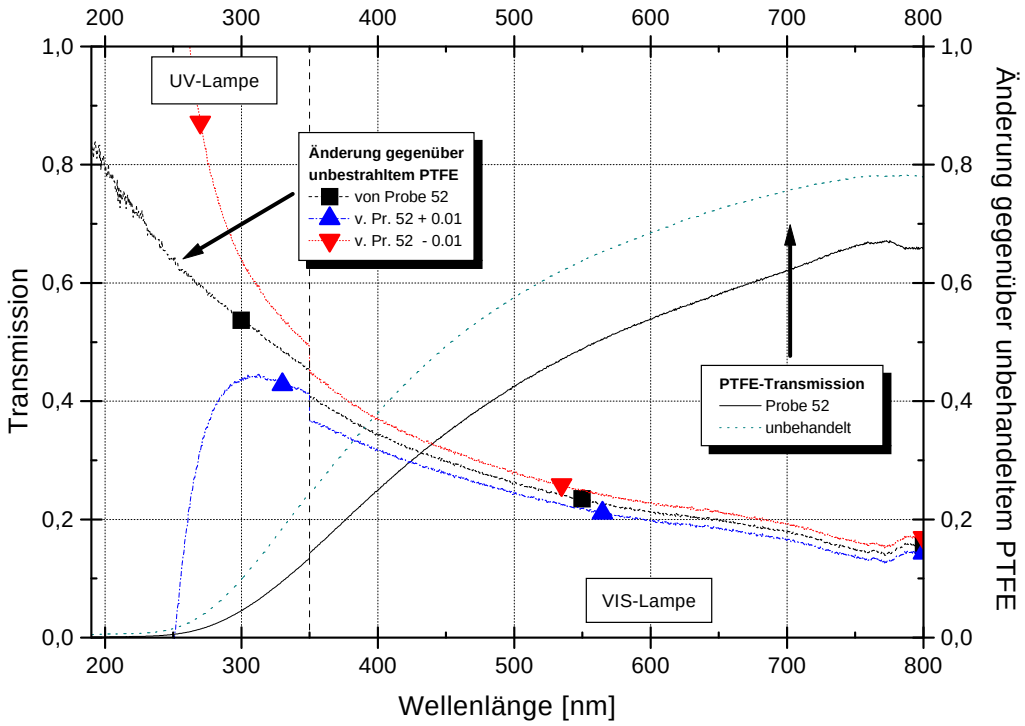


Abbildung 6.17: Vergleich der bräunlichen Probe Nr. 52 mit einer unbestrahlten PTFE-Folie *und Darstellung der Änderung in der Transmission mit Fehlerbereich.*

Betrachtet man die Transmission in Tab. 6.12 (S. 117) dividiert durch die der unbestrahlten Probe, so ist:

Probe Nr. 52 $\succeq$ Nr. 53 >> Nr. 56 > Nr. 55 > unbestrahlt

Das entspricht im Wesentlichem der Reihenfolge, die durch die Betrachtung mit dem Auge gewonnenen wurde, lediglich die Reihenfolge von Nr. 56 und Nr. 55 ist vertauscht, was an der streifenartigen inhomogenen Struktur dieser braunen Stellen liegen könnte.

Die Schwankungen im Bereich 720 bis 800 nm wurden durch die geringe Intensität der Lampe und die noch geringere Empfindlichkeit des Detektors verursacht[3]. Die Symbole in Abb. 6.16 (S. 118) sind keine speziellen Datenpunkte und dienen zum leichteren Auffinden der verschiedenen Kurven.

In Abb. 6.17 (S. 119) wurde das Spektrum von Probe Nr. 52 analysiert. Es sind die UV/VIS-Transmissionsspektren von unbehandeltem (strichlierte Linie) und Probe Nr. 52 (durchgezogene Linie) gezeigt.

Es wurde dann die Änderung der Transmission bezogen auf die unbestrahlte

[3] Die Spektren wurden von 800-350 nm mit der VIS-Lampe und darüber (350-190 nm) mit der UV-Lampe aufgenommen. Der Detektor war in beiden Fällen der gleiche.

Probe berechnet und dargestellt. Durch Addieren und Subtrahieren von 0,01 zur Transmission von Probe Nr. 52 erhält man Kurven, die die Auswirkungen von Meßfehlern auf diese Größe aufzeigen. Bis ca. 400 nm ist der Fehler nur gering ($< 3\%$) und bis ca. 300 nm noch vertretbar ($< 10\%$).

Die Absorption dieser Proben nimmt also mit abnehmender Wellenlänge zu, was möglicherweise auf lange Ketten von konjugierten $C = C$-Doppelbindungen (Tab. 6.10 S. 116) und / oder graphitartige Strukturen zurückzuführen ist.

6.3.1.4 Resümee

Proben mit niedrigem Kontaktwinkel zeigen keine signifikanten Änderungen der Transmission im UV oder VIS-Bereich, während Proben, die bei hohen Fluenzen mit vielen Pulsen bestrahlt wurden, braun verfärbt sind und im UV/VIS-Spektrum eine verringerte Transmission aufweisen, die bei kleinen Wellenlängen stärker ist.

6.3.2 Reflektions-Spektroskopie

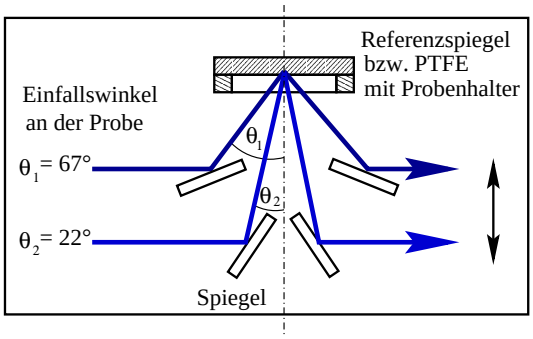


Abbildung 6.18: Aufbau der Reflektionseinheit für CARY 17D UV / VIS-Spektrometer

Um das Problem der Streuung im semikristallieren PTFE zu umgehen, wurden UV/VIS-Reflektions-Spektren im Wellenlängenbereich 190-600 nm mit dem Cary 17D-Spektrometer aufgenommen. Dazu wurde eine Reflektionseinheit bestehend aus vier Spiegeln und einem Probenhalter gebaut. (Abb. 6.18 S. 120) Je zwei Spiegel dienten dazu den Lichtstrahl unter einem bestimmten Winkel auf die Probe zu lenken. Für die Messungen waren die Einfallswinkel zur Senkrechte der Probenoberfläche 22 bzw. 67°.

Um dabei die Intensitätsverluste durch die Divergenz des Lichtstrahles und die nicht 100 %-ige Reflektion der Aluminiumspiegel zu berücksichtigen, wurde für jeden Winkel jeweils ein Referenzspektrum (mit dem Aluminiumspiegel als Probe) aufgenommen.

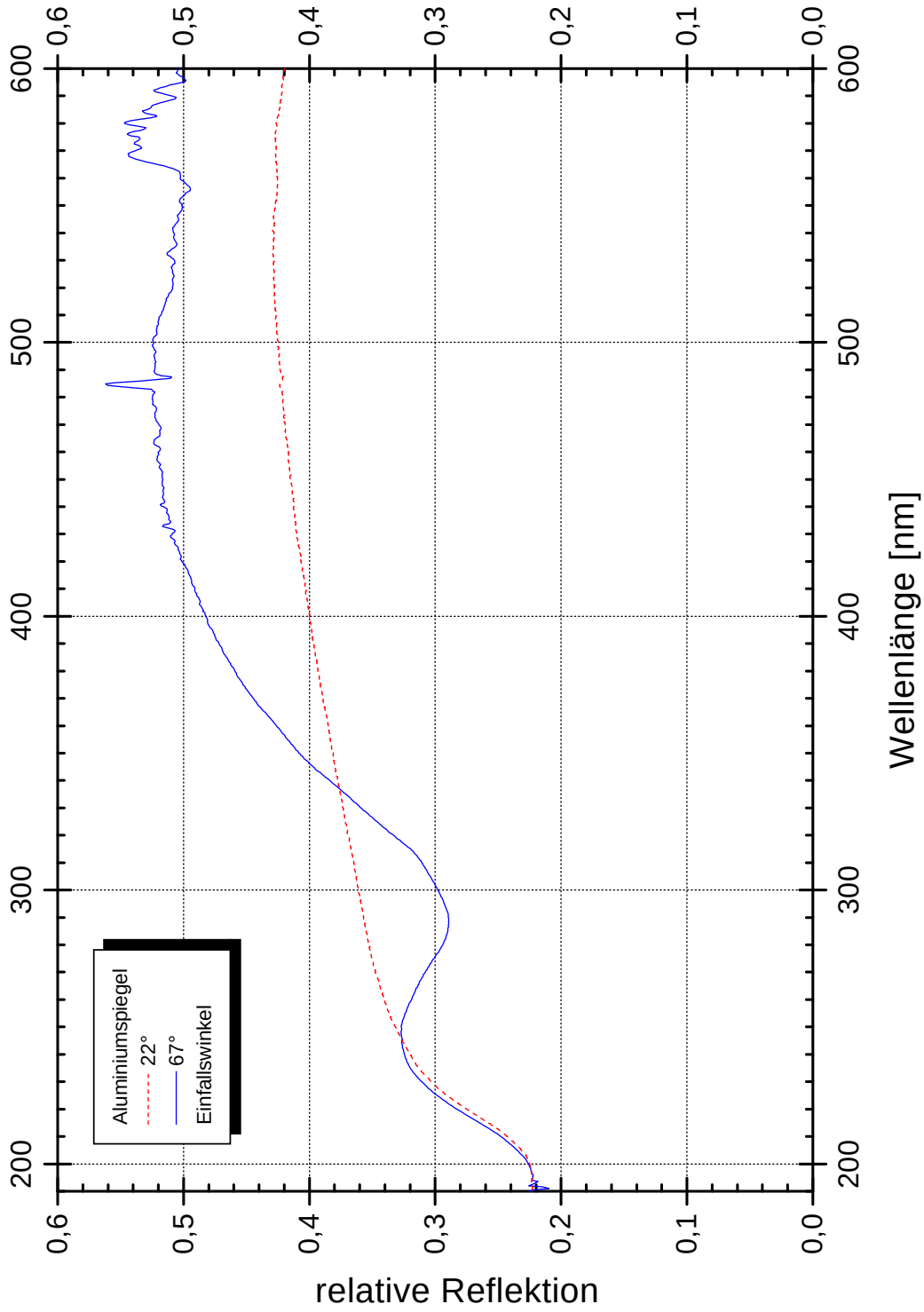


Abbildung 6.19: Reflektionsspektrums des Referenzspiegels bei den Einfallswinkeln 22 und 67 Grad

Das Hauptproblem bei dieser Art der Messung ist die bisher unbekannte Eigenpolarisation des Spektrometers, hervorgerufen durch die Spiegel und das Dispersionsprisma des Spektrometers, die eine starke Wellenlängenabhängigkeit zeigten. (Abb. 6.19 S. 121) Deshalb kann aus dem aufgenommenen Reflektionsspektrum der komplexe Brechungsindex $(n - i \cdot \kappa)$ nicht direkt berechnet werden.
Es wurde versucht mit Hilfe von Referenzproben mit bekanntem Brechungsindex $\tilde{n} = n - i \cdot \kappa$ numerisch die Eigenpolarisation zu bestimmen. Dies ist aber bisher nicht mit hinreichender Genauigkeit gelungen, da die Lösung der komplexen Gleichungssysteme nicht einfach ist, und keine hinreichend gut charakterisierten Proben vorlagen.

Erschwerend kommt bei den PTFE-Folien hinzu, daß diese durch das Einspannen nicht eben sind und daher den Lichtstrahl so reflektieren, daß seine Divergenz meist vergrößert wird.

Der Verlauf des Spektrums von 190 bis 470 nm erklärt sich aus der Polarisation an den optischen Elementen des Spektrometers und der Reflektionseinheit. Der dispersionsartige Peak zwischen 480 und 490 nm entsteht durch eine starke Linie im Spektrum der UV-Lampe des Spektrometers, die trotz Zweistrahlmessung nicht kompensiert werden kann. Die Maxima oberhalb von 560 nm entstehen durch die geringe Intensität der UV-Lampe in diesen Spektralbereich.

Einfallswinkel	R_π	R_σ
0°	2,52 %	2,52 %
22°	1,49 %	3,82 %
67°	9,00 %	31,20 %

Tabelle 6.13: Reflektion von PTFE für verschiedene Winkel *berechnet aus dem Brechungsindex* $n = 1,378$ *nach Kap. 2.1.3 auf S. 17 ohne Berücksichtigung der Absorption*

Aufgrund des niedrigen Brechungsindex von PTFE ($n = 1,376$) ist die Reflektion von PTFE-Oberflächen gering. In Tab. 6.13 (S. 122) wurden die Reflektionswerte von PTFE für die beiden Einfallswinkel (22° und 67°) ohne Berücksichtigung der Dispersion und der Absorption berechnet. Die Reflektion eines Aluminium-Spiegels beträgt dabei zum Vergleich ca. 90%.
Abb. 6.20 (S. 123) und Abb. 6.21 (S. 124) zeigen die Reflektionsspektren verschiedener bestrahlter und unbestrahlter PTFE-Folien.

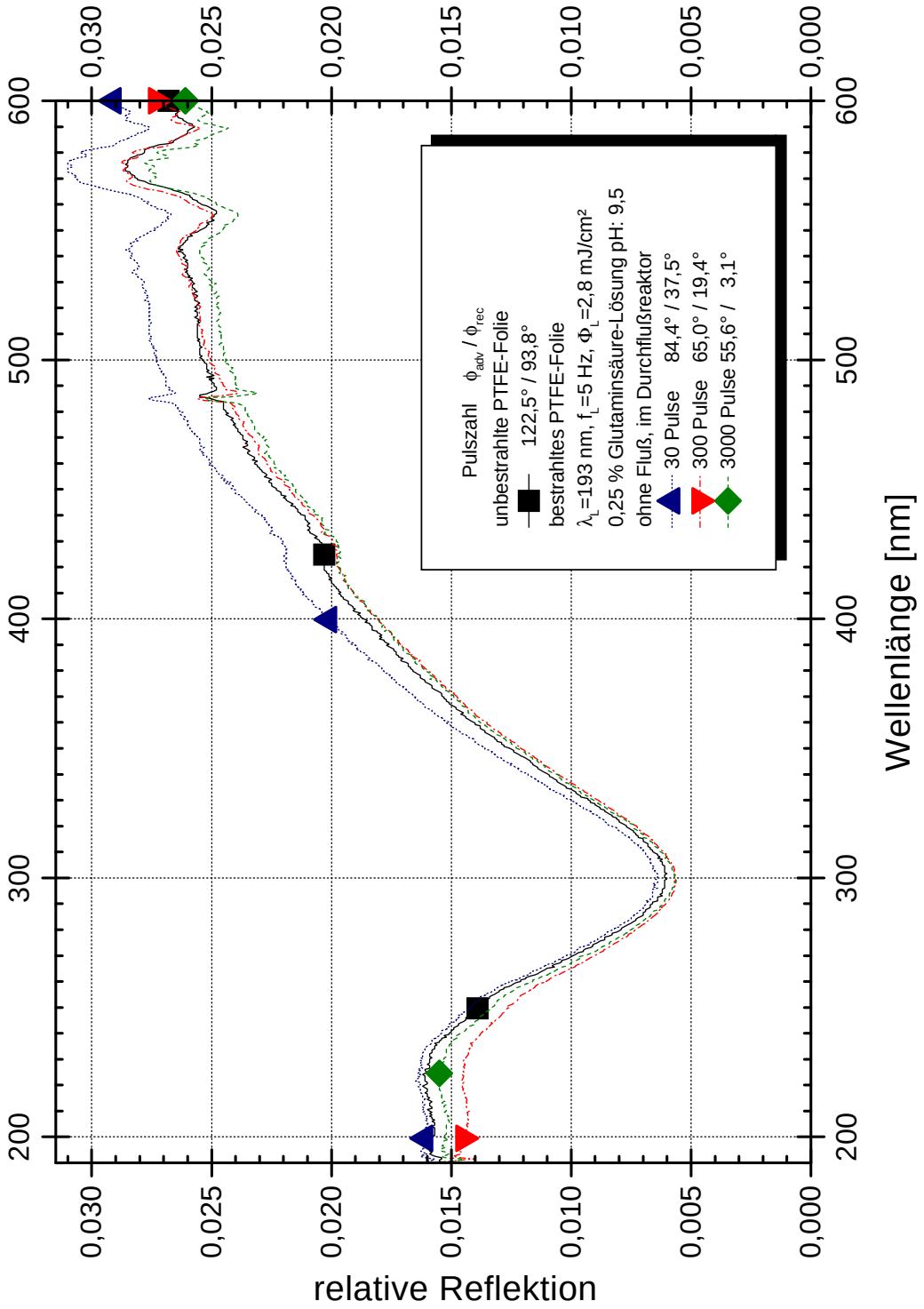


Abbildung 6.20: Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folien bei einem Einfallswinkel von 67 Grad. *In der Lengende sind neben der Pulszahl jeweils auch der advancing und receding Kontaktwinkel angeführt.*

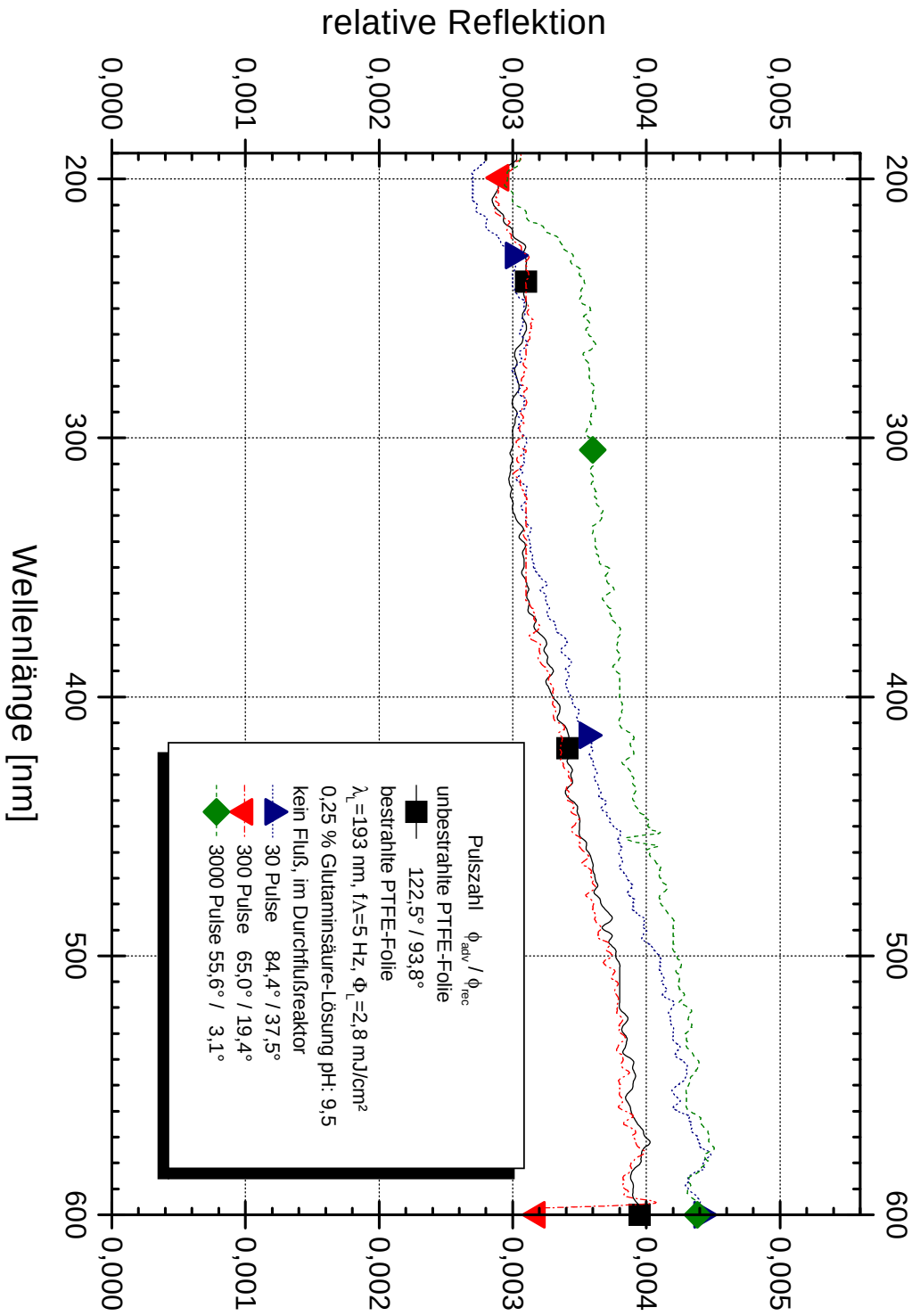


Abbildung 6.21: Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folien bei einem Einfallswinkel von 22 Grad. *In der Lengende sind neben der Pulszahl jeweils auch der advancing und receding Kontaktwinkel angeführt.*

Vergleicht man nun das Spektrum der unbestrahlten Folie (durchgezogenen Linie) mit den Spektren der verschieden bestrahlten Proben, so ähneln sie sich in ihrer Gestalt. Aus den Abweichungen der einzelnen Kurven läßt sich allerdings kein Zusammenhang zum Kontaktwinkel herstellen.

6.3.2.1 Resümee

Somit konnten auch mit Hilfe der UV/VIS-Reflektionsspektren keine signifikanten Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folien festgestellt werden, was den Schluß erlaubt, daß der Grad der Modifikation nur sehr gering ist, bzw. sich auf eine sehr dünne Oberflächenschicht beschränkt.

Teil III

Abschluß

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

7.1.1 Kontaktwinkelmessung

Durch die Bestrahlung mit dem UV-Licht des Excimerlasers bei 193 und 248 nm wird der Kontaktwinkel der PTFE-Folien deutlich reduziert. Dabei gibt es eine Kontaktwinkelhysterese, die mit zunehmender Reduktion des Kontaktwinkels zunimmt.

7.1.1.1 Glutaminsäure-Lösungen

- Bei optimalen Bedingungen liefert die Bestrahlung bei 193 nm niedrigere Kontaktwinkelwerte als die Bestrahlung bei 248 nm.
- Die Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösungen liefert unter optimalen Bedingungen niedrige Kontaktwinkelwerte als die Bestrahlung in Wasser sowohl bei 193 nm als auch bei 248 nm.
- Bei Bestrahlung mit 193 nm in Glutaminsäure-Lösung wird schon bei geringerer Strahlungsdosis als bei 248 nm das Optimum des Kontaktwinkels erreicht.
- Fluenz-Abhängigkeit: Mit steigender Fluenz nimmt der Kontaktwinkel ab, steigt jedoch bei hohen Fluenzen schließlich wieder an.

7.1.1.2 Wasser

- Für Leitungswasser gibt es keine Abhängigkeit vom Fluß durch den Durchfluß-Reaktor.

- Für Leitungswasser gibt es keine Abhängigkeit von der Frequenz (1-40 Hz) der Laserpulse.

- Durch die Bestrahlung unter Leitungswasser erzielt man die größte Reduktion des Kontaktwinkels, gefolgt von hoch reinem und deionisiertem Wasser.

7.1.2 Spektroskopie

Proben, die mit hohen Fluenzen und großen Pulszahlen bestrahlt werden, sind nach der Bestrahlung mehr oder weniger bräunlich gefärbt, im Vergleich zu den unbehandelten weißen Bereichen.

Durch Transmissions- und Reflektionsspektren sowohl im IR (4000 bis 200 cm^{-1}) als auch im UV/VIS-Bereich (600 bis 190 nm) konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben festgestellt werden. Im IR-ATR-Spektrum zeigen sich wenige Unterschiede zwischen nicht behandelten und modifizierten Proben. Die Peaks bei 650 cm^{-1} und im Bereich oberhalb ($700 - 850\,cm^{-1}$) sind bei der bestrahlten Probe kleiner gegenüber der unbestrahlten Probe. Letztere werden auf eine Erhöhung der Ordnung in der Oberfläche des bestrahlten PTFE entweder durch Rekristallisation oder Nachpolymerisation zurückgeführt (Vergl. Kap. 7.2.3.3 S. 142).

Im Raman-Spektrum zeigen sich bei den für PTFE typischen Peaks keine signifikanten Änderungen. Zusätzlich zum Ramansignal ist bei den bestrahlten Proben ein breiter Hintergrund zu erkennen, der im Wesentlichen von der Pulszahl abhängt und wesentlich höher als der der unbehandelten Proben war. Als Ursache dieses Hintergrundes kommen unter anderem die neugebildeten chemischen Gruppen oder radikalische Gruppen, welche Fluoreszenz zeigen, in Frage.

Aus diesen Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die modifizierte Schicht nur Bruchteile von einem μm dick ist.

7.2 Diskussion der Mechanismen der Modifikation

Im folgenden wird ein möglicher Mechanismus der Modifikation der PTFE-Folie durch Bestrahlung mit UV-Excimerlaserlicht in Wasser und Glutaminsäure vorgestellt, wobei an manchen Stellen Alternativen vorgestellt und diskutiert werden.

7.2.1 Modifikation unter einem Wasserfilm

M. Chtaib, E. M. Roberfroid, Y. Novis, J. J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen und G. Feyder kamen in ihren Untersuchungen [Exci16] der Photomodifikation von PTFE mit Luft zu dem Schluß, daß nicht der Sauerstoff der Luft für die Oxidation (Erhöhung des Sauerstoff-Gehaltes) in der PTFE-Oberfläche verantwortlich ist, sondern die Reaktion der Luft-Feuchtigkeit (H_2O) mit dem PTFE unter dem Einfluß der UV-Strahlung (Vergl. Kap. 3.1.3.2 S. 33).

Es kommt dabei zur Defluorierung unter der Bildung von HF und dem Einbau von $-OH$-Gruppen in die PTFE-Oberfläche [Exci16, S. 3233-5], ohne daß die Autoren Überlegungen über die genauen Abläufe anstellen (Abb. 7.1).

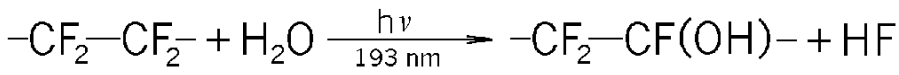


Abbildung 7.1: Reaktion von Wasserdampf mit PTFE bei UV-Bestrahlung

* * *

Allgemeines

Wasser wird laut [Calvert, S. 200f.] im Wellenlängenbereich 242 bis 135,6 nm mit der Quantenausbeute von fast eins (der im Wasser absorbierten UV-Photonen) nach folgender Reaktionsgleichung gespalten:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H(^2S_{1/2}) + OH(^2\pi) \tag{7.1}$$

Es entstehen bei Excimerlaser-Bestrahlung mit 193 und vermutlich auch bei 248 nm[1] $\bullet H$ und $\bullet OH$-Radikale. Die Effizienz dieser Photodissoziation ist aber wegen der niedrigen Absorption bei 193 bzw. 248 nm gering. Diese beiden gebildeten Radikale reagieren nun mit anderen Radikalen und neutralisieren sich wieder zu H_2O oder eventuell auch zu H_2 oder H_2O_2. Ein anderer Anteil der Radikale kann zur PTFE-Oberfläche diffundieren und mit dieser reagieren.

PTFE wird von UV-Licht im Bereich unterhalb von 7,3 eV vom höchsten besetzten Zustand (HOMO) in geringem Umfang in den 3s-Zustand angeregt [Band, S. 170] (angeregte C-C-Bindung mit kleinen Anteilen einer angeregten C-F-Bindung [Band, S. 169]), wobei natürlich die Absorption von 248 nm (5 eV) kleiner als jene von 193 nm (6,42 eV) ist (Vergl. Abb. 2.3 S. 19).

Hypothese I

Das $\bullet H$-Radikal ist als einatomiges Radikal vermutlich wesentlich beweglicher als das zweiatomige $\bullet OH$-Radikal. Es gelangt daher:

1. schneller zur Oberfläche

[1] allerdings in geringem Umfang.

2. und kann daher auch tiefer in das PTFE eindiffundieren.

Im PTFE könnte das $\bullet H$-Radikal mit dem F der C-F-Bindung der PTFE-Kette zu HF reagieren und eine radikalische Gruppe an der PTFE-Kette zurücklassen. Wie wichtig dieser Schritt der Defluorierung ist, kann man an der Effizienz der Untersuchungen von Murahara [Exci1], [Exci2] sehen (Kap. 3.1.4 auf S. 34ff.). Das gebildete HF konnte tatsächlich in Untersuchungen bei stark modifizierten Proben nachgewiesen [Exci16] (Vergl. „Luft und Sauerstoff" in Kap. 3.1.3.2 S. 33f.) werden. Das gebildete HF, in wäßriger Lösung auch Flußsäure genannt, diffundiert im PTFE an die Oberfläche. Wichtig ist dabei, daß HF kein UV-Licht der Wellenlänge 193 und 248 nm absorbiert [Gmelin, S. 118] und somit unter den Bestrahlungsbedingungen stabil ist. (Dissoziationsenergie von HF 565 kJ/mol = 5,86 eV [Holle, S. 277])[2]

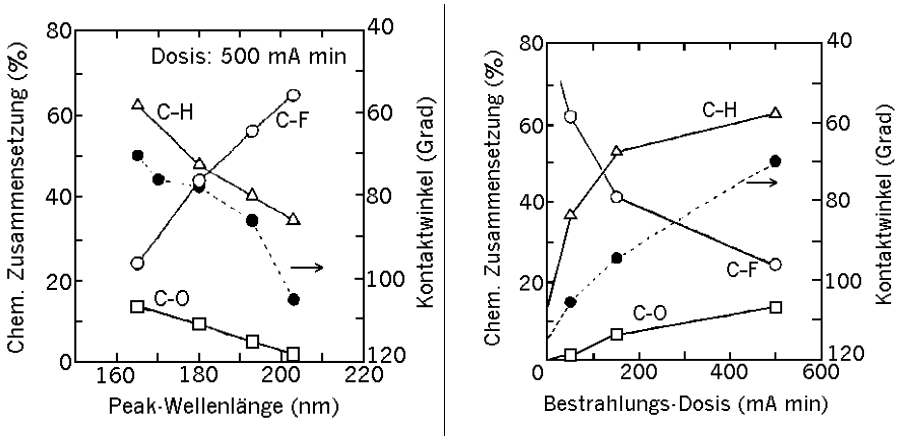
λ	α	θ	Anteil von ... (in %)		
nm	$cm^{-1}atm^{-1}$	in °	C-F	C-H	C-O
165	125	70	24,5	62,0	13,5
170	110	76	-	-	-
180	20	78	44,0	47,0	9,0
193	< 1	86	55,5	40,0	5,0
202	< 1	105	64,5	34,0	1,5
Quelle	(1)	(2)			

Tabelle 7.1: Vergleich der Absorption von Wasserdampf und dem erzielten Kontaktwinkel und der chemischen Zusammensetzung
(1) [Herzberg, S. 489]
(2) [Synchr, Fig. 3] und Abb. 7.2(a) (S. 133)

Die entstandenen radikalischen Gruppen können nun viele Reaktionen bewirken. Sie können:

1. mit $\bullet H$ bzw. $\bullet OH$-Radikalen zu $C-H$ bzw. $C-OH$ Gruppen neutralisieren, was ja durch die Ergebnisse in Abb. 7.2(a) (S. 133) bestätigt wird. Während der Anteil der $C-F$-Bindungen abfällt, steigt jener der $C-O$ und $C-H$-Bindungen an. Das Überwiegen der $C-H$-Bindungen (mit 62 % bei 165 nm) gegenüber den $C-O$-Bindungen (mit 13,5 % bei 165 nm) ist laut dieser Hypothese duch die leichtere Beweglichkeit und das tiefere Eindringen des $\bullet H$-Radikals

[2] Diese Energie würde aber eine phtotophysikalische Dissozation bei $\lambda_L = 193\,nm$ zulassen.



(a) Wellenlängen-Abhängigkeit (b) Dosis-Abhängigkeit

Abbildung 7.2: Wellenlängen- und Dosis-Abhängigkeit des Kontaktwinkels und des Anteils verschiedener Bindungstypen an den Kohlenstoffbindungen
Nach [Synchr, Figuren 3 & 4]
Wobei 100 mA min bei 165 nm $3 \cdot 10^{17}$ *Photonen/*cm^2 *entsprechen.*

in das PTFE zu erklären. Leicht verständlich ist in diesem Bild die Dosisabhängigkeit (Abb. 7.2(b) S. 133). Mehr eingestrahltes UV-Licht bedeutet zunächst auch mehr gebildete Radikale (Abnahme des Kontaktwinkel). Jedoch wird bei einer weiteren Zunahme der Strahlungsdosis die Konzentration der Radikale so hoch, daß ein größerer Teil der Radikale ($\bullet H$, $\bullet OH$) mit einander (unter Abgabe von Wärme) reagiert, bevor diese Radikale die Oberfläche erreichen und somit nicht tiefer und in größerer Menge in das PTFE eindringen können.

Ein alternatives Erklärungsmodell stützt sich dabei in diesem Punkt auf die Dissoziationsenergien (Siehe Tab. 7.2 auf S. 134). Daraus ergibt sich folgende Reihung: Hypothese II

$$\Delta^{dis}_{H-F} > \Delta^{dis}_{C-F} > \Delta^{dis}_{C-H} > \Delta^{dis}_{C-OH} > \Delta^{dis}_{C-\overline{N}H_2} \tag{7.2}$$

Auf Grund dieser energetischen Überlegungen zeigt sich, daß bei der Bildung einer $C-H$-Bindung mehr Energie freigesetzt wird, als bei der

Bildung einer $C-OH$-Bindung, weshalb der Zustand mit der $C-H$-Bindung der energetisch niedrigere und damit thermodynamisch wahrscheinlichere ist.

2. mit benachbarten Radikalen reagieren, wobei es zur Bildung von $C=C$-Doppelbindungen kommt, welche immer wieder vermutet und auch nachgewiesen wurden. (Vergl. Kasten S. 31 und Abb. 3.1)

3. mit Radikalen benachbarter PTFE-Ketten reagieren, wodurch Vernetzungen möglich sind, welche durch XPS nachgewiesen wurden [Exci16]. (Vergl. „Luft & Sauerstoff" Kap. 3.1.3.2 S. 33f.)

Bindung	Bindungsdissoziationsenergie in		
	kcal/mol	kJ/mol	eV
$H-F$	136	565	5,86
CF_3-F	124	523	5,42
CF_3-H	102	430	4,46
C_2H_5-OH	92	388	4,02
$C_2H_5-\overline{N}H_2$	78	329	3,41

Tabelle 7.2: Vergleich von Bindungsdissoziationsenergien

Durchflußreaktor

Was nun die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen einfachem Aufbau in der Petrischale und dem Durchflußreaktor bei Bestrahlung mit 193 nm betrifft, so kommen dafür folgende mögliche Erklärungen in Frage:

- Im dicken Reaktorfenster (Dicke $d = 3\,mm$) entstehen durch die UV-Bestrahlung mehr lichtabsorbierende Defekte als im dünnen Suprasilglas (Dicke $d = 1\,mm$).

- Die reaktiven Zwischenprodukte können im Durchflußreaktor links und rechts des Probentisches in das große Wasserreservoir ausdiffundieren, wodurch sich deren Anzahl gegenüber dem einfachen Aufbau dramatisch verringern könnte. - Vermutlich würde ein Durchfluß diesen Effekt noch erhöhen. Das wurde in den Experimenten aber nicht beobachtet. (Durchflußabhängigkeit in Abb. 5.11 S. 82)

- Im Durchflußreaktor herrschen andere Temperaturverhältnisse als im einfachen Aufbau. Der Durchflußreaktor transportiert Wärme schneller ab, da er größer ist und aus Metall besteht. - Vermutlich würde auch

hier ein Durchfluß diesen Effekt noch erhöhen, was wie gesagt in Experimenten nicht beobachtet wurde (Durchflußabhängigkeit Abb. 5.11 S. 82). Auch die Unabhängigkeit von der Frequenz der Laserpulse deutet an, daß die Erwärmung vermutlich nur eine untergeordnete Rolle bei der Modifikationsreaktion spielt. (Frequenzabhängigkeit in Abb. 5.12 S. 83)
Würde durch UV-Bestrahlung Wärme entstehen und diese den Prozeß der Modifikation günstig beeinflußen, so würde eine höhere Frequenz zu einer Erwärmung führen und damit die Effizient der Modifikation erhöhen.

Die Rolle der verbleibenden Radikale, die Kontaktwinkel-Hysterese und die Fluenzabhängigkeit werden in Kap. 7.2.3 (S. 140) besprochen.

7.2.1.1 Größe der Radikale

Ein wichtiger Faktor in den bisherigen und noch folgenden Betrachtungen ist die Größe der Radikale ($H\bullet$, $HO\bullet$, $H_2\overline{N}\bullet$) (Vergl. Abb. 7.3 S. 136)

$H\bullet$-Radikal

Für das Wasserstoff-Radikal wird hier der quantenmechanisch berechnete Atomradius von $r_H = 0,79$ Å verwendet, die Form ist logischerweise die einer Kugel.

$HO\bullet$-Radikal

Für die Abschätzungen am Hydroxyl-Radikal ($HO\bullet$) wurde der kovalente Radius des Wasserstoffs $r_H^K = 0,32$ Å, der kovalente Radius des Sauerstoffatoms $r_O^K = 0,73$ Å und der O-H-Bindungsabstand von Wasser $d_{O-H}^{H_2O} = 0,96$ Å ([Holle, S. 281]) verwendet. Es ergibt sich eine unregelmäßige Hantel mit der Länge $l_{OH} = 2,01$ Å, maximalem Durchmesser $d_{OH}^{max} = 1,46$ Å und minimalem Durchmesser $d_{OH}^{min} = 0,64$ Å.

$H_2\overline{N}\bullet$-Radikal

Für die Abschätzungen am Amino-Radikal ($H_2\overline{N}\bullet$) wurde der kovalente Atomradius des Wasserstoffs $r_H^K = 0,32$ Å, der Atomradius des Stickstoffs $r_N = 0,75$ Å, der N-H-Bindungsabstand von NH_3 $d_{N-H}^{NH_3} = 1,03$ Å[3] ([Holle, S. 281]) und der Bindungswinkel von H_2O $\theta_{H-O-H}^{H_2O} = 104,5°$ ([Holle, S. 281]) verwendet. Es ergibt sich die Form ähnlich der eines Herzens mit der Dicke $d_{NH_2} = 1,5$ Å mit den Ausdehnungen 2,27 Å entlang der H-H-Achse und 2,10 Å entlang der H-N-Achse. (Als Quelle für die Atomradien diente ein Periodensystem [Period].)

Demnach ist das Wasserstoff-Radikal ($H\bullet$) nur geringfügig kleiner als das Hydroxyl-Radikal ($HO\bullet$). Aber beide sind kleiner als das Amino-Radikal ($H_2\overline{N}\bullet$).

[3] Dieser Wert ist mit Sicherheit größer. Für Hydrazin (H_2N-NH_2) beträgt der H-N-Bindungsabstand 1,47 Å.

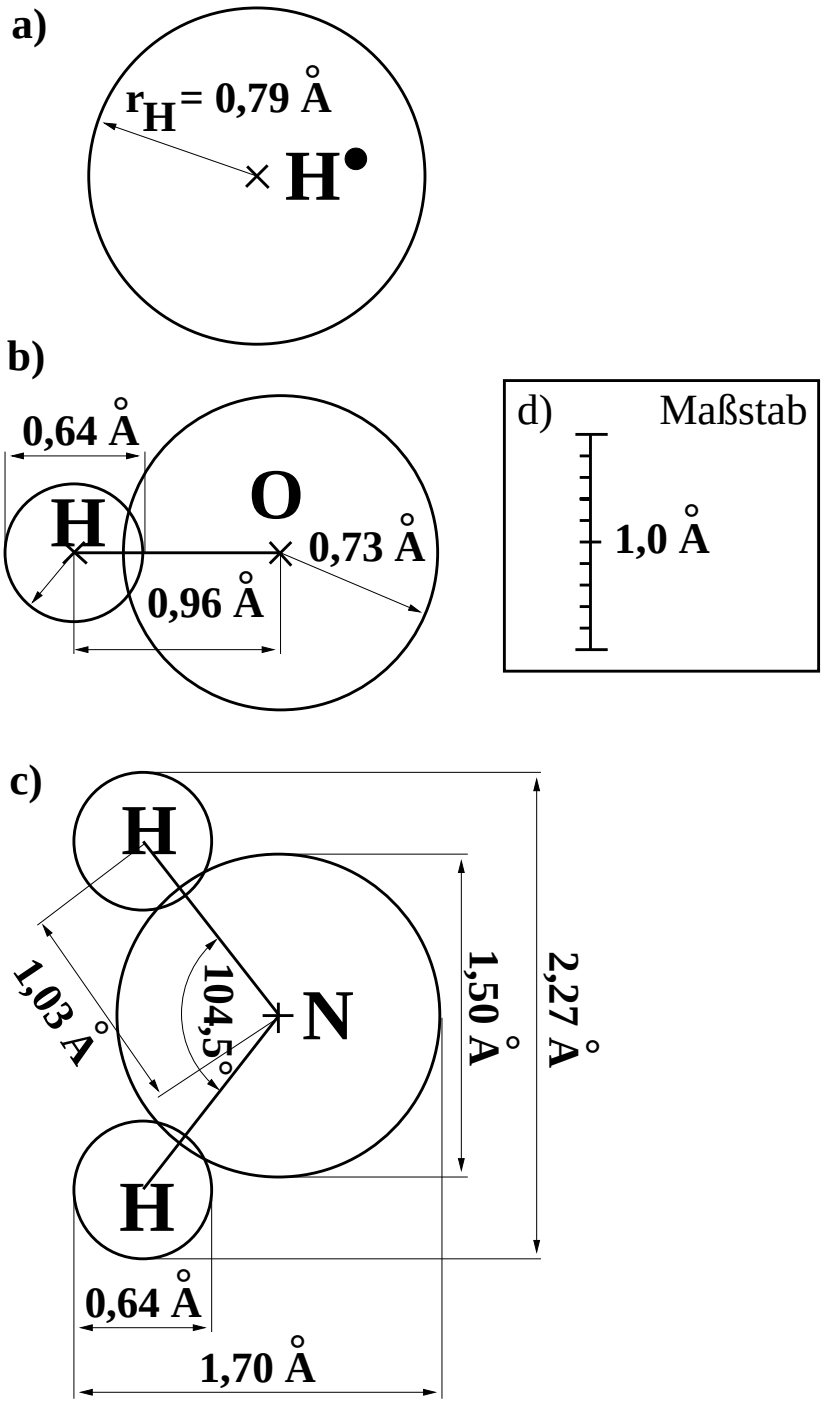


Abbildung 7.3: Größe der Radikale im Vergleich
a) $H\bullet$ b) $HO\bullet$ c) $H_2\overline{N}\bullet$ Radikal d) Maßstab.

7.2.2 Modifikation unter Glutaminsäure-Lösung

Allgemein

Da die Glutaminsäure-Lösung neben Glutaminsäure bzw. deren Anion zum größten Teil aus Wasser besteht, werden sich im wesentlichen auch alle jene Prozesse und Vorgänge des vorherigen Kapitels abspielen, ergänzt um jene, die nun folgen.

Abhängig von der Wellenlänge wird die Energie des Excimerlasers von unterschiedlichen Gruppen in der Aminosäure absorbiert.
Bei 193 nm wird das Licht hauptsächlich durch $n \rightarrow {}^1\pi^*$-Übergänge[4] der Carboxyl-Gruppe absorbiert [MolVorl, Kap. VI, 1c.], während bei 248 nm der Übergang des freien Elektronenpaares der $-\overline{N}H_2$ Gruppe $n \rightarrow \pi^*$ die Lichtenergie absorbiert. Wird nun das freie Elektronenpaar durch ein H^+-Ion unter Bildung einer $-NH_3^+$ Gruppe gebunden, wie dies bei einem saurem pH-Wert der Fall ist, so wird die Absorption zu niedrigeren Wellenlängen verschoben [Houben-Weyl, S. 611]. (Vergl. Abb. 2.5 S. 23.)

Durch strahlungsfreie Übergänge kann die Energie dieser Anregungen an die C-N-Bindung transferiert werden und diese wird gespalten[5] (Prädissoziation) [Spekt4, S. 308]. In diesem Prozeß entsteht ein $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$-Radikal und ein radikalisches Restmolekül. Eine Rekombination von radikalischem Restmolekül und $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$-Radikal oder eine Reaktion mit dem $\bullet OH$-Radikal ist wegen der Größe des Glutaminsäuremoleküles schwieriger als beim H_2O-Molekül. Am einfachsten dürfte noch die Reaktion mit einem $\bullet H$-Radikal sein, was deren Konzentration verringen würde. Eine Reaktion des $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$-Radikals mit dem $\bullet H$-Radikal unter Bildung von $\overline{N}H_3$ (Ammoniak) ist möglich, allerdings wird das gebildete $\overline{N}H_3$ inbesonders bei 193 nm photolytisch wieder gespalten[6] [Calvert, S. 203f.].

Hypothese III

Das $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$ kann nebem dem $\bullet OH$und $\bullet H$ ebenfalls in das PTFE eindiffundieren. Wie das $\bullet OH$-Radikal leistet das $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$-Radikal keinen Beitrag zur Defluorierung, da Fluor-Stickstoff-Verbindungen in wäßrigen Lösungen nicht stabil sind [Holle, S. 576f.]. Somit wird auch im Falle von Glutaminsäure-Lösungen das Fluor des PTFE vom $\bullet H$-Radikal als HF gebunden. Ich konnte in den Vorversuchen durch Messen des pH-Wertes mit einem pH-Papier nach erfolgter Bestrahlung einen stark sauren

saurer pH-Wert

[4] Übergang des freien Elektronenpaares des O in den antibindenden Zustand der C=O-π-Bindung.

[5] Dissozationsenergie der C-N-Bindung: Siehe Tab. 7.2 S. 134.

[6] Ammoniak (NH_3) absobiert im Wellenlängebereich 217-168 nm, wobei hauptsächlich folgende Aufspaltung stattfindet:

$$\overline{N}H_3 + h\nu \longrightarrow \bullet\overline{N}H_2 + H(^2S_{1/2}) \tag{7.3}$$

nach [Calvert, S. 203].

pH-Wert nachweisen. Das wäre laut vorheriger Hypothese auf die Bildung von Flußsäure zurückzuführen.

Das $\bullet NH_2$ bzw. $\bullet NH_3^+$-Radikal kann wie das $\bullet H$ und $\bullet OH$-Radikal mit den radikalischen Gruppen der PTFE-Kette reagieren. Dabei entsteht neben den im vorherigen Kapitel (7.2.1) aufgezählten Reaktionsprodukten eine Amino-Gruppe ($-NH_2$), welche durch die Untersuchungen von Inazaki, Oie und Takaoka [Exci3] indirekt (durch den N-Gehalt) nachgewiesen wurde.

Dabei wurde auch festgestellt, daß im O:N-Verhältnis an der PTFE-Oberfläche der Sauerstoff klar überwiegt, während in tieferen Schichten der Stickstoff überwiegt [Exci3, Fig. 3]. Eine Tatsache, die sich vielleicht im Rahmen dieser Hypothese durch die Betrachtung der Bindungsenergien (For. 7.2 S. 133) erklären läßt. Trotz der höheren Konzentration und Größe (Vergl. Kap. 7.2.1.1 S. 135) der $\bullet NH_2$-Radikale würden die $\bullet OH$-Radikale auf Grund der höheren frei werdenden Energie gegenüber den $\bullet NH_2$-Radikalen bevorzugt mit den Radikalen in der PTFE-Kette zu $C-OH$ reagieren. Auf Grund dieser Tatsache würde sich ihre Konzentration in tieferen Schichten gegen über der der $\bullet NH_2$-Radikale weiter verringern, wodurch die $\bullet NH_2$-Radikale nun zu einem immer größer werdenden Anteil mit den Radikalen der PTFE-Kette zu $C-NH_2$ reagieren können.

Hypothese IV

Eine Alternative hierzu würde die Betrachtung der Molekülgrößen des $\bullet OH$-Radikales und des $\bullet NH_2$-Radikales bieten, doch das $\bullet NH_2$-Radikal ist größer als das $\bullet OH$-Radikal (Vergl. Kap. 7.2.1.1 S. 135). Das würde bedeuten, daß sich der N-Anteil in tieferen Schichten gegenüber dem O-Anteil verringert, was hier nicht der Fall ist.

Hypothese V

Eine Alternative zu diesem Mechanismus wäre eine Spaltung der C-F-Bindung durch das Licht des Excimerlasers und dem Entfernen des Fluors und dem Absättigen der ungestättigten Bindung durch entsprechende Gruppen [Exci1, S. 379f.], [Exci2, S. 1913], [Exci3, S. 395]. Eine direkte Photodissoziation der C-F-Bindung durch Absorption von UV-Licht ist aber laut [Band, S. 170f.], wegen der dort gezeigten Bandstruktur nicht möglich. Die Dissoziationsenergie der C-F-Bindung beträgt laut [Exci2] 5,60 eV, was weniger als die 6,42 eV der 193 nm Excimerlaser-Strahlung sind, aber mehr als die 5,0 eV der 248 nm Excimerlaser-Strahlung sind.

Inazaki, Oie und Takaoka meinen hierzu:

> Wir glauben, daß der Mechanismus der Entstehung der hydrophilen Gruppen auf der PTFE-Oberfläche mit ArF-Laser-Bestrahlung folgender ist: Einfallende Photonen des ArF-Lasers (6,43 eV) brechen die C-F Molekühlbindungen des PTFEs und vermindern als ersten Schritt die Anzahl der Fluor-Atome an der Oberfläche (Abb. 7.4 S. 139 und Abb. 7.5 S. 139). Dann werden

die nicht abgesättigten Bindungen (=Radikale J.P.) an der Oberfläche durch Gruppen wie Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen und Ethylen-Bindungen (-C=C-Bindungen J.P.) in der Lösung abgesättigt. Diese hydrophilen Moleküle machen die Oberfläche hydrophil. (Zitat nach [Exci3, S. 395])

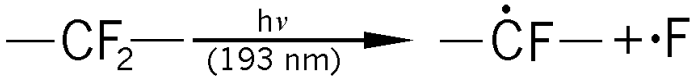


Abbildung 7.4: Abspalten von Fluor aus PTFE durch UV-Licht

Abbildung 7.5: Vergleich der Laserenergie mit den Fluor-Dissoziationsenergien *aus [Exci2, Fig.1]*

Ein völlig anderer Mechnismus wird von der Gruppe um Nobuyuki Ichinose, die die Photomodifikation an FEP[7] mit Triethylamin (TEA) untersuchten (Vergl. Kap. 3.1.2.3 S. 32), vertreten [Exci8]: Hypothese VI

Durch UV-Strahlung wird TEA ionisiert und es entsteht TEA^+ und ein freies Elektron welches nun:

- direkt an das FEP übertragen wird
- oder zuerst in Lösung geht und so durch Diffussion zum FEP übertragen wird.

Damit ergibt sich eine Analogie zu den chemischen Methoden (Kap. 3.2.3 S. 42) und insbesondere zur selektiven Reduktion (Kap. 3.2.3.3 S. 45), wo ebenfalls Elektronen übertragen wurden und den Kohlenstoff in der Polymerkette unter Fluorabgabe reduzierten (Abb. 3.4 S. 42). - Das freie Radikal an der FEP-Kette kann dann die vorher beschriebenen Reaktionen eingehen.

[7] Poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylen)

7.2.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse anhand des Mechannismus

Mit Hilfe von Hypothese III wollen wir die experimentellen Ergebnisse verstehen und sie testen.
Bei der Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 5.7 S. 77) verhält es sich so, daß bei 193 nm die Absorption der Glutaminsäure so stark ist, daß nur bei 0,25% eine ausreichende Dosis an Licht die Oberfläche erreicht und in der Glutaminsäure-Lösung nahe der Oberfläche in ausreichendem Maße reaktive Spezies für die Reaktion erzeugt. Da die Absorption der Glutaminsäure-Lösung bei 248 nm wesentlich geringer ist, muß eine höhere Konzentration und[8] eine höhere UV-Dosis verwendet werden, um im Endeffekt eine ausreichende Anzahl an angeregten Spezies zu erzeugen. Die geringe Absorption von H_2O und die damit verminderte Defluorierung bewirkt wohl, daß der Wert des Kontaktwinkelminimums bei 248 nm gegenüber 193 nm etwas höher ist.

Bei der Fluenz-Abhängigkeit (Abb. 5.9 auf S. 79) verhält es sich so, daß bei niedrigen Fluenzen der Großteil der gebildeten angeregten Spezies reagiert (Kontaktwinkelabfall). Dieser Abfall findet so lange mit steigender Fluenz statt, bis die steigende Anzahl der erzeugten, angeregten Spezies zu einem großen Teil wieder rekombinieren und daher nicht mehr tiefer ins Material einzudringen vermag, um weitere F-Gruppen zu substituieren (Sättigung).

Zersetzung

Die Prozesse die schließlich wieder zu einer Zunahme des Kontaktwinkels führen können, könnten sowohl chemischer Natur sein, als auch durch die erhöhte Rauhigkeit verursacht werden. Die chemischen Prozesse, die dabei eine Rolle spielen, könnten sowohl Zersetzungsprozesse des modifizierten Materiales ($-NH_2$ Gruppen sind ja Chromophore und absorbieren Licht im UV-Bereich des Lasers [Spekt4, S. 305]) als auch Ablationsprozesse des modifizierten Materiales sein.

Bei hohen Fluenzen und/oder vielen Pulsen waren diese Prozesse so stark, daß sie auf der sonst weißen PTFE-Folie durch eine bräunliche Verfärbung zu erkennen waren. Ob daran auch die direkte Zersetzung der Glutaminsäure durch das UV-Licht des Excimerlasers beteiligt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen. Vielleicht zeigt Abb. 5.18(d) (S. 89), die SEM-Aufnahme einer solchen Probe, die auf der Probe abgesetzten Zersetzungprodukte.

Kontaktwinkelhysterese

Die Kontaktwinkelhysterese ist schon bei unbestrahlten PTFE-Proben vorhanden und nimmt dann mit dem sinkenden Kontaktwinkel zu. (Vergl. Tab. 5.4 S. 74.) Die Ursache hierfür ist weniger die Rauhigkeit der Probeno-

[8] Auch eine höhere Konzentration reicht nicht aus um bei 248 nm eine Absorption vergleichbar der bei 193 nm zu erreichen.

berfläche verantwortlich (Vergl. SEM-Aufnahmen: Abb. 5.18(a), 5.18(b) und 5.18(c) S. 89.), sondern wahrscheinlich Heterogenitäten der PTFE-Oberfläche.
Die Heterogenitäten werden auch in der Literatur als Hauptursache für die Kontaktwinkelhysterese bei Polymeren genannt [Chan, S. 49].
Rauhigkeiten, bestehend aus vielen Partikeln mit den Abmessungen von ca. 0,5 μm, sind in Abb. 5.18(d) (S. 89) zu erkennen, hierbei handelt es sich um eine braun verfärbte Probe. Aber bei einem mittleren Kontaktwinkel von 113° (was größer als der von unbestrahltem PTFE mit 108° ist) beträgt die Kontaktwinkelhysterese 30°, was in etwa dem Wert von unbestrahltem PTFE (29°) entspricht. (Vergl. Tab. 5.4 S. 74)

Als Unterschiede der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit zu jenen in der einzigen Veröffentlichung (von Inazaki, Oie und Takaoka [Exci3]) fallen folgende Tatsachen bei Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösung auf:

1. Es wird dort keine Unterscheidung zwischen advancing, receding und mittlerem Kontaktwinkel getroffen. Beim Kontaktwinkel des unbestrahlten PTFE handelt es sich um den advancing Kontaktwinkel (Wert: 120°).

2. Die erzielten Minima in den Kontaktwinkeln finden in dieser Veröffentlichung bei anderen Bestrahlungsparametern statt und ihre Werte scheinen auch niedriger zu sein.
   Das könnte folgenden Grund haben:

   - Die wahrscheinlichste Ursache ist wohl der etwas andere Versuchsaufbau. Die Folie wurde auf der Glutaminsäure-Lösung schwimmend durch die PTFE-Folie hindurch bestrahlt.

7.2.3.1 Radikale

Radikale

Unabhängig vom Medium und den Bestrahlungsbedingungen bleiben vermutlich im PTFE radikalische Gruppen bestehen. In welcher Menge diese Gruppen vorhanden sind und wie lange sie bestehen bleiben, wurde bisher nicht untersucht. Vermutlich wird ein Teil von ihnen im Laufe der Zeit mit dem Luftsauerstoff unter Peroxidbildung reagieren. (Vergl. S. 48 in Kap. 3.2.4.1.) Diese Reaktionen äußert sich in einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Tab. 7.3 S. 142), welche aber nicht mit einer Änderung des Kontaktwinkels korreliert ist. (Vergleiche „Alterung“ in Kap. 3.1.2.2 S. 32.) Vermutliche Ursachen sind:

- Einfluß der Rauhigkeit

- Der Kontaktwinkel ist oberflächensensitiver als XPS. (Oberflächennahe Schichten reagieren sofort mit Luft, während es einige Zeit dauert bis die Luft auch tiefer liegende Schichten im PTFE erreicht und dort reagiert. Und erst wenn diese Schichten mit der Luft reagiert haben, können diese Veränderungen im XPS-Spektrum erfaßten werden.)

Zeitpunkt nach der Bestrahlung	C	F	N	O
sofort nachher	1,0	0,21	0,28	0,029
70 Tage später	1,0	0,28	0,19	0,083
110 Tage später	1,0	0,36	0,22	0,13
220 Tage später	1,0	0,24	0,21	0,28

Tabelle 7.3: Abhängigkeit der Atomverhältnisse einer hydrophilen PTFE-Oberfläche mit dem fortschreiten der Zeit nach der Bestrahlung. Parameter: $\lambda_L = 193\,nm$, $\Phi_L = 27\,mJ \cdot cm^{-1}$, $N_L = 1000$; Medium: gesättigter Hydrazin-Dampf; nach [Exci6, Tab. III]

7.2.3.2 Dicke der modifizierten Schichte

Auf Grund der Ergebnisse der IR-Transmissions und IR-ATR-Spektren wurde der Schluß gezogen, daß die Dicke der modifizierten Schichte maximal Bruchteile von μm (0,1 μm) beträgt. Diese Aussage konnte durch die Ergebnisse der UV/VIS-Transmissions- und UV/VIS-Reflektions-Spektren nicht widerlegt werden. Mit XPS lassen sich Schichten der Dicke 50 bis 100 Å [Chem1, S. 91] untersuchen, dabei wurden immer Veränderungen festgestellt. Damit liegt die Dicke der chemisch veränderten Schichte im Bereich von 5 bis 100 nm.

7.2.3.3 Kristallisation

Im IR-ATR-Spektrum konnte bei bestrahlten Proben gegebenüber unbestrahlten Proben in der 1 μm dicken untersuchten Schichte eine Abnahme der amorphen Peaks festgestellt werden. Durch die UV-Bestrahlung der PTFE-Oberfläche wird möglicherweise die Ordnung in der Oberflächenschicht erhöht. Mögliche Ursachen dafür sind:

1. Erhöhung der Kristallinität (Erwärmung und Rekristallisation)
2. oder die Nachpolymerisation von PTFE-Ketten

7.2.3.4 Hintergrund im Ramanspektrum

chem. Gruppe	*	Bemerkung
$-OH$	N	Siehe im Text unterhalb!
$-NH_2$	N	
$C=O$	N	
$C-H$	N	Da H-Atome am PTFE eine bessere Benetzung bewirken würden (Vergl. $\theta = 93,9°$ von Polyethylen [Chan, S. 38f.]), gilt auch hier das Argument vom Text unterhalb.
Vernet-zung	N	Durch Vernetzung entstehen keine neuen chemischen Gruppen.
Reste von Reaktionsprodukten		
HF	N	HF-Reste würden mit der Zeit ausdiffundieren und so die Fluoreszenz verringern, was nach Tab. 6.7 (S. 106) nicht der Fall ist.
H_2O	N	Im Falle von H_2O sollte sich nach einiger Zeit durch ausdiffundieren von H_2O der Gleichgewichtswassergehalt einstellen und so die Fluoreszenz verringern, was nach Tab. 6.7 (S. 106) nicht der Fall ist.
Radikale wie $H\bullet$, $HO\bullet$, $H_2N\bullet$, $F\bullet$		
	N	Sie reagieren nach der Bestrahlung rasch mit der Luft nachdem sie ausdiffundieren, womit sich die Fluoreszenz verringern würde, was nach Tab. 6.7 (S. 106) nicht der Fall ist.
$C=C$	J	
$C\bullet$	J	

Tabelle 7.4: Ursache des Fluoreszenz-Hintergrundes im Ramanspektrum
$C\bullet$ steht dabei für eine radikalische Gruppe an der PTFE-Kette.
** Mögliche Ursache für Fluoreszenz-Hintergrund?*

Beim Hintergrund im Ramanspektrum handelt es sich vermutlich um einen Fluoreszenz-Hintergrund, der die Form eines breiten Peaks mit einem Maximum bei 562 bis 575 nm und eine Halbwertsbreite von ca. 105 bis 178 nm besitzt. Bestrahlte Proben, die einen minimalen Kontaktwinkel aufweisen, zeigen eine Abhängigkeit dieses Hintergrundes von der Pulszahl nicht jedoch vom Kontaktwinkel der Proben. Dies zeigt, daß dieser Hintergrund wahrscheinlich nicht durch die hydrophilen chemischen Gruppen verursacht

wird, die den Kontaktwinkel von PTFE reduzieren. Tab. 7.4 (S. 143) versucht den Kreis der Kandidaten der chemischen Gruppen und Verbindungen einzuschränken.

So bleiben Radikale an der PTFE-Kette und C=C-Doppelbindungen als mögliche Ursachen für die Fluoreszenz übrig (Tab. 7.4 S. 143).

7.2.4 Welcher Mechanismus?

7.2.4.1 Berechnung zur Spaltung der C-F-Bindung

Laut [Exci3] ist die dort verwendete PTFE-Folie 50 μm dick und transmittiert 30 % des UV-Lichtes ($T = 0,30$). Für Glutaminsäure-Lösungen wird das Optimum des Kontaktwinkels bei $\lambda_L = 193\,nm$, $f_L = 50\,Hz$, $N_L = 1000$, $\Phi_L = 15\,mJ/cm^2$ und $c_{Glut.} = 2,9$ % mit $\theta \sim 5°$ erreicht.

Berechnet man daraus die Energie ($\overline{\Phi}$), die bis zur Grenzfläche mit dem Medium Glutaminsäure transmittiert wird, so ergibt sich:

$$\overline{\Phi} = T \cdot \Phi_L = 0,3 \cdot 15\,mJ/cm^2 = 4,5\,mJ/cm^2 \tag{7.4}$$

Für die folgenden Betrachtungen wird die Dicke der modifizierten Schicht im PTFE mit $d = 1\,nm$ angenommen.

PTFE besitzt eine Dichte von $\rho_{PTFE} \sim 2,3\,g/cm^3$ und daraus läßt sich mit Hilfe der molaren Masse der CF_2-Gruppe $M = 50\,g/mol$ die Anzahl der CF_2-Gruppen ($n(CF_2)$) berechnen:

$$n(CF_2) = \frac{N(CF_2)}{A} = N_A \frac{\rho_{PTFE} \cdot d}{M(CF_2)} \tag{7.5}$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante und A die betrachtete Fläche sind.

$$n(CF_2) = 6,022 \cdot 10^{23}\,T/mol \cdot \frac{2,3\,g/cm^3 \cdot 10^{-7}\,cm}{50\,g/mol} = 2,77 \cdot 10^{15}\,T/cm^2 \tag{7.6}$$

In einer 1 nm dicken PTFE-Schicht sind also $2,77 \cdot 10^{15}$ CF_2-Gruppen pro cm^2 enthalten.

Nun wird die Energie des UV-Lichtes ($\Phi_{abs.}$) berechnet, die in der 1 nm dicken Schicht des PTFEs, die im Kontakt zu Medium steht, absorbiert wird ($\alpha_{193} = 250\,cm^{-1}$):

$$\Phi_{abs.} = \overline{\Phi} \cdot (1 - e^{-\alpha_{193} \cdot d}) \tag{7.7}$$

$$\Phi_{abs.} = 4,5\,mJ/cm^2 \cdot (1 - e^{-250\,cm^{-1} \cdot 10^{-7}\,cm}) = 1,12 \cdot 10^{-7}\,J/cm^2 \tag{7.8}$$

Daraus berechnet sich die Anzahl der Photonen ($n_{Photonen}$) mit:

$$n_{Photonen} = \frac{N_{Photonen}}{A} = \frac{\Phi_{abs.} \cdot \lambda_L}{h \cdot c} \tag{7.9}$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantuum ist.

$$n_{Photonen} = \frac{1,12 \cdot 10^{-7} J/cm^2 \cdot 193 \cdot 10^{-9}\, m}{6,626 \cdot 10^{-34}\, Js \cdot 3 \cdot 10^{8}\, m/s} = 1,09 \cdot 10^{11}\, cm^{-2} \tag{7.10}$$

Das heißt in der 1 nm dicken Schicht werden $1,09 \cdot 10^{11}$ Photonen pro cm^2 absorbiert. Würde nun jedes Photon eine C-F-Bindung spalten, so entspricht das 0,004 % der vorhandenen CF_2-Gruppen und 0,002 % der vorhandenen C-F-Bindungen. Das ist viel zu gering um bei der Modifikation eine Rolle zu spielen.

Für $\lambda_L = 248\, nm$ (5 eV) reicht die Energie eines Photons nicht aus um die C-F-Bindung zu spalten. Das benötigt komplizierte Mechanismen der Spaltung der C-F-Bindung, die wenig effizient sind und außerdem ist die Absorption bei $\lambda_L = 248\, nm$ mit $\alpha_{248} = 158\, cm^{-1}$ wesentlich geringer als bei $\lambda_L = 193\, nm$.

* * *

Eines sei gleich vorweg gesagt: Der Mechanismus der Spaltung der C-F-Bindung (Hypothese V), wie er von der Gruppe um Murahara [Exci1], [Exci2] und der Gruppe um Inazaki [Exci3] vertreten wird, kann auf Grund der Berechnungen in Kap. 7.2.4.1 (S. 144) keinen wesentlichen Beitrag zur Modifikation leisten. Dazu müßten in der 1 nm dicken Schicht sicher 10 % der Bindungen gespalten werden um eine nachweisbare Modifikation zu erreichen.

7.2.4.2 Wasser

Für Wasser erscheint Hypothese II (Defluorierung + thermodynamische Betrachung der Bindungsbildung) am plausibelsten. $H\bullet$ und $HO\bullet$-Radikale werden in gleicher Menge produziert und ein wesentlicher Teil der $H\bullet$-Radikale wird zur Defluorierung verbraucht. Deshalb wird ein Mechanismus benötigt, der die Bildung von $H - C$-Bindungen gegenüber $HO - C$-Bindungen begünstigt. Dies trifft sowohl für das tiefere Eindringen der $H\bullet$-Radikale (Hypothese I) und die thermodynamischen Betrachtungen (Hypothese II) zu. Im Falle von Hypothese I würden sich an der Oberfläche $HO\bullet$-Radikale anreichern und vermehrt $HO - C$-Bindungen bilden, was letzten Endes zu einem annähernd gleichen Anteil an O und H im modifizierten PTFE führen würde. Im Falle von Hypothese II reagieren bevorzugt die $H\bullet$-Radikale zu $H - C$-Bindungen und erhöhen den H-Gehalt gegenüber dem O-Gehalt.

7.2.4.3 Glutaminsäure

Für Glutaminsäure ist Hypothese III (Defluorierung + thermodynamische Betrachtung der Bindungsbildung) am plausibelsten. Hypothese IV (Defluorierung + bessere Diffussion des $H_2N\bullet$-Radikals gegenüber dem $HO\bullet$-Radikal) ist auf Grund der Betrachtungen von S. 138 nicht möglich.

7.2.4.4 Elektronentransfer

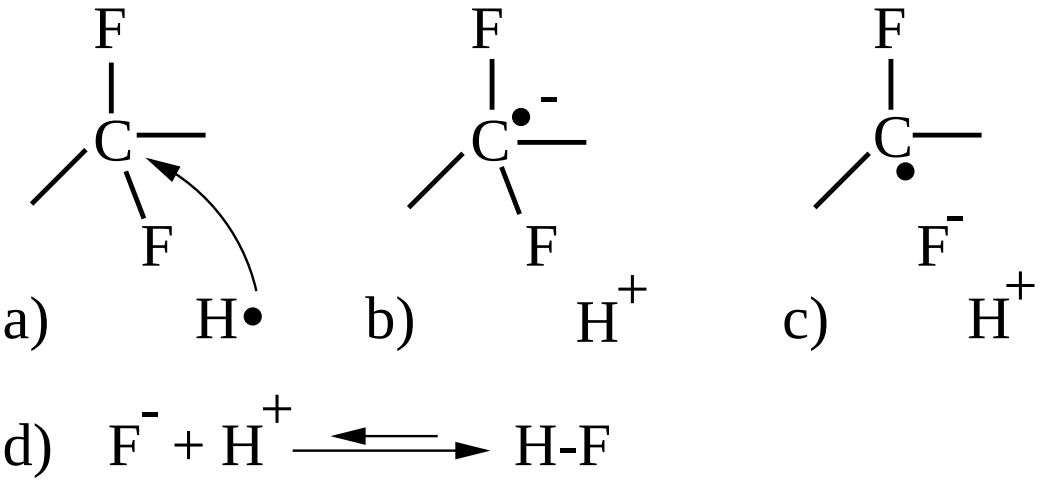


Abbildung 7.6: Möglicher Mechanismus der Defluorierung von PTFE mittels Elektronentransfer
Die Beschreibung der Reaktionsschritte a) bis d) erfolgt im Text unten (S. 146f.).

Der als Hypothese VI vorgestellte Elektronentransfer-Mechanismus könnte bei der Defluorierung von PTFE eine Rolle spielen. Abb. 7.6 (S. 146) zeigt einen möglichen Reaktionsablauf.
Zunächst nähert sich das $H\bullet$-Radikal einem C-Atom in der PTFE-Kette (a). Dann wird das ungepaarte freie Elektron an dieses Kohlenstoffatom übertragen und es entsteht ein stabiles H^+-Ion und eine negative $-\bullet CF_2^--$Radikalgruppe (b). Im nächsten Schritt löst sich ein F^--Ion von dieser Radikalgruppe (c). Diese beiden Ionen H^+ und F^- sind Bestandteile von Flußsäure und mit der undissozierten Form $H-F$ im Gleichgewicht (d). Offen bleibt, ob nicht Schritte b) und c) gleichzeitig ablaufen, sich also das Elektron dem C-Atom annähert während sich das F^--Ion entfernt.

7.3 Ausblick

7.3.1 Interessante Aufgabenstellungen für weitere Versuche

- Abklärung der Frequenz und Durchflußabhängigkeit des Kontaktwinkels für Glutaminsäure-Lösungen
- Untersuchung der pH-Wertabhängigkeit des Kontaktwinkels für Glutaminsäure-Lösungen (Gibt es jene Abhängigkeit, die sich in den Vorversuchen angedeutet hat.)
- Weitere und intensivere Untersuchung des möglichen Unterschiedes zwischen Leitungs-, deionsiertem und hoch reinem Wasser.
- Genaue quantitative Analyse des Trinkwassers (und nicht nur eine quantitative Analyse ausgewählter Anionen)
- Genaue Untersuchung der Abhängigkeit der Absorption der Glutaminsäure-Lösungen von der Konzentration und vom pH-Wert. (Was verursacht den Nebenpeak bei 265 nm? Ist die Aminogruppe die Ursache dafür?)
- Es wäre auch interessant systematische Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen den Kontaktwinkelwerten und den Force-Distance-Curves am AFM durchzuführen. Dabei sollte jedoch eine größere Anzahl von Punkten an der Oberfläche der Proben untersucht werden. Besonderes Augenmerk wird man daher auf die Kraft legen, die notwendig ist, um die AFM-Nadel wieder von der Oberfläche zu lösen.
  Aber man sollte auch Aufnahmen im Tapping-Mode machen, wobei ein Höhenbild (wie im Contact-Mode), ein Amplitudenbild und ein Phasenbild erstellt wird. Bei Anwesenheit eines Wasserfilmes an der Oberfläche kommt zu einem Dämpfen der Schwingung (kleinere Amplitude) und einer Phasenverschiebung.
- XPS- und SIMS-Untersuchungen
- Verwendung der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) [Beyer, S. 48f.] für das Studium von ungepaarten Elektronen (Radikalen) in der modifizierten Probe [Klöpffer, S. 113ff.].
- Untersuchung des pH-Wertes des Mediums nach erfolgter Bestrahlung.

Kapitel 8

Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

[Abl1] **Peter R. Hermann, Boyi Chen, and David J. Moore** in MRS Proc. No. 285, 1993, S. 163-8.

[Abl2] **S. Küper und M. Stuke**; Appl. Phys. Lett., Vol. 54(1), 2 January 1989, S. 4-9.

[Abl3] **C.R. Davis, F.D. Egitto, und S.L. Buchwalter**; Appl. Phys. B, Vol. 54, 1992, S. 227-30.

[Abl4] **Charles R. Davis, Frank D. Egitto**; Chemtech March 1995, S. 44-50.

[Abl5] **Graciela B. Blanchet und C. R. Fincher, Jr.**; Appl. Phys. Lett., Vol. 65(10), 5 Sep. 1994, S. 1311-13.

[Abl6] **Satoshi Wada, Hideo Tashiro, Koichi Toyoda, Hiroyuki Niino, Akira Yabe**; Appl. Phys. Lett., Vol. 62(3), 18 Jan. 1993, S. 211-3.

[Abl7] **H.R. Philipp, H.S. Cole, Y.S. Liu, T.A. Sitnik**; Appl. Phys. Lett., Vol. 48(2), 13 Jan. 1986, S. 192-4.

[Abl8] **Peter R. Hermann, Boyi Chen, David J. Moore, Mark Canaga-Retnam** in MRS Proc. No. 236, 1992, S. 53-8.

[Abl9] **B. Luk'yanchuck, N. Bityurin, S. Anisimov, D. Bäuerle**; Appl. Phys. A, Vol. 57, 1993, S. 367-74.

[Abl10] **G.C. D'Couto, S.V. Babu, F.D. Egitto, und C.R. Davis** in MRS Proc. No. 285, 1993, S. 157-62.

[Abl11] **S. Küper und M. Stuke**; Appl. Phys. B, Vol. 44, 1987, S. 199-204.

[Abl12] **B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann**; Appl. Phys. A, Vol. 63, 1996, S. 109-15.

[Abl13] **Hiroyuki Niino und Akira Yabe**; Appl. Phys. Lett., Vol. 60(21), 25 May 1992, S. 2697-9.

[Abl14] **S.T. Li, Arenholz, J. Heitz, D. Bäuerle**; Appl. Surf. Sci., Vol. 125, 1998, S. 17-22.

[AIPH] **Dwight E. Gray (Ed.)**; *American Institute of Physics Handbook*; McGraw-Hill Book Company, 1972.

[Alt1] **J.Q. Sun, I. Bello, S. Bederka, W.M. Lau, Zhangda Lin**; J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), May/Jun. 1996, S. 1382-6.

[Alt2] **R.R. Rye, A.J. Howard, A.J. Ricco**; Thin Solid Films Vol. 262, 1995, S. 73-83.

[Alt3] **E.C. Oniyiriuka, L.S. Hersh, W. Hertl**; Applied Spectroscopy, Vol. 44, No. 5, 1990, S. 808-11.

[Alt4] **A. Brezini, F. Hamdache**; phys. stat. sol. (a), Vol. 133, 1992, S. K41-4.

[Alt5] **Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi, Hyung-Jim Jung, Seok-Keun Koh, Ki Hyun Yoon**; J. Mater. Res., Vol. 12, No. 1, Jan. 1997, S. 277-82.

[Alt6] **D.R. Wheeler and S.V. Pepper**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. 20(2), February 1982, S. 226-32.

[Alt7] **J.K. Simons, S.P. Frigo, J.W. Taylor, R.A. Rosenberg**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 12(3), May/Jun 1994, S. 681-9.

[Alt8] **Donald R. Wheeler, Stephan V. Pepper**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 8(6), Nov/Dec 1990, S. 4046-56.

[Alt9] **John A. Glass, Jr., Seong-Don Hwang, Saswatti Datta, Brain Robertson, James T. Spencer**; J. Phys. Chem. Solids, Vol. 57, No. 5, S. 563-70.

[Alt10] **B.W. Callen, M.L. Ridge, S. Lahooti, A.W. Neumann, R.N.S. Sodhi**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 13(4), Jul/Aug 1995, S. 2023-9.

[Alt11] **A.B. Ponter, W.R. Jones Jr., R.H. Jansen**; Polymer Engineering and Science, Vol. 34, Iss. 16, S. 1233-8 (INSPEC-Abstract).

[Alt12] **Chin-An Chang, J.E.E. Baglin, A.G. Schrott, K.C. Lin**; Appl. Phys. Lett., Vol. 51(2), 13 Jul. 1987, S. 103-5.

[Alt13] **Chin-An Chang**; Appl. Phys. Lett., Vol. 51(16), 19 Oct. 1987, S. 1236-8.

[Alt14] **N. Tishkov, N.N. Fedosenko, S.A. Chizhik**; European Workshop. Materials for Advanced Metallization. MAM'97 Abstracts Booklet (IEEE Cat. No.97TH8287), S. 163 (INSPEC-Abstract).

[Alt15] **M.-R. Yang, K.-S. Chen**; Materials Chemistry and Physics, Vol. 50, Iss. 1, S. 11-4 (INSPEC-Abstract).

[Alt16] **Seok-Keun Koh, Sung-Chul Park, J.W. Soek, S.C. Choi, W.K. Choi, Hyung-Jin Jung**; Materials Modification and Systhesis by Ion Beam Processing. Symposium, S. 523-8 (INSPEC-Abstract).

[Alt17] **Seok-Keun Koh, Sung-Chul Park, Chang-Kyu Choi, Seok-Kyun Song, Hyung-Jin Jung, K.D. Pae**; Ion-Soild Interactions for Materials Modification and Processing. Symposium, S. 335-340 (INSPEC-Abstract).

[Atlas] *DMS Raman/IR Atlas organischer Verbindungen*; herausgegeben vom Insitut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie Dortmund durch **B. Schrader, W. Meier**; Vol. 2, Groups F-O; 1. Nachdruck, 1978 der 1. Auflage; 1975

[Aren] **Arenholz, Enno**, *Modifikation auf Polymereoberflächen nach der Bestrahlung mit UV-Excimer-Laserlicht*, Dissertation an der Johannes Kepler Universität, Linz, Ausgust 1994

[Band] **Kazuhiko Seki, Hiroshi Tanaka, Toshiaki Ohta, Yuriko Aoki, Akira Imamura, Hitoshi Fujimoto, Hiromichi Yamamoto und Hiroo Inokuchi**; Physica Scripta, Vol. 41, 1990, S. 167-71.

[Bäu86] **Bäuerle, Dieter**, *Chemical Processing with Lasers: Springer Series in Materials Science, Volume 1*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986

[Bäu96] **Bäuerle, Dieter**, *Laser Processing and Chemistry*, Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996

[Beyer] **Beyer, Haus; Walter, Wolfgang**; *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1984

[Billmeyer] **Fred W. Billmeyer, Jr.**; J. Appl. Phys., Vol., 18, No. 5, May 1947, S. 431-4.

[Breu96] **J. Breuer**; *Modifikation von Polymeren mit UV-Excimerlaserstrahlung am Beispiel Polypropylen*, Laser und Optoelektronik, Vol. **28**(6)/1996, S. 48-55.

[Calvert] **Calvert, Pitts**; *Photochemistry*; ?

[Chan] **Chi-Ming Chan**; *Polymer Surface Modification and Characterization*; Hanser-Verlag; Munich - Vienna - New York; 1. Aufl., 1993.

[Chem1] **Heinz Brecht, Franz Mayer und Herbert Binder**; Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. **33**, 1973, S. 89-100 (Nr. 491).

[Chem2] **Edward R. Nelson, T. J. Kilduff, and A.A. Benderly**; Industrial And Engineering Chemistry, Vol. 50, No. 3; March 1958, S. 329-30.

[Chem3] **D.J. Barker, D.M. Brewis, R.H. Dahm, L.R.J. Hoy**; POLYMER, Vol. 19, Jul. 1978, S. 856-7.

[Chem4] **J. Jansta and F.P. Dousek**; Electrochimica Acta, Vol. 26, S. 233-7.

[Chem5] **Katsumi Yoshino, Shozo Yanagida, Toshihiko Sakai, Takayuki Azuma, Yoshio Inuishi and Hiroshi Skurai**; Japanese J. Appl. Phys. Lett., Vol. 21, No. 5, May 1982; S. 301-2.

[Chem6] **D.J. Barker, D.M. Brewis, R.H. Dahm, L.R.J. Hoy**; J. Mater. Sci., Vol. 14, 1979, S. 749-551.

[Chem7] **Christine A. Costello and Thomas J. Mc Carthy**; Macromolecules; 1984, Vol. 17, S. 2940-2.

[Chem8] **Derek McHardy Brewis, Ralf Hugo Dahm and Michael Boguslaw Konieczko**; Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. **43**, 1975, S. 191-4 (Nr. 659).

[ChemLex] **Römpp Chemie Lexikon**, herausgegeben von Prof. Dr. Jürgen Falbe und Prof. Dr. Manfred Regitz, Georg Thieme Verlag; Stuttgart - New York; 9. Auflage, o.J..

[Datenlogger] Dokumentation zum Datenlogger IDL100 der Firma Ganther.

[Ency] **Krik-Othmar**, Encyclophedia of Chemical Technology, Volume 11, third edition, John Wiley & Sons; New York, Chichester, Brisbane, Toronto; o.J..

[Exci1] **Masataka Murahara and Masayuki Okoshi**; Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 6, No. 3, 1993, S. 379-84.

[Exci2] **Masataka Murahara, Masayuki Okoshi, K. Toyoda**; J. Mater. Res., Vol. 7, No. 7, Jul. 1992, S. 1912-6.

[Exci3] **Satoshi Inazaki, Tomonori Oie and Hidetsugu Takaoka**; Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 7, No. 2, 1994, S. 389-96.

[Exci4] **Hiroyuki Niino and Akira Yabe**; Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 25, 20 Dec. 1993, S. 3527-9.

[Exci5] **Hiroyuki Niino and Akira Yabe**; Appl. Surf. Sci., Vol. 96-98, 1996, S. 550-7.

[Exci6] **Hiroyuki Niino, Toshinori Murao, Sowjun Matsumura and Akira Yabe**; Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 267, 1995, S. 365-74.

[Exci7] **Stefan Lätsch, Hiroyuki Hiraoka and Joachim Bargon**; *Metal Deposition on Laser Modified Fluoropolymer Surfaces*; Abstracts of Oral and Poster Presentations, Asian Photochemistry Conference, June 23-26, 1996, S. 134.

[Exci8] **Nobuyuki Ichinose, Masharu Maruo, Shunichi Kawanishi, Yoshinobu Izumi, and Tadashi Yamamoto**; Chemistry Letters, 1995, S. 943-4.

[Exci9] **Atsushi Okada, Yasuo Negishi, Yuichi Shimizu, Shun'ichi Sugimoto, Masanobu Nishii and Shunichi Kawanishi**; Chemistry Letters, 1993, S. 1637-8.

[Exci10] **Hiroyuki Niino, Hiroaki Okano, Kazuyuki Inui and Akira Yabe**; Appl. Surf. Sci., Vol. 109/110, 1997, S. 259-63.

[Exci11] **M. Murahara and K. Hatao**; *Excimer Laser Induced Photochemical Large Surface Modification of Teflon to Improve the Adhesive Strength*; Abstracts of Oral and Poster Presentations, Asian Photochemistry Conference, June 23-26, 1996, S. 128.

[Exci12] **Stefan Lätsch, Hiroyuki Hiraoka and Joachim Bargon**; *Metal Deposition on Laser Modified Teflon Surfaces* in MRS Proceed. No. 385, 1995, S. 239-44.

[Exci13] **Masayuki Okoshi, Masataka Murahara und K. Toyoda**; MRS Proceedings No. 201, 1991, S. 451ff.

[Exci14] **Masataka Murahara, Masayuki Okoshi und K. Toyoda**; Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 2502, 1995, S. 611-6. (INSPEC-Abstract).

[Exci15] **Masayuki Okoshi, K. Toyoda und Masataka Murahara**; Advanced Laser Processing of Materials - Fundamentals and Applications. Symposium., 1996, S. 655-60 (INSPEC-Abstract).

[Exci16] **M. Chtaib, E.M. Roberfroid, Y. Novis, J.J. Pireaus, R. Caudano, P. Lutgen und G. Feyder**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 7(6), Nov/Dec 1989, S. 3233-7.

[Gmelin] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Aufl., 1982; F - Fluor; Vol. 3.

[Good] ***Goodfellow*** *Metals Alloys Compounds Ceramics Polymers Composites*; Catalogue 1995/96.

[HandSpekt] **J. W. Robinson (Ed.)**; *Handbook of Spekctroscopy*; Vol. II, CRC Press, Cleveland, 1974.

[Haken] **Hermann Haken & Hans Christoph Wolf**; *Atom- und Quantenphysik* Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen; Springer-Verlag, 5. Auflage, 1993.

[Holle] **Holleman, Arnold F., Nils Wiberg;** Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter De Gruyter, Berlin-New York, 91.-100. Aufl., 1985.

[Heitz] Persönliche Mitteilung von Dr. Johannes Heitz meinem Betreuer, November 1997

[Herzberg] **Gerhard Herzberg**; *Molecular Spectra and Molecular Structure; Vol. III: Electronic Spectra And Electronic Structure Of Polyatomic Molecules*; Von Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1966.

[Houben-Weyl] *Methoden der organischen Chemie (**Houben-Weyl**)*; herausgegeben von Eugen Müller; Band III; *Physikalische Forschungsmethoden, Teil 2*, 4. Aufl., 1955, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

[Ibach] **Harald Ibach, Hans Lüth**; *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*; Springer-Verlag, Berlin, ...; 3. Aufl., 1990.

[IR1] **Howard W. Starkweather, Jr., Raymond C. Ferguson, D. Bruce Chase, James M. Minor**; Mocromolecules, Vol. 18, 1985, S. 1684-6.

[JKU] *Trinkwasseranalyse* durchgeführt im Rahmen eines Praktikum am Institut für Chemie, Abteilung: Analytische Chemie; Brief von Herrn Univ.Ass. Mag. Dr. Christian Klampfl vom 13.6.1997 an Frau Heidi Brezinia.

[Kirch] **Kirchebner, Andreas**; *Dendritisches Wachstum auf PET*, Diplomarbeit an der Johannes Kepler Universität, Linz, Oktober 1997

[Klöpffer] **Walter Klöpffer**; I*ntroduction to Polymer Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.

[Lamp1] **Johannes Heitz, Hiroyuki Niino, and Akira Yabe**; Appl. Phys. Lett., Vol. 68 (19), 6 May 1996, S. 2648-50.

[Lamp2] **Johannes Heitz, Hiroyuki Niino, and Akira Yabe**; Japanese J. Appl. Phys., Vol. 35 (1996), Part 1, No. 7, July 1996, S. 4110-6.

[Lamp3] **L.J. Matienzo, J.A. Zimmermann, F.D. Egitto**; J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 12(5), Sep./Oct. 1994, S. 2662-71.

[Lambda1] **Lambda Physik GmbH.**; "LPX, The 5th Generation in Excimer Lasers"; 1989.

[Him96] **Himmelbauer, Manfred**, *Ablation von organischen Polymeren unter dem Einfluß variabler UV-Laserpulse*, Dissertation an der Johannes Kepler Universität, Linz, August 1996

[Mau96] **Maurer, Linus**, *Ablation und Strukturbildung von Kunststoffoberflächen mit UV-Laserlicht*, Diplomarbeit an der Johannes Kepler Univeristät, Linz, August 1996

[MolVorl] **Vorlesungs-Skriptum *Molekülphysik***, gehalten von Dr. Johannes Heitz an der Johannes Kepler Universität im WS 1997/98.

[mLogger] Dokumentation zum μLogger

[Näs88] **Näser, Lempe, Regen**, *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 18. Aufl., 1988.

[Nam82] **Y. Kawamura, K. Toyda, S. Namba**: Appl. Phys. Lett., Vol. **40**, 1982, S. 374 ff.

[Organikum] **Organikum** Organisch-chemisches Grundpraktikum; 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.

[Ort] **Ortwein, Christoph**, Fortsetzung der Arbeit von M. Himmelbauer, Diplomarbeit an der Johannes Kepler Universität, Linz, 1998, in Arbeit.

[Pat1] **Plunkett, R.J.** (to Kinetic Chemicals, Inc.), *U.S. Pat. 2,230,654* (Feb. 4, 1941)

[Pat2] **Britsh Thomson-Houston Co.**; *Ltd Brit. Patent 659,439* (Oct. 24, 1951)

[Pat3] **Hochberg, J.**, (to E. I. duPont de Nemours & Co.), *U. S. Patent 2,710,226* (June 7, 1955)

[Pat4] **Purvis, R. J., Beck, W. R.** (to Minnesota Mining & Manufacturing Comp.), *U. S. Patent 2,789,063* (April 16, 1957)

[Pat5] **Minnesota Mining & Manufacturing Comp.**, British Patent 265,284 (Jan. 9, 1957)

[Pat6] **E. I. duPont de Nemours & Co.**; Belgian Patent 548,516.

[Pat7] **Rappaport, G.** (to General Motors Corp.), U. S. Patent 2,809,130 (Oct. 8,1957)

[Period] ***Periodic Table Of Elements***; Sargent-Welch Scientific Company, Skokie, 1980.

[PerkinE] *Instuctions Frustrated Multiple Internal Reflection Accessory*; Perkin-Elmer; Norwalk, Connecticut; March 1971.

[Polymer] **J. Brandrup and E. H. Immergut**, *Polymer Handbook*, Third Edition, John Wiley & Sons; New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore

[Raaf] **Prof. Dr. Hermann Raaf, Prof. Dr. Hermann Römpp**; *Chemie des Alltags*; Von Alkohol bis Zündholz; Kosmos Gesellschaft der Naturfreunde Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart; 26. Aufl., 1985.

[Raman1] **D.J. Cutler, P.J. Hendra, R.R. Rahalkar, M.E.A. Cudby**; Polymer, Vol. 22, June 1981, S. 726-30.

[Schw88] **Schwarz, Otto** (Hrg.), *Kunststoffkunde*, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2. Aufl., 1988

[Seminar] von mir selbst: **Josef Pühringer**; *Chemical surface modification of polymers by UV- and VUV-irradiation*; Mo., 15. Dez. 1997; Angewandte Physik, Univeristät Linz

[Spekt1] **Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh**; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag; Stuttgart , New York; 2. Aufl. 1984.

[Spekt2] **Prof. Dr. Wilhelm Simon, Dr. Thomas Clerc**; *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden* (Band 7 der Reihe: *Methoden der Analyse in der Chemie* herausgegeben von Prof. Dr. Friedrich Hecht, Dr. Rudolf Kaiser, Prof Dr. Heinrich Kriegsmann, Prof. Dr. Wilhelm Simon); Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1967.

[Spekt3] **James W. Cooper**; *Spectroscopic Techniques for Organic Chemists*; John Wiley & Sohn, o.J.

[Spekt4] **William A. Guillory**; *Introduction to Molecular Structure and Spectroscopy*; Allyn and Bacon, Inc.; Bosten London Sydney Toronto, 1977

[Sri82] **R. Srinivasan, V. Mayne-Banton**: Appl. Phys. Lett., Vol. **41**, 1982, S. 576 ff.

[Steinbauer] **Erich Steinbauer**; Skriptum der Vorlesung „*Messung und Steuern mit dem PC*“ gehalten im SS 1995 an der Johannes Kepler Univeristät, Linz.

[Synchr] **H. Nakaishi, Y. Tsutsui and H. Takada**; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 80, 1996, S. 85-8.

[UniPhys] **Francis W. Sears, Mark W. Zemansky, Hugh D. Young**; University Physics; Addinson-Wesley; 7. Auflage, 1987.

[Young] **R.J. Young, R.A. Lovell**; *Introduction to Polymers*; Chapman & Hall, London, New York, Tokyo, Mellbourn, Madras, 2. Ed. 1991.

Teil IV

Anhang

Anhang A

Software

Die Programme wurden alle in ANSI-C (unter MS-DOS) geschrieben und mit einem Borland Turbo C++ 3.0-Complier übersetzt.

A.1 Das Bestrahlungsprogramm

Name: PTFE.EXE

Aufruf-Parameter: keine

Betriebssystem: MS-DOS (Das DOS-Fenster von WINDOWS 95 ist ungeeignet, da WINDOWS 95 nach einiger Zeit in den Standby-Modus wechselt und dann das Timing im Programm gestört ist.)

A.1.1 Zweck

Dieses Programm steuert und koordiniert alle Vorgänge, die zur Bestrahlung der PTFE-Folien im Reaktor notwendig sind.

Als erster Schritt wird der Laser auf Betriebsbereitschaft umgeschaltet. (Die Hochspannung wird eingeschaltet.) Dann wird der Reaktor mit Hilfe der IEEE-gesteuerten Schrittmotoren und der beiden Verschiebeeinheiten in die gewünschte x-y-Anfangsposition gefahren. Danach wird mit der gewünschten Anzahl von Pulsen in der gewünschten Frequenz bestrahlt, wobei die Lasertriggerung via IEEE-Bussteuerung vom Programm durchgeführt wird. Optional ist es möglich die Energie jedes Laserpulses über eine Photodiode zu bestimmen. Danach wird der Reaktor in die Position für die nächste Bestrahlung gefahren. Die Abfolge der behandelten Flächen ist dabei folgende (Siehe Abb. A.1 auf S. IV): Es wird in einer Ecke begonnen und der Reaktor wird in Schleifen nach unten bewegt.

Diese Abfolge von Bewegung des Reaktors und Bestrahlung wird so lange wiederholt bis die gewünschte Anzahl von Flächen bestrahlt ist.

A.1.2 Beschreibung

A.1.2.1 Voraussetzungen:

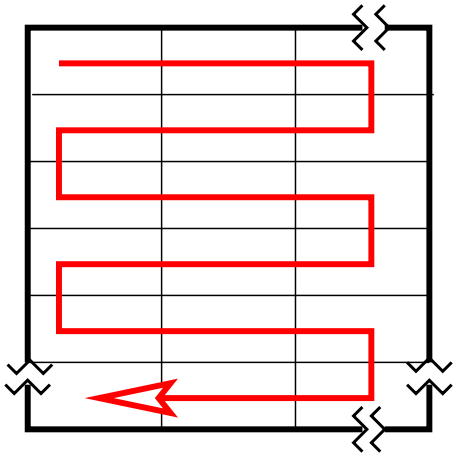


Abbildung A.1: Abfolge der zu bestrahlenden Felder im Bestrahlungsprogramm

1. PC, der den Laser steuert, ist mit einem Nullmodemkabel (3-Drähte genügen) [Steinbauer, S. 212] mit der im Programm anzugebenden seriellen Schnittstelle des PCs zu verbinden, auf dem das Bestrahlungsprogramm läuft.

2. Vor dem Programmstart oder nach dem Eingeben der Parameter ist der Laser-PC auf Remote-Control (im Menü Options) und eine Baudrate von 9600 einzustellen. Es wird im Programm nochmals darauf hingewiesen.

3. Adresse der IEEE-Bus-kontrollierten Schrittmotorsteuerung: 3

4. Adresse der IEEE-Bus-kontrollierten Steuerung für Triggerung und Abschwächer: 2

5. Schalter für externe Triggerungsquelle des Laser in Stellung 1 bringen. (Die Triggerung geschieht über die IEEE-Bus-kontrollierte Steuerung)

6. Adresse des Multimeters (HP 3455A): 6

7. Adresse des Scanners (HP 709): 41

8. Kanal (am Scanner) für die Photodiode: 1 (Variable im Quellcode: CANAL_PHOTO)

A.1.2.2 Eingaben:

- Nachdem Starten des Programmes erscheint ein neuer Bildschirm mit einer Copyright-Meldung. - Weiter durch Drücken von ENTER.

```
Default-Datei / default-file
(c) by Josef Pühringer   27.2.1997
COM 2
Pulse / pulses:     20
Frequenz / frequency:  4.00 Hz
Bestrahlte Fläche / radiated area:    1.00 x   1.00 mm
Abstand von Startecke / distance from
starting-corner:    1.00 x   1.00 mm
Anzahl der Flächenstcke / number of areas:  2 x 2
Überlappungsfaktor / overlap-factor:   1
Energie-Messung / energy-measurment (X)
Abschwächer positionieren / put decreaser in certain
position ( )
Abschwächer-Einstellung / decreaser-position:  100
```

Abbildung A.2: Inhalt der Datei FIRST.DAT

- Es folgt ein neuer Bildschirm mit der Frage nach der Sprache, die das Programm verwenden soll. Dabei kann man:
  Deutsch durch Drücken von [G] oder [g] und
  Englisch durch Drücken von [E] oder [e] wählen.
  Durch Drücken von [ENTER] wird der angezeigte Defaultwert gewählt.

- Es folgt ein neuer Bildschirm (Siehe Abb. A.4 auf S. VIII.) auf dem alle einzugebenden Größen und ihre Werte aus der Datei FIRST.DAT[1] erscheinen. (Siehe Abb. A.2 S. V.) Ganz oben erscheint die Frage, ob diese Werte verwendet werden sollen. [J] / [j] [2] oder [N] / [n] drücken.
  Durch Drücken von [C] oder [c] kommt man in einen anderen Programmteil, der es erlaubt den Reaktor zu bewegen. (Er wird hier nicht beschrieben werden.)
  Wird [J] gedrückt, so werden die angezeigten Parameter verwendet, und es wird mit den Vorbereitungen zur Bestrahlung begonnen. (Siehe Kap. A.1.2.3 S. VII.)
  Wenn [N] gedrückt wird, so wird mit der Eingabe der voher aufgelisteten Parameter begonnen. Die vorher angezeigten Werte werden nun als Defaultwerte in Klammern angezeigt. Sie können durch drücken von [ENTER] gewählt werden.

[1] Existiert diese Datei nicht, so werden im Quellecode gegebene Defaultwerte verwendet.
[2] in der englischen Version ist stattdessen immer [Y] / [y] zu drücken

Eingabeparameter

- Eingabe der Nummer der seriellen Schnittstelle über die der PC, auf dem das Programm läuft, mit dem Laser-PC verbunden ist (COM 1, 2, 3, 4).

Laserparameter:

- „Pulszahl“: ist Anzahl der Pulse pro bestrahlter Fläche
- „Frequenz der Pulse“: ist die Repetionsrate des Lasers. Der minimale Wert beträgt 0,1 Hz und der maximale Wert beträgt 50 Hz. Falls man mit der Energiemessung arbeitet, dann beträgt die maximale Frequenz nur 4,5 Hz. - Falls der Wert jetzt zu hoch gewählt wird, so wird er im Falle der Energiemessung nach dem Ende des Eingebens auf 4,5 Hz gesetzt, was durch eine kurze Meldung am Bildschirm angezeigt wird.

„Parameter für bestrahlte Fläche“
Abmessungen der bestrahlten Fläche

- in x-Richtung
- in y-Richtung

Koordinaten des Startpunktes

- in x-Richtung
- in y-Richtung

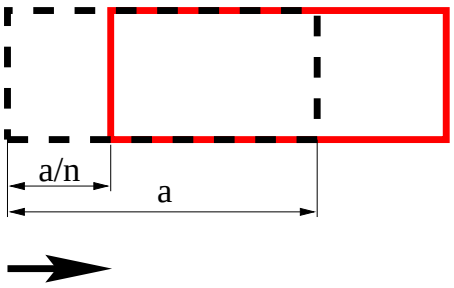


Abbildung A.3: Überlappen der bestrahlten Fläche bei einem Überlappfaktor von n größer eins. *Dabei wird der Reaktor nur um die Strecke a/n weiterbewegt, was der große Pfeil am Rande andeutet.*

Anzahl der Flächenstücke

- in x-Richtung
- in y-Richtung

* * *

- Überlappungsfaktor (n): Er gibt an um welchen Bruchteil der Abmessung der bestrahlten Fläche der Reaktor für die nächste Bestrahlung weiter bewegt wird. Das führt zu einem Überlappen der bestrahlten Flächen und zu einer gleichmäßigeren Bestrahlung. (Vergleiche Abb. A.3 auf S. VI.) Das ist allerdings nur in x-Richtung möglich. Der gleiche Effekt läßt sich auch erreichen, wenn man die „Größe der bestrahlten Fläche“ entsprechend kleiner wählt.

- Soll die Energie jedes Pulses während der Bestrahlung gemessen werden?
  Falls [J], so werden Mittelwert, Standardabweichung, Minimalwert, Maximalwert und die Anzahl der Meßwerte bestimmt und nach dem Ende der Bestrahlung in einer Datei gespeichert. Der Name der Datei wird abgefragt. Im Falle von NONE wird nichts abgespeichert.

- Soll der Abschwächer in eine bestimmte Stellung gefahren werden?
  Normalerweise wird die Abschwächerstellung beim Einstellen der Energie (Fluenz) bestimmt, daher ist hier normalerweise [N] zu drücken.

- Falls man aber [J] gedrückt hat, so wird nun nach der Position in Schritten gefragt.

A.1.2.3 Ablauf

Als nächstes folgt ein neuer Bildschirm mit Anweisungen für den Laser-PC. Diese sollten nun ausgeführt werden.

O für Options drücken Remote Control im erscheinenden Pulldown-Menü wählen. Baudrate 9600 einstellen G für Go drücken

```
Standard Einstellungen verwenden?  (J/N)
(C für manuelles Bewegen der Schrittmotoren.)

Standard-Prozeß-Parameter:

Serielle Schnittstelle für Kommunikation Lasers-Rechner
COM 2
Laser-Parameter:
Pulszahl:  20
Frequenz der Pulse:   4.0 Hz
Paramter für bestrahlte Fläche:
1.)  bestrahlte Fläche
x:   1.00 mm
y:   1.00 mm
2.)  Abstand von Startecke
x:    1.00 mm
y:    1.00 mm
3.)  Anzahl der Flächenstücke
x:  2
y:  2
4.)  Überlappungsfaktor (zur Homogenisierung der bestrahlten
Fläche):   1
Soll Energie während der Bestrahlung gemessen werden?  Ja
Soll Abschwächer in bestimmte Stellung gebracht werden?
Nein
```

Abbildung A.4: Bildschirm mit der Anzeige aller Parameter und deren Defaultwerten

Der Laser-PC ist nun für den Beginn der Bestrahlung bereit. Nun ist am PC, auf dem das Programm läuft, ENTER zu drücken um den Bestrahlungsvorgang zu starten. Ein Abbrechen des Programmes ist durch Drücken von von Q, q oder E, e möglich. Es folgt der Bestrahlungsvorgang, wie er schon in Kap. A.1.1 auf S. III kurz geschildert wurde.

Nach erfolgter Bestrahlung kommt die Frage, ob die Bestrahlungsparameter gespeichert werden sollen. Es macht allerdings nur dann Sinn J zu drücken, falls man die Bestrahlungsparameter von Hand eingegeben hat (oder man diese als Datei[3] abspeichern möchte). Drückt man N, so wird das Programm beendet.

[3]natürlich mit einem anderen Namen als FIRST.DAT

Drückt man J, so wird man gefragt, ob die Bestrahlungsparamter in die Default-Datei (FIRST.DAT) geschrieben werden sollen. Man drücke J für das Abspeichern in der Datei FIRST.DAT oder N für das Abspeichern in einer anderen Datei, deren Namen man einzugeben hat.

Abbrechen Das Programm kann jeder Zeit auch während der Bestrahlung durch Drücken von Q, q oder E, e abgebrochen werden.

Fehlerbearbeitung Es wurde versucht alle Fehler, die auftreten können, entsprechend abzufangen und zu bearbeiten.
Bei Eingabefehlern werden die Defaultwerte verwendet. Bei sonstigen Fehlern wird das Programm beendet und eine Fehlermeldung mit der Angabe der möglichen Ursache am Bildschirm ausgegeben.

Falls das nichts helfen sollte, ist es ratsam, nochmals die Voraussetzungen zu überprüfen.

A.1.2.4 Programmaufbau

PTFE1.C	enthält das Hauptprogramm, sowie alle Eingabe- und Ausgabe-Programme
DECREASE.H	enthält alles zum Bewegen des Abschwächers (via IEEE-Bus [Mau96, S. 35])
GETTIME.H	enthält Unterprogramme zur genauen Zeitmessung unter DOS. Die Genauigkeit beträgt dabei unter einer msec im Gegensatz zur 55 msec Genauigkeit der Standard-Zeitmessung von MS-DOS. [Steinbauer, S.166ff.] insbesondere [Steinbauer, S.169ff.].
HP3455A.H	enthält Unterprogramme zum Initialisieren und Einlesen des Multimeters HP 3455A via IEEE-Bus.
LASER.H	Unterprogramme zum Bedienen des Lasers. * Der Laser wird durch Übermittlung einer bestimmten Zeichenkette via RS232 in den aktiven Zustand (Hochspannung: ein) versetzt oder dieser abgeschaltet. * Triggerung des Lasers via IEEE-Bus
MOTOR.H	enthält alle Unterprogramme zum Bewegen der Schrittmotoren (via IEEE-Bus [Mau96, S. 35]) Die verwendeten Schrittmotoren machen 24 Schritte pro Umdrehung und benötigen je fünf Leitungen (eine Ground- und vier Signalleitungen). Sie wurden aus einem Drucker ausgebaut und sind mit 24 V zu betreiben, wobei sie sehr warm werden, weshalb sie im Stillstand nur mit 9 V gespeist werden.
RS232.H	enthält alle Unterprogramme zur Initialisierung und der Datenübertragung über die serielle PC-Schnittstelle RS232.
SCAN709.H	enthält die Unterprogramme zum Bedienen des Scanners, der zwischen verschiedenen Kanälen hin und herschaltet. Er wird via IEEE-Bus geschaltet.
WORDS.H	enthält Unterprogramme zur Bearbeitung von Zeichenketten.

Die Kommentare in den Listings der Dateien (von oben) wurden sowohl auf Deutsch als auch auf Englisch verfaßt.

A.2 Das Konvertierungsprogramm für die Spektren

Name: KONVERT.EXE

Aufruf-Parameter: keine

Betriebssystem: MS-DOS (Auch das DOS-Fenster von WINDOWS 95 ist geeignet.)

A.2.1 Zweck

Dieses Programm wurde geschrieben, um die Meßwertedatei, die von der μLogger-Software erstellt wurde [mLogger] einzulesen, wobei eine Datei das gemessene Signal (meist war es die Transmission oder Absorbanz des Spektrometers) enthält, während die zweite Datei ein Clock-Signal enthält. Das Clock-Signal gibt an, ob ein Spektrum aufgenommen wird oder nicht. (Siehe auch „messen/nicht-messen“ in Kap. A.2.2.2 auf S. XII.)

Aus den Meßwerten wurde mit Hilfe der Punkte, bei denen das Spektrometer angehalten wurde[4] und das Clocksignal seinen Zustand wechselte, die Wellenlänge der einzelnen Meßpunkte bestimmt. Das Ergebnis dieses Berechnungs- und Selektions-Prozesses wird in einer Datei gespeichert.

Die Aufgabe die dieses Programm erledigt, läßt sich ohne weiteres auch mit einem Makro in Origin erledigen.

A.2.2 Beschreibung

A.2.2.1 Voraussetzungen

Vom Programm werden nur ASCII-Dateien, die von der μLogger-Software erstellt werden und die Endung #AS tragen eingelesen [mLogger]. Sie bestehen aus einem Headerteil mit fixer Zeilenzahl, der vom Programm ignoriert wird und den gemessenen Werten als Zahlen-Reihe. Siehe auch Seite XIV (Dateiaufbau).

A.2.2.2 Ablauf & Eingaben

- Als erstes folgt nach dem Programmstart die Frage nach der Sprache in der die Texte ausgegeben werden sollen. Dabei ist E bzw. e für Englisch oder G bzw. g für Deutsch zu drücken.

[4] Gitterwechsel, Lampenwechsel, Detektorwechsel, ...

- Dann folgt die Frage: Welches Spektrometer / Meßgerät wurde verwendet?

  - (1) für Perkin-Elmer-IR-Spektrometer
  - (2) für Cary 17D UV/VIS-Spektrometer
  - (3) für jedes beliebige Gerät
  - (4) für das Einlesen aller Eingaben von einer Datei

  Punkt (1) und (3) wurden nicht realisiert.
  Bei Wahl von Punkt (4) wird die Eingabe des Namens der Parameterdatei (mit Endung: PAR) ohne Endung verlangt. (Ein Beispiel einer solchen Parameterdatei ist in Abb. A.6 auf S. XV zu sehen.) Die Parameter werden dann aus dieser Datei eingelesen.
  Bei Punkt (2) werden folgende Eingaben verlangt:

  - Frage nach der Sprache des Wortes Wellenlänge für die Spaltenüberschrift. Das gibt es nur bei der deutschsprachigen Variante. (E bzw. e für Englisch („wavelength“); D bzw. d für Deutsch („Wellenlänge“))

  Eingabe der Parameter:

  - Zuerst wird die Bezeichnung für die Meßgröße des Signales eingegeben. (Transmission, Absorbanz, ...)

nicht-messen / messen

  - Dann wird nach dem Schwellwert für die Spannung des Clock-Signales gefragt. In Klammern wird ein Defaultwert angezeigt, der von der Datei CARY.INI (Siehe Abb. A.5 auf S. XIII.) eingelesen wird. Man wählt ihn durch Drücken von ENTER. Ansonsten gibt man den gewünschten Wert ein. - Falls man hier einen Wert eingibt, dann wird man auch gefragt, welcher Wert des Clocksignales Messen (Aufnehmen des Spektrums) anzeigt. Drücke H bzw. h (high), falls Werte größer als der Schwellwert Messen anzeigen und L bzw. l (low), falls Werte kleiner als der Schwellwert Messen anzeigen. Wiederum ist es möglich den Defaultwert aus der Datei: CARY.INI durch Drücken von ENTER zu wählen.
  - Dann wird nach der Wellenlänge (in nm) gefragt, bei der man mit der Aufnahme des Spektrums begonnen hat (Startwellenlänge).
  - Als dann folgt die Wellenlänge bei der man mit der Aufnahme des Spektrums geendet hat (Endwellenlänge).

- Es folgt die Frage: „Weitere Haltepunkte eingeben?“ Mit Haltepunkten sind Meßpunkte gemeint, bei denen das Spektrometer zwischendurch zu Lampen- oder Detektorenwechsel angehalten wurde und das Clock-Signal daher nicht-messen anzeigt.
  Falls das nicht geschehen ist, N bzw. n drücken und die Eingabe der Parameter ist damit abgeschlossen.
- Falls J bzw. j gedrückt wird, erscheint: „Gib Haltepunkt Nummer 1 ein:„.
  Hier ist der entsprechende Wert einzugeben.
- Worauf man erneut, wie oben geschildert, gefragt wird: „Weitere Haltepunkte eingeben?“
  Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt, bis alle Haltepunkte eingetippt sind.

```
Schwellwert  :  3.5
Logik        :  H

Diese Datei keinenfalls löschen oder verändern!
Don't delete or modify this file!

Josef Pühringer
```

Abbildung A.5: Inhalt der Datei CARY.INI

Nun folgt die Eingabe der Dateinamen:

- Als erstes ist der Name der Datei mit dem Clock-Signal ohne Endung einzugeben.
  Die Datei wird dann eingelesen, falls ein Fehler dabei auftritt, wird das Programm mit einer Fehlermeldung beendet.

- Dann folgt die Eingabe des Namens der Datei mit den Werten des zu messenden Signales.
  Diese Datei wird nun eingelesen. Falls dabei ein Fehler auftritt, wird das Programm mit einer Fehlermeldung beendet.
  Ansonsten wird die Anzahl der eingelesenen Datenpunkte angezeigt und mit einer Zeile Abstand darunter die Bezeichnung der beiden Kanäle angezeigt.
  Auch die Selektion und die Berechnungen der Wellenlängen der einzelnen Punkte wird durchgeführt.

- Worauf dann nach dem Namen der Ausgabedatei ohne Endung gefragt wird. Als Endung wird für diese Datei automatisch DAT verwendet. Die Datei wird dann erzeugt, wobei am Bildschirm die Anzahl der gespeicherten Meßwerte und die Anzahl der Bereiche in denen die Wellenlängen bestimmt wurden, angezeigt werden.
  Manchmal wird auch noch die Anzahl der „Geisterpunkte“ angezeigt. „Geisterpunkte“ sind einige wenige Punkte am Ende der Datei die Messen anzeigen, obwohl dies nicht mehr geschehen ist.

Dateiaufbau

Für ein korrektes Funktionieren dieses Programmes ist es wichtig, daß das Clocksignal mit einigen Punkten Nicht-messen beginnt und auch wieder endet, anderen Falls treten verschiedenste Fehler auf. Außerdem ist es wichtig, daß die Anzahl der Haltepunkte und die Anzahl der Bereiche in denen zwischendurch nicht gemessen wurde übereinstimmt, anderenfalls wird ein Fehler angezeigt und das Programm beendet.

Womit neben Eingabefehlern auch schon alle Fehler aufgezählt sind.

A.2.2.3 Dateien

KONVERT.C	enthält den gesamten Quellcode des Programmes (Hauptprogramm und Unterprogramme).
CARY.INI	enthält wichtige Defaultwerte für Berechnungen nach der Aufnahme des Spektrums mit dem Spektrometer Cary 17D. (Siehe Abb. A.5 auf S. XIII.)
PERKIN.PAR	(Parameterdatei) enthält alle Parameter die für dieses Programm gebraucht. (Siehe Kap. A.6 S. XV.)
PERKIN1.PAR	enhält eine modifizierte und an eine spezielle Messung angepaßte Parameterdatei.

Erklärung der Parameter der Datei PERKIN.PAR:

Vergleiche Abb. A.6 auf S. XV.

Clock-Kanal: ist die Bezeichnung der Größe, die für jeden Punkt mit Hilfe der verschiedenen Haltepunkte berechnet wird. (In der Regel ist das die Wellenlänge oder die Wellenzahl.)

Signal-Kanal: ist die Bezeichnung der gemessenen Größe (wie z.B. Transmission oder Absorbanz).

Schwellwert: ist jener Wert des Clocksignales, der Messen und nicht-Messen unterscheidet.

```
Clock-Kanal  :  wavenumber
Signal-Kanal :  transmission
Schwellwert  :  4.0
Logik        :  H
Startwert    :  4000
Endwert      :  200
Haltepunkte  :  8
Haltepunkt  1:  3130
Haltepunkt  2:  2500
Haltepunkt  3:  2000
Haltepunkt  4:  1150
Haltepunkt  5:   700
Haltepunkt  6:   600
Haltepunkt  7:   400
Haltepunkt  8:   250
```

Abbildung A.6: Inhalt der Datei PERKIN.PAR

Logik: gibt an, ob Werte größer als der Schwellwert (H für high) oder ob Werte kleiner als der Schwellwert Messen anzeigen (L für low).

Startwert: ist der Anfangswert, bei dem die Messung der mit Signal-Kanal bezeichneten Größe gestartet wird.

Endwert: ist der Endwert, bei dem die Messung der mit Signal-Kanal bezeichneten Größe beendet wird.

Haltepunkte: ist die Anzahl der Zeitpunkte, zu denen die Messung kurz angehalten wurde, um die Meßapparatur (Spektrometer) entsprechend anzupassen (Lampen-, Detektorwechsel, ...).

Haltepunkt x: ist der Wert, bei dem die Messung kurz angehalten wurde. x steht dabei für alle natürlichen Zahlen (1, 2, 3, 4, ...) bis zum Wert, der als Anzahl der Haltepunkte eingegeben wurde.

Programmaufbau

Die Meßwerte werden nach dem Einlesen in eine doppelt verkettete Liste geschrieben und deren Elemente werden von den Unterprogrammen bearbeitet.

A.3 Programm zum Einlesen des Datenloggers

Name: DATENLOG.EXE

Aufruf-Parameter: keine

Betriebssystem: MS-DOS (Das DOS-Fenster von WINDOWS 95 ist ungeeignet, da WINDOWS 95 nach einiger Zeit in den Standby-Modus wechselt und dann das Timing im Programm gestört ist.)

A.3.1 Zweck

Dieses Programm liest die Daten vom Datenlogger IDL 100 (der Firma Ganther) über die serielle Schnittstelle ein und speichert sie als Header-Datei (Endung: HDR) und als Datendatei (Endung: DAT). Dabei ist es möglich festzulegen, ob Angaben wie Datum und Zeit der Messung ebenfalls in der Datendatei gespeichert werden sollen oder nicht. Es gibt zum Datenlogger auch ein Windows-Programm, das die selbe Aufgabe erledigt, allerdings ohne diese Option.

Der Vorteil des hier vorgestellten Programmes besteht darin, daß jeder einzelne Befehl, den der Datenlogger kennt [Datenlogger], als Unterprogramm vorliegt, welches sich ohne weitere Schwierigkeiten in jedes beliebige Programm einbinden lassen sollte. Allerdings funktionieren zum jetztigen Zeitpunkt noch nicht alle Befehle von Seiten des Datenloggers, da dieser immer noch im Entwicklungsstadium ist.

A.3.2 Beschreibung

A.3.2.1 Konfiguration

Die Konfiguration des Datenloggers geschieht mit Hilfe des mitgelieferten Konfigurationsprogrammes, das nur unter WINDOWS 3.x und höher lauffähig ist. Dabei werden Schnittstellen-Parameter wie Baudrate, Anzahl der Stopbits und Datenbits und Parität sowie die Adresse des Datenloggers und das Intervall der Messungen und der Mittelwertbestimmung festgelegt. Außerdem wird festgelegt was mit welchem Kanal des Datenloggers wie gemessen wird und ob und wie es abgespeichert werden soll.

Die Schnittstellen-Parameter, die das hier vorgestellte Programm verlangt, sind im nächsten Unterkapitel A.3.2.2 auf S. XVI nachzulesen.

A.3.2.2 Voraussetzungen:

Vergleiche Datei DATENLOG.CFG in Abb. A.7 auf S. XIX.

Folgende Parameter können nicht frei gewählt werden:

- Baudrate: 9600
- Datenbits („Databits“): 8
- Stopbits: 1
- Parität („Parity“): NO

und müssen daher am Datenlogger entsprechend eingestellt werden. Weiters sollte

- der Datenlogger über die angegebene serielle Schnittstelle („Serial Port“) mit dem PC verbinden sein,
- die Adresse des Datenloggers mit der Adresse in der Datei DATENLOG.CFG übereinsitmmen.

A.3.2.3 Ablauf und Eingaben:

- Als erstes nach dem Programmaufruf folgt die Eingabe der Sprache der ausgegebenen Texte. Man drücke [E] bzw. [e] für Englisch, [G] bzw. [g] für Deutsch oder [ENTER] für den angezeigten Defaultwert.
- Dann werden sofort die Parameter aus der Datei DATENLOG.CFG (für deren Inhalt siehe Abb. A.7 auf S. XIX.) eingelesen und angezeigt.
- Danach wird sofort die Verbindung zum Datenlogger getestet.
  Falls kein Datenlogger an der angegebenen Schnittstelle angeschlossen ist oder dieser ausgeschaltet ist, so wird eine Fehlermeldung angezeigt:
  „Zeitüberschreitung an der seriellen Schnittstelle!
  Ist der Datenlogger wirklich angeschlossen und eingeschaltet?
  Bitte, überprüfen Sie das und versuchen Sie es erneut!“
  Falls das nichts hilft, sollte man nachkontrollieren, ob man auch jene Schnittstelle für den Datenaustausch benutzt, die man angegeben hat.
- Wurde der Test erfolgreich absolviert, so wird nach dem Namen der Ausgabedatei gefragt. Ist der eingegebene Dateiname nicht länger als 8 Zeichen (DOS-Beschränkung) und existiert weder eine Headerdatei noch eine Datendatei gleichen Namens, so kann ein Kommentar (Beschreibung der Messung) eingegeben werden (sonst gleich [ENTER] drücken).

- Dann kann man seinen Namen eingeben. (Wenn nicht sollte man gleich [ENTER] drücken).
- Als nächstes wird abgefragt, ob das Datum der Messung in einer Spalte der Datei gespeichert werden soll.
- Dann folgt die Frage, ob die Zeit der Messung in einer Spalte der Datei gespeichert werden soll.

Diese beiden Fragen werden durch Drücken von [J] bzw. [j] oder [N] bzw. [n] beantwortet. Durch Drücken von [ENTER] kann der Defaultwert gewählt werden.

- Dann werden die allgemeinen Informationen von Datenlogger eingelesen und in der Headerdatei gespeichert.
- Darauf folgt das Einlesen und Abspeichern der Meßwerte der verschiedenen Kanäle, wobei die Anzahl der gelesenen Messungen ständig am Schirm angezeigt wird.
- Wenn dann alle Daten eingelesen und abgespeichert sind, folgt zum Abschluß noch die Frage, ob der Speicher gelöscht werden soll oder nicht? Entsprechend [J] bzw. [j] oder [N] bzw. [n] oder auch [ENTER] für den Defaultwert drücken.
  Damit ist das Programm beendet.

Bemerkung: Der Datenlogger mißt ständig im gleichen Zeitintervall die Meßwerte der angegebenen Kanäle und verarbeitet sie entsprechend, bevor sie gespeichert werden. Der Speicher des Datenloggers ist ein sogenannter Ringspeicher, was bedeutet, daß, falls der Speicher voll, ist der aktuelle Meßwert den ältesten Meßwert überschreibt. Mein Programm fragt vor dem Einlesen der Daten deren Anzahl ab und diese Anzahl an Messungen wird dann auch eingelesen. Jede gelesener Meßwert wird dabei aus dem Speicher gelöscht. Da jedoch auch während des Dateneinlesens weitergemessen wird, sind am Ende des Einlese-Vorgangs Meßwerte im Speicher, die auf diese Weise gelöscht werden können.

A.3.2.4 Dateien

Hier folgt eine Erklärung der Parameter der Konfigurationsdatei (DATENLOG.CFG). In Abb. A.7 auf S. XIX ist die Sicherungskopie DATENLOG.SAV als Beispiel zu sehen.

```
Serial Port:              COM 2
Address (of Datenlogger):    1
Baudrate (don't change it):  9600
Databits (don't change it):  8
Stopbits (don't change it):  1
Parity (EVEN, UNEVEN, NO):  NO
Timeout (in millisecounds):  100

(c) Josef Pühringer   5.11.1996
Please, allways make a safty copy of this file before you change
it!
Bitte, erstellen Sie immer eine Sicherheitskopie dieser Datei
bevor Sie sie verändern!
```

Abbildung A.7: Inhalt der Datei DATENLOG.SAV

- Serial Port: ist für die Eingabe der seriellen Schnittstelle, die zum Datenaustausch mit dem Datenlogger dient.

- Address (of Datenlogger): ist für die Eingabe der Addresse, mit der der Datenlogger anzusprechen ist.

- Baudrate (don't change it): ist für die Eingabe der Baudrate, die vom Datenlogger zur Datenübertragung verwendet wird. (Man sollte sie nicht ändern!)

- Databits (don't change it): ist für die Eingabe der Datenbits, die vom Datenlogger zur Datenübertragung verwendet werden. (Man sollte sie nicht ändern!)

- Stopbits (don't change it): ist für die Eingabe der Stopbits, die vom Datenlogger zur Datenübertragung verwendet wird. (Man sollte sie nicht ändern!)

- Parity (EVEN, UNEVEN, NO): ist für die Eingabe der Parität, die der Datenlogger zur Datenübertragung verwendet. Es gibt dabei folgende drei Möglichkeiten: EVEN (gerade), UNEVEN[5] (ungerade) und NO (keine Parität). (Man sollte sie nicht ändern!)

[5]Wird normalerweise als ODD bezeichnet.

- Timeout (in Millisekunden): ist für die Eingabe der Zeitüberschreitungsschranke, die der Compter nach dem Empfang des letzten Zeichens warten soll, um dann die eingelesene Zeichenkette weiterzuverarbeiten.

A.3.2.5 Programmaufbau

DATENLOG.C	enthält den gesamten Quellcode des Programmes (Hauptprogramm und Unterprogramme).
LIST.H	enthält alle Unterprogramme zum bearbeiten der Elemente einer doppelt verketteten Liste.
DATENLOG.CFG	enthält alle wichtigen und gleichbleibenden Parameter zum Einlesen vom Datenlogger IDL 100.
DATENLOG.SAV	enhält eine Sicherheitskopie von DATENLOG.CFG und sollte daher weder verändert noch gelöscht werden. (Siehe Abbildung A.7 auf S. XIX.)

Anhang B

Tabellen

Wellenlänge	Energie	Absorptionskoeffizient (α)
175 nm	7.09 eV	1160 cm^{-1}
180 nm	6.89 eV	640 cm^{-1}
185 nm	6.71 eV	410 cm^{-1}
190 nm	6.53 eV	263 cm^{-1}
193 nm	6.4(?) eV	250 cm^{-1}
195 nm	6.36 eV	218 cm^{-1}
200 nm	6.21 eV	168 cm^{-1}
205 nm	6.05 eV	130 cm^{-1}
210 nm	5.91 eV	100 cm^{-1}
215 nm	5.77 eV	80 cm^{-1}
220 nm	5.64 eV	69 cm^{-1}
225 nm	5.52 eV	53 cm^{-1}
230 nm	5.40 eV	44 cm^{-1}

Tabelle B.1: VUV-Absorption von PTFE

Werte aus [Abl7, Figur 4] abgelesen, daher ungefähre Werte

Medium	Konzentration	pH-Wert	$\alpha\ [cm^{-1}]$	
			193 nm	248 nm
Ethanol	5,00%	-	2,075	-
Ethanol	20,00%	-	5,388	-
Ethanol	100,00%	-	8,084	0,168
Ethanol	100,00%	-	7,978	0,037
hoch reines H_2O	100,00%	-	0,007	-0,008
hoch reines H_2O	100,00%	-	0,582	0,059
dest. H_2O	100,00%	5,66	0,058	-
deionisiertes H_2O	100,00%	5,66	7,493	-0,012
deionisiertes H_2O	100,00%	5,66	0,064	-0,035
deionisiertes H_2O	100,00%	5,66	0,309	0,089
deionisiertes H_2O	100,00%	5,66	0,263	0,057
Leitungs- H_2O	100,00%	7,54	4,538	0,056
Leitungs- H_2O	100,00%	7,54	0,309	0,089
Leitungs-H_2O	100,00%	7,54	5,206	0,113
Leitungs-H_2O	100,00%	7,00	5,298	0,055
Leitungs-H_2O	100,00%	7,00	5,319	0,064
Glutamat	0,25%	8,54	8,539	-0,016
Glutaminsäure-Lsg.	0,50%	8,50	7,386	0,084
Glutaminsäure-Lsg.	0,50%	8,60	6,706	0,092
Glutaminsäure-Lsg.	0,50%	9,58	8,945	-0,003
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	3,62	8,407	0,092
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	4,54	8,322	0,325
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	6,33	8,43	0,067
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	8,04	8,361	0,009
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	9,44	8,539	0,117
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	9,58	8,022	0,016
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	10,36	8,045	0,037
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	10,93	7,762	0,025
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	12,02	7,718	0,018
Glutaminsäure-Lsg.	0,75%	12,33	7,622	0,182
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	4,94	8,945	0,064
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	4,95	9,325	0,077
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	5,16	8,945	0,089
Forsetzung in Tabelle B.3 auf Seite XXIII.				

Tabelle B.2: Absorptionskoeffizient der verwendeten Medien (Ethanol, Wasser, Glutaminsäure-Lösungen) bei den Laserwellenlängen 193 und 248 nm *(Bei Absorptionskoeffizienten größer 6,5 geht das Spektrometer in Sättigung und die Werte sind deshalb nicht mehr korrekt.)*

Medium	Konzentration	pH-Wert	$\alpha\ [cm^{-1}]$	
			193 nm	248 nm
Forsetzung von Tabelle B.2 auf Seite XXII.				
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	6,20	6,762	0,512
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	9,15	6,884	0,179
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	9,16	8,539	0,986
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	9,65	7,834	0,161
Glutaminsäure-Lsg.	1,00%	9,95	7,06	0,232
Glutaminsäure-Lsg.	1,50%	9,43	8,539	0,113
Glutaminsäure-Lsg.	1,50%	10,00	7,06	0,148
Glutaminsäure-Lsg.	2,00%	6,00	8,524	1,361
Glutaminsäure-Lsg.	2,00%	6,01	8,945	0,061
Glutaminsäure-Lsg.	3,00%	8,83	8,945	0,169
Glutaminsäure-Lsg.	5,00%	9,18	8,539	0,216
Glutaminsäure-Lsg.	10,00%	8,50	8,46	0,449
Glutaminsäure-Lsg.	20,00%	7,50	8,602	0,686
Wasserstoffperoxid	30,00%	-	7,902	8,006
Wasserstoffperoxid	30,00%	-	7,057	7,094
Natronlauge ($NaOH$)	4,00%	12,63	7,531	0,036

Tabelle B.3: Absorptionskoeffizient der verwendeten Medien (Glutaminsäure-Lösungen, Wasserstoffperoxid, Natronlauge) bei den Laserwellenlängen 193 und 248 nm *(Bei Absorptionskoeffizienten größer 6,5 geht das Spektrometer in Sättigung und die Werte sind deshalb nicht mehr korrekt.)*

Spannung	Pulslänge	Standard-abweichung	Maximum	Minimum	Anzahl der Werte
in kV	in nsec				-
23.0	35.42	0.57	36.5	34.0	30
22.0	34.71	0.61	35.7	33.2	30
21.0	34.18	0.84	36.2	32.0	30
20.0	33.06	1.03	36.0	30.2	30
19.0	32.06	1.01	34.5	30.0	30
18.5	30.88	0.51	30.0	32.0	30
18.0	29.92	0.50	31.2	29.0	30
17.5	29.09	0.85			
17.0	26.15	1.33			
16.5	23.18	2.33			
16.0	16.57	2.05			

Tabelle B.4: Spannungsabhängigkeit der Pulslänge eines Excimer-Lasers bei 248 nm

Anhang C

Lebenslauf

Abbildung C.1: Josef Pühringer
(1997)

Name: Josef Friedrich Pühringer
Geburtsdaten: 17. März 1972 in Steyr, Oberösterreich
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig
Anschrift: Pichlwang 18, 4502 St.Marien
Werdegang:

1978-1982 Besuch der Volksschule St.Marien

1982-1986 Besuch der Hauptschule HS II in Neuhofen an der Krems

1986-1991 Besuch der HTBLA Wels, Richtung: Chemische Betriebstechnik

1991

Juni Matura in den Fächern: Projektwoche (anorganische-technologisches Labor, organisch-technologisches Labor, physikalisch-chemisches Labor, Apparate- und Anlagenbau), Anorganische Technologie, Elektronik und elektronische Regeltechnik, Deutsch.

Oktober Beginn des Studiums der technischen Physik an der Johannes Kepler Univerität Linz

1993

März Erste Diplomprüfung

1996

Juli Beginn der Diplomarbeit am Institut für Experimental Physik, Abteilung: Angewandte Physik.

1998

August Abschluß der Diplomarbeit

Anhang D

Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

1 Foto der Apparatur zur Messung des Kontaktwinkels ii
2 Bestandteile des Durchflußreaktors und das notwendige Werkzeug. ii
3 Bei der Arbeit im Labor iii
4 Niveaubehälter iii
5 Dendriten aus eingetrockneter Glutaminsäure-Lösung iv

2.1 Struktur-Formel von Poly(tetrafluorethylen) 16
2.2 UV-Absorptions-Spektrum von PTFE 18
2.3 VUV-Absorptions-Spektrum von PTFE 19
2.4 Struktur-Formel von L-Glutaminsäure 22
2.5 UV/VIS-Absorptionsspektren von L-Glutaminsäure-Lösungen 23
2.6 UV/VIS-Absorptionsspektrum von Leitungswasser 25

3.1 Nachweiß von C=C-Doppelbindungen 31
3.2 Diethylamino-Gruppe 32
3.3 Aufspalten der Bor-Verbindung durch UV-Licht 35
3.4 Reduktion von Kohlenstoff 42
3.5 Selektive Reduktion von PTFE 45
3.6 Peroxid-Bildung durch Reaktion eines Radikales mit Luftsauerstoff 48
3.7 Epoxy- oder Expoxid-Gruppe 48

4.1 Spannungs-Abhängigkeit der Pulslänge bei 248 nm 54
4.2 Pulsform des Excimerlasers für 193 nm 55
4.3 Pulsform des Excimerlasers für 248 nm 55
4.4 Bestrahlungs-Aufbau für Vorversuche 58
4.5 Foto des Durchflußreaktors 59
4.6 Konstruktions-Skizze des Durchflußreaktors in Aufsicht 60
4.7 Aufbau für die Hauptversuchsreihe 61
4.8 Höhenverhältnisse am Durchflußreaktor 64

5.1 Fließen eines Wassertropfens über eine senkrechte Wand . . . 65
5.2 Veranschaulichung der Definition der Konaktwinkel 67
5.3 Grenzflächenspannung im Dreiphasensystem 68
5.4 Skizze der Kontaktwinkel-Meßapperatur 71
5.5 Ablesen des Kontaktwinkels am Schirm 72
5.6 Pulszahlabhängigkeit des Kontaktwinkels bei Bestrahlung mit 193 nm 76
5.7 Konzentrations-Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels unter optimalen Bestrahlungs-Bedingungen in Glutaminsäure-Lösungen 77
5.8 Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Strahlungs-Dosis in Glutaminsäure-Lösung 78
5.9 Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der verwendeten Laser-Fluenz bei Bestrahlung in Glutaminsäure-Lösung 79
5.10 Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Pulszahl bei Bestrahlung in Leitungswasser 81
5.11 Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels vom Fluß im Durchflußreakor im Medium Leitungswasser 82
5.12 Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Frequenz der Laserpulse im Medium Leitungswasser 83
5.13 Abhängigkeit des mittleren Kontaktwinkels von der Laserfluenz im Medium Wasser 84
5.14 Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Ethanol-Konzentration 85
5.15 Oberfläche von unbehandeltem PTFE 86
5.16 Oberfläche einer stark modifizierten Probe 87
5.17 Oberfläche einer bräunlich gefärbten Probe 87
5.18 SEM-Aufnahmen von verschieden behandeltem PTFE 89

6.1 Infrarot- und Raman-Spektrum von PTFE 92
6.2 Schematische Darstellung des Aufbaus für Raman-Spektroskopie 93
6.3 Ramanspektrum von bestrahlter und unbestrahlter PTFE-Folie 94
6.4 Ramanspektrum einer unbehandelten PTFE-Folie 97
6.5 Ramanspektrum einer in Leitungswasser bestrahlten PTFE-Folie 98
6.6 Ramanspektrum einer in 0,75%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie 99
6.7 Ramanspektrum einer in hoch reinem Wasser bestrahlten PTFE-Folie 100
6.8 Ramanspektrum einer in 0,75%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie 101

6.9 Ramanspektrum einer in 0,25%-iger Glutaminsäure-Lösung bestrahlten PTFE-Folie 102
6.10 Abhängigkeit des Hintergrund-Ratio von der Pulszahl 105
6.11 IR-Transmissionsspektrum einer bestrahlten und einer unbestrahlten PTFE-Folie 108
6.12 Totale Reflektion am ATR-Kristall 111
6.13 Eindringtiefe des IR-Lichtes in das PTFE 112
6.14 IR-ATR-Spektrum von bestrahlter und unbehandelter PTFE-Folie 113
6.15 UV/VIS-Transmissionsspektrum von unterschiedlich bestrahlter 25 Mikrometer dicker PTFE-Folie 115
6.16 Vergleich der UV/VIS-Spektren von verschieden bräunlichen Proben 118
6.17 Vergleich einer bräunlichen PTFE-Probe mit unbestrahltem PTFE 119
6.18 Aufbau der Reflektionseinheit für CARY 17D UV / VIS-Spektrometer 120
6.19 Reflektionsspektrums des Referenzspiegels bei den Einfallswinkeln 22 und 67 Grad 121
6.20 Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folien bei 67 Grad Einfallswinkel 123
6.21 Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten PTFE-Folien bei 22 Grad Einfallswinkel 124

7.1 Reaktion von Wasserdampf mit PTFE bei UV-Bestrahlung . . 131
7.2 Wellenlängen- und Dosis-Abhängigkeit des Kontaktwinkels und verschiedener Bindungstypen 133
7.3 Größe der Radikale im Vergleich 136
7.4 Abspalten von Fluor aus PTFE durch UV-Licht 139
7.5 Vergleich der Laserenergie mit den Fluor-Dissoziationsenergien 139
7.6 Möglicher Mechanismus der Defluorierung von PTFE mittels Elektronentransfer 146

A.1 Abfolge der zu bestrahlenden Felder im Bestrahlungsprogramm IV
A.2 Inhalt der Datei FIRST.DAT V
A.3 Überlappen der bestrahlten Fläche bei einem Überlappfaktor von n größer eins VI
A.4 Bildschirm mit der Anzeige aller Parameter und deren Defaultwerten VIII
A.5 Inhalt der Datei CARY.INI XIII
A.6 Inhalt der Datei PERKIN.PAR XV

A.7 Inhalt der Datei DATENLOG.SAV XIX

C.1 Foto: Josef Pühringer XXV

Tabellenverzeichnis

2.1 Handelsnamen und Hersteller von PTFE 15
2.2 Bindungsenergien in PTFE 16
2.3 UV-Absorptionskoeffizienten von PTFE 19
2.4 Übersicht über Ablationsschwellen von PTFE 20
2.5 Eigenschaften der PTFE-Folie 21
2.6 Trinkwasseranalyse 26

3.1 Optimale Kontaktwinkel-Werte bei Ammoniak- und Hydrazin-Atmosphäre 31
3.2 Kontaktwinkel und chemische Zusammensetzung einer unter Hydrazin-Atmospähre bestrahlten Probe 32
3.3 Medien für photochemische Methode I 36
3.4 Medien für photochemische Methode II 37
3.5 Medien für photochemische Methode III 38
3.6 Medien für photochemische Methode IV 39
3.7 Erklärung der Abkürzungen 40

4.1 Daten des Excimerlasers 54
4.2 Gasfüllung und einige typische Werte des LPX 205i 56
4.3 Brennweite einer 200 mm Linse für UV 56
4.4 Abmessungen der Abbildungsmaske 57
4.5 Abmessungen und Material des Fensters des Durchflußreaktors 60
4.6 Verwendete Medien und Wellenlängen für praktische Experimente 63
4.7 Transmission der Reaktorfenster 63

5.1 Oberflächenspannung einiger Stoffe 66
5.2 PTFE-Folie, die deionisiertem Wasser ausgesetzt wurde 73
5.3 PTFE-Folie, die 1%-iger Glutaminsäure-Lösung ausgesetzt wurde 73
5.4 Abhängigkeit der Kontaktwinkelhysterese vom mittleren Kontaktwinkel 74

6.1 Zuordung, Bedeutung und Lage der wichtigsten PTFE-Raman-Peaks 95
6.2 Erklärung der Abkürzungen der Zuordung der Raman-Peaks . 96
6.3 Raman-Peaks von chemischen Gruppen, die durch Photomodifikation erwarten werden 96
6.4 Fluoreszenzhintergrund und Hauptpeaks in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel 103
6.5 Lage, Wert und Halbwertsbreite des Maximus des Hintergrundes des Ramanspektrums 105
6.6 Umrechnung von Wellenzahlen in Wellenlängen und sich ergebende Wellenlängendifferenzen zur Laserline 106
6.7 Zusammenhang zwischen Alter der Proben zum Zeitpunkt der Aufnahme des Ramanspektrums und des Hintergrundes im Spektrum 106
6.8 Zuordnung, Bedeutung und Lage des PTFE-IR-Peaks 107
6.9 Lage der IR-Peaks von erwarteten chemischen Gruppen im PTFE 111
6.10 Absorptionsmaxium der gesuchten Chromophore 116
6.11 Reihenfolge der durch Bestrahlung gebräunten Proben nach der Intensität der Braunfärbung 116
6.12 Transmission der braun-verfärbten Proben bei bestimmten Wellenlängen. 117
6.13 Reflektion von PTFE für verschiedene Winkel 122

7.1 Vergleich der Absorption von Wasserdampf und dem erzielten Kontaktwinkel und der chemischen Zusammensetzung 132
7.2 Vergleich von Bindungsdissoziationsenergien 134
7.3 Abhängigkeit der Atomverhältnisse einer hydrophilen PTFE-Oberfläche mit dem fortschreiten der Zeit nach der Bestrahlung. 142
7.4 Ursache des Fluoreszenz-Hintergrundes im Ramanspektrum . . 143

B.1 VUV-Absorption von PTFE XXI
B.2 Absorptionskoeffizient der verwendeten Medien bei den Laserwellenlängen I XXII
B.3 Absorptionskoeffizient der verwendeten Medien bei den Laserwellenlängen II XXIII
B.4 Spannungsabhängigkeit der Pulslänge eines Excimer-Lasers bei 248 nm XXIII

Namens- und Sachregister

Bemerkung:

- Die Seitennummerierung mit den römischen Ziffern, geschrieben mit kleinen Buchstaben, (i, vi, ...) wurde für Vorspann dieser Arbeit verwendet.
- Die Seitennummerierung mit arabischen Ziffern (1, 2, 3, ...) wurde für den Hauptteil dieser Arbeit verwendet.
- Die Seitennummerierung mit den römischen Ziffern, geschrieben mit großen Buchstaben, (I, VI, ...) wurde für Anhang dieser Arbeit verwendet.

Index

MgF_2
  Brechungsindex, 63
  Fenster, 60
    Transmission, 63

Abbildungs
  maske, 57
  verzeichnis, XXVII
Abhängigkeit
  Dosis, 78
  Fluß, 82
  Fluenz
    Glutaminsäure, 79, 118
    Wasser, 84
  Frequenz, 83
  Kontaktwinkel, 73–80
  Konzentration
    Ethanol, 85
    Glutaminsäure, 77
  pH-Wert, 24
  Pulslänge, XXIII, 54
  Pulszahl
    Glutaminsäure, 76, 115
    Wasser, 81
  Wasser, 130
Abkürzungen, 5–6
Abkürzungs
  verzeichnis, 5–6
Ablations
  bedingungen
    PTFE, 20
  Experimente, 38
  schwelle
    PTFE, 20
    unterhalb, 12
Abmessungen
  Durchflußreaktor, 60
  Folie, 21, 60
  Maske, 57
  Probe, 21, 60
  Reaktorfenster, 60
  Schirm, 70
Abschwächer
  dielektrischer, 57
Absorption
  Glutaminsäure, 22–24
  PTFE, 18, 19
    Messung, 63
Absorptionskoeffizient, XXI–XXIV
  Ethanol, XXII
  Glutaminsäure, XXII, XXIII, 23
  Leitungswasser, XXII, 25
  Natronlauge, XXIII
  PTFE, XXI, 18, 19
  Wasser, XXII
  Wasserstoffperoxid, XXIII
Abstract, 3–4
AFM, 69, 147
Al, 17
  Filme, 50
Algoflon, 15
Alterung, 106, 142
  Proben, 32
Amino
  gruppe, 22, 30, 47, 138, 139,

147
Absorption, 24
Nachweis, 31
radikal, 135–138, 143, 146
Ammoniak, 30–32, 43, 47, 137
Kontaktwinkel
werte, 31
Analyse
Leitungswasser-, 26
Trinkwasser-, 26
Atomkraft
mikroskop, 69, 147
Ausblick, 147
Azetonitril, 32

Bäuerle
Dieter, iii
Bargon
Joachim, 35
Behälter
Niveau-, 61
Vorrats-, 61
Benderly
A.A., 43
Benetzung, 68
Benetzungsspannung, 68
Benzoin, 45
Bild
Dendriten, iv
Durchflußreaktor, ii, 59
Kontaktwinkel
meßapparatur, ii
messung, 72
Niveaubehälter, iii
Pühringer Josef, iii, XXV
Bindungs
dissoziationsenergie, 134
energie
HF, 134
PTFE, 16
Borland
Turbo C, III
Brechungsindex
MgF_2, 63
Magnesiumfluorid, 63
PTFE, 17
Quarz, 63
Suprasil, 63
Brewis
Derek McHardy, 44
Brezina
Heidi, iv
Buchberger
Thomas, iv

C
unter MS-DOS, III
Caudano
R., 34, 131
Chromophore, 114, 116
Chtaib
M., 34, 131
Costello
Christine A., 45
Cu
Filme, 50

Dahm
Ralf Hugo, 44
Datei
CARY.INI, XIII
DATENLOG.CFG, XIX
DATENLOG.SAV, XIX
EPS-, iv
FIRST.DAT, V
PERKIN.PAR, XV
Daten
Laser, 54
DATENLOG.EXE, XVI–XX
Datenlogger, XVI–XX
konfiguration, XVI
Defekte, 134

Suprasil, 80
Definition
Fluenz, 56
Kontaktwinkel
advancing, 67
hysterese, 69
receding, 67
Oberflächenspannung, 67
Defluorierung, 33, 131, 132, 137, 140, 146
Defluorierungs
mechanismus, 146
Detektor
pyroelektrischer, 56
Dichte
PTFE, 16
Dicke
Schicht-
Medium, 62
modifiziert, 45, 142
Diethylamino-, 32
Digital
oszillioskop, iv, 53
Dissoziation
Borverbindungen, 35
Hydrazin, 30
PTFE, 139
Wasser, 131
Dissoziations
energie, 133, 134, 139
B-F-Bindung, 139
C-F-Bindung, 134, 138, 139
C-N-Bindung, 134
C-O-Bindung, 134
H-F-Bindung, 132, 134
HF, 132, 134
Doppelbindung
C-C, 43, 46, 114, 134, 144
konjugiert, 32, 45, 114, 120
Nachweiß, 31
Dosis
abhängigkeit, 78
Dousek
F.P., 44
Durchflußreaktor, 53, 59–61
Abmessungen, 60
Bild, ii, 59
Foto, ii, 59
Höhenverhältnisse-, 64
dwell
time, 10

Egitto
F.D., 47
Elektrolyse, 42
Elektronen
mikroskop, 32, 69, 88
Bilder, 89
Energie
Messung, 56
EPS-
Dateien, iv
Erklärung
eidesstattliche, v
ESCA, 5
ESR, 147
Ethanol, 30, 34, 80, 85
Absorptionskoeffizient, XXII
Oberflächenspannung, 66
Excimer
laser, 53–56
Gasfüllung, 56
Experimente
Ablations-, 38
Medien, 63
Literatur, 38–40
Expoxid-Gruppe, 48
Expoxy-Gruppe, 48

Farbumschlag, 114
Fenster
Abmessungen, 60

Magnesiumfluorid-, 60
Suprasil-, 60
FEP, 32, 139
Feyder
G., 34, 131
Filme
Al, 50
Cu, 50
Floßmann
Gregor, iv
Fluß
abhängigkeit, 82
messung, 62
Flußsäure, 34, 131, 132
Fluenz
abhängigkeit, 79, 84
definition, 56
Fluon, 15
Fluor
abspaltung, 139, 144–145
radikale, 50
Fluoreszenz, 143
hintergrund, 143
Fluorid
ion, 34, 146
Fluoroplast, 15
Fluororesin, 15
Folie
Abmessungen, 60
Force-Distance-Curves, 147
Foto
Dendriten, iv
Durchflußreaktor, ii, 59
Kontaktwinkel
meßapparatur, ii
messung, 72
Niveaubehälter, iii
Oberfläche, 86–88
Pühringer Josef, iii, XXV
Frequenz
abhängigkeit, 83
Frigo
S.P., 50
Fuchs
Alfred, iii

Gasfüllung, 56
Gleichung
Young-, 68
Glutaminsäure, XXII, XXIII, 22–24, 96
Absorption, 22–24
Absorptionskoeffizient, XXII, XXIII, 23
Mechanismus, 137–144, 146
Gomel, 41
Grafting, 10

Höhenverhältnisse
Durchflußreaktor, 64
einfacher Aufbau, 62
Haftung
PTFE-Cu, 41
Haftungsspannung, 68
Halon, 15
Heitz
Johannes, iii
Hexadekan, 32
HF, 31, 34, 131–132, 143
Hintergrund
Fluoreszenz-, 143
Raman, 95, 104–107, 143–144
Hiraoka
Hiroyuki, 35
HOMO, 131
Hostaflon, 15
Hybrid-Circuits, 41
Hydrazin, 30–32
Kontaktwinkel
werte, 31, 32
hydrophob, 17
Hysterese

Kontaktwinkel-, 74, 80, 140

Ichinose
Nobuyuki, 139
Inazaki
Satoshi, 30, 138, 141, 145
Inhalts
verzeichnis, vi
Interface
Metall-PTFE, 50
Ion
F^-, 34, 146
H^+, 146
H_2O^+, 49
OH^+, 49
Fluorid-, 34, 146
Wasserstoff-, 146
IR-Spektrum
PTFE, 92, 108, 113
Gruppen, 111
Peaks, 107

Jansta
J., 44
Josef
Pühringer, XXV–XXVI
Bild, iii, XXV
Foto, iii, XXV
Joulemeter, 56

Kanüle, 70
Kilduff
T.J., 43
Klebstoff, 27
Konfiguration
Datenlogger-, XVI
Konieczko
Michael Boguslaw, 44
Kontaktwinkel, 33, 67
Abhängigkeit
Dosis, 78
Fluß, 82
Fluenz, 79, 84
Frequenz, 83
Konzentration, 77, 85
Pulszahl, 76, 81
advancing
Definition, 67
Messung, 71
dynamischer, 65
Einfluß der Rauhigkeit, 69
Einfluß von Inhomogenitäten, 69
hysterese, 69, 74, 80, 140
Definition, 69
meßapparatur, 70
Foto, ii
Skizze, 71
Vergrößerung, 70
messung, 71–72
Vergrößerung, 70
mittlerer, 70, 74–75, 80
receding
Definition, 67
Messung, 72
statischer, 66, 71
Wasser, 71–72
werte, 73–80
Ar^+-Beschuß, 49
Bestrahlung in Ammoniak, 31
Bestrahlung in CO, 35
Bestrahlung in Glutaminsäure, 74, 103, 113, 115, 118, 119
Bestrahlung in Hydrazin, 31, 32
Bestrahlung in TEA, 32
Bestrahlung in Triethylamin, 32
Bestrahlung in Wasser, 33, 103, 108
KONVERT.EXE, XI–XV

Konzentrations
abhängigkeit, 77, 85
Kristallisation, 142
Kurzfassung, 1–4
deutsche, 1–2
englische, 3–4

Lätsch
Stefan, 35
Lambda-Physik, 54
Laser
daten, 54
Excimer-, 53–56
LaTeX, iv
Lebenslauf, XXV–XXVI
Leitungswasser, XXII, 24–26, 61
Absorptionskoeffizient, 25
analyse, 26
pH-Wert, 24
UV/VIS-Spektrum, 25
Licht
mikroskop, 86
LiF
Fenster, 47
Linsen
Suprasil-, 56
Linz, 24
Literatur
verzeichnis, 149–160
LPX205i, 54
Lutgen
P., 34, 131
LYX, iv

Mühlbachler
Alois, iii
Magnesiumfluorid
Brechungsindex, 63
fenster, 60
Transmission, 63
Maske
Abbildungs-, 57
Abmessungen, 57
Rechtecks-, 61
Matienzo
L.J., 47
McCarthy
Thomas J., 45
Mechanismus, 12–13, 131–146
Defluorierung, 146
Glutaminsäure, 137–144, 146
Wasser, 131–135, 145
Medien
benutzte, 63
Literatur, 38–40
Laser-Behandlung, 36–39
Messung
Energie-, 56
Fluß-, 62
Kontaktwinkel-, 71–72
Metall-PTFE
Interface, 50
Metallisierung, 41
Methanol
Oberflächenspannung, 66
Mikroskop
Atomkraft-, 69, 147
Elektronen-, 88
Licht-, 86
Molmasse
PTFE, 16
Motor
Schritt-, X
Murahara
Masataka, 34, 132, 145

Nachpolymerisation, 110
Nachweiß
Amino-Gruppe, 31
Doppelbindung, 31
Nakaishi
H., 33

Namba
S., 9
Natronlauge, XXIII, 17, 22, 96
Absorptionskoeffizient, XXIII
Nelson
Edward R., 43
nicht-thermische
Prozesse, 11
Nimmervoll
Alfred, iii
Nitren, 30
Niveaubehälter, iii, 61
Novis
Y., 34, 131

Oberfläche, 86–88
Oberflächen
energie, 66
spannung, 65, 68–69
Definition, 67
Werte, 66
Oie
Tomonori, 30, 138, 141
oleophob, 17
Onuki
H., 33
Optik, 56–57
Oszillioskop
Digital-, iv, 53

Pühringer
Josef, XXV–XXVI
Bild, iii, XXV
Foto, iii, XXV
Peeltest, 41
Peroxid, 49
bildung, 48
Reaktionsgleichung, 49
Wasserstoff-, XXIII, 63
PFA, 35
Pfanzagel
Helena, iv
pH-Wert
Abhängigkeit
Absorption, 23, 24
Leitungswasser-, 24
Trinkwasser-, 24
Wahl, 96
Wasser
deionisiertes, 26
destilliertes, 26
Leitungs-, 24
Trink-, 24
Photo
chemie
Glutaminsäure, 137
ionisierende Strahlung, 50
Wasser, 131
chemische Prozesse, 11
physikalische Prozesse, 12
thermische Prozesse, 11
Pireaux
J.J., 34, 131
Plättchen
Quarz-, 59
Plunkett
J.R., 9
Polyflon, 15
Polymerisation
Nach-, 110
Polymerisationsgrad
PTFE, 16
ppm, 5
Printed-Circuits, 41
Proben
Rauhigkeit, 86–88
Prozesse
nicht-thermisch, 11
photo
chemische, 11
physiklische, 12
thermische, 11

thermische, 11
PTFE
Ablations
bedingungen, 20
schwellen, 20
Absorption
Messung, 63
Absorptionskoeffizient, XXI, 18
Bindungsenergie, 16
Brechungsindex, 17
Dichte, 16
IR-Spektrum, 92, 108, 113
Molmasse, 16
Polymerisationsgrad, 16
Ramanspektrum, 92, 95–104
Reduktion, 42
Reflektion, 109–110, 120–125
Werte, 122
Strahlungschemie, 50
Strukturformamel von, 16
Transmission, 109, 114–120
Messung, 63
UV-Absorptionsspektrum von, 18, 19
UV/VIS-Spektrum, 114–120
UV/VIS-Transmission
Werte, 117
Vorbehandlung, 21
Zusammensetzung
Bestrahlung in Luft, 33
Bestrahlung unter Hydrazin, 32
Bestrahlung unter Wasser, 132
PTFE.EXE, III–X
Puls
form
193 nm, 55
248 nm, 55
länge, XXIII, 28, 54, 56
zahl
abhängigkeit, 76, 81

Quarz
plättchen, 59
Transmission, 63

Rössler
Roman, iv
Radikale, 12–13, 30–31, 33, 34, 43, 46, 48, 49, 141–143, 146–147
$F\bullet$, 50, 139, 143
$HO\bullet$, 131–138, 143, 145–146
$H\bullet$, 131–138, 143, 145–146
$H_2\overline{N}\bullet$, 135–138, 143, 146
Amino-, 135–138, 143, 146
Fluor-, 50, 139, 143
Form, 136
freie, 48
Größe, 135–136
Hydroxyl-, 131–138, 143, 145–146
primäre, 50
Rest-, 139, 146
sekundäre, 50
Wasserstoff-, 131–138, 143, 145–146
Raman
Hintergrund, 95, 104–107, 143–144
Ramanspektrum
PTFE, 92, 95–104
Gruppen, 96
Peaks, 95
Randwinkel, 68
Rauhigkeit
Einfluß auf Kontaktwinkel, 69
Proben, 86–88
Reaktion
mit Alkalimetallen, 43–44

mit Benzoinsalz, 45
mit Reduktionsmittel, 42–43, 45
mit Strom, 44
mit Wasserdampf, 131
Reaktor
Durchfluß-, ii, 53, 59–61
fenster, 60
durchmesser, 60
höhe, 60
material, 60
Transmission, 63
Reduktion, 42–46
chemische, 42–43
elektrochemische, 44
selektive, 45
Reduktionsmittel, 42
Referenzen, 149–160
Reflektion
PTFE, 109–110, 120–125
Werte, 122
Total-, 109
rf, 5
Ringspeicher, XVIII
Roberfroid
E.M., 34, 131
Rosenberg
R.A., 50
Rudersdorfer
Ralf, iv

Säure
Fluß-, 132
Glutamin-, XXII, XXIII, 22–24, 96
Absorption, 22–24
Absorptionskoeffizient, XXII, XXIII, 23
Mechanismus, 137–144, 146
Schörkhuber
Karl, iv
Schichtdicke
Medium, 62
modifiziert, 45, 142
Schieche
Helmut, iv
Schirm
Abmessungen, 70
Schrittmotor, X
SEM, 5, 32, 69
Bilder, 89
Simons
J.K., 50
SIMS, 5
Ergebnisse, 35
Soreflon, 15
Spaltung
Borverbindungen, 35
C-F-Bindung, 138
Hydrazin, 30
PTFE, 139
Wasser, 131
Spannung
Benetzungs-, 68
Haft-, 68
Spektroskopie, 91–125
elektronische, 114–125
IR, 107–114
ATR, 109–110
Fourier, 110
Transmission, 109
Raman, 93–107
Schwingungs, 91–114
UV/VIS, 114–125
Reflektion, 120–125
Transmission, 114–120
Spektrum
IR
PTFE, 92, 108, 113
Raman-
Hintergrund, 104–107
PTFE, 92, 95–104

UV/VIS
Glutaminsäure, 23
PTFE, 115, 118
Wasser, 25
Spiegel
dielektrische, 56
Spitze
Spritze, 70
Spritzen
spitze, 70
Srinivasan
R., 9
Strahl
abmessungen, 54
divergenz, 54
Strahlung
Synchrotron-, 33
Strahlungs
chemie
PTFE, 50
Strukturformel
von Benzionsalz, 45
von Diethylamino-Gruppe, 32
von Epoxy-Gruppe, 48
von Expoxid-Gruppe, 48
von Glutaminsäure, 22
von PTFE, 16
Suprasil
Brechungsindex, 63
fenster, 60
Transmission, 63
Linsen, 56
Symbole
verwendete, 6
Synchrotron
Strahlung, 33

Tabellen
verzeichnis, XXXII
Takada
H., 33
Takaoka
Hidetsugu, 30, 138, 141
Tapping
Mode, 147
Taylor
J.W., 50
TEA, 32, 139
Teflon, 15
Test
Peel-, 41
thermische
Prozesse, 11
time
dwell-, 10
Total
reflektion, 109
Transmission
Magnesiumfluorid, 63
PTFE, 109, 114–120
Messung, 63
Quarz, 63
Reaktorfenster, 63
Suprasil, 63
Triethylamin, 32, 139
Trinkwasser, 24–26
analyse, 26
pH-Wert, 24
UV/VIS-Spektrum, 25
Tsutsui
Y., 33

UV-Absorptionsspektrum
von PTFE, 18, 19
UV/VIS-Chromophore, 114, 116
UV/VIS-Spektrum
Chromophore, 114, 116
Glutaminsäure, 23
Gruppen, 114, 116
Leitungswasser-, 25
PTFE, 114–120

Abhängigkeit von Fluenz, 118
Abhängigkeit von Pulszahl, 115
Trinkwasser-, 25

Vergrößerung
Kontaktwinkelmessung, 70
Versuche
Haupt-, 59–62
Medien, 63
Vor-, 57–59
Versuchs
aufbau, iii
Hauptversuche, 61–62
Kontaktwinkelmessung, 70
Vorversuche, 57
Verweilzeit, 10
Verzeichnis
Abbildungs-, XXVII
Abkürzungs-, 5–6
Inhalts-, vi
Literatur-, 149–160
Symbol-, 6
Tabellen-, XXXII
Vorbehandlung
PTFE, 21
Vorratsbehälter, 61

Wasser
dampf, 33–34
Reaktion mit, 131
deionisiertes, XXII, 26
pH-Wert, 26
destilliertes, XXII, 26
pH-Wert, 26
hoch rein, XXII, 26
Leitungs-, XXII, 24–26, 61
Absorptionskoeffizient, 25
pH-Wert, 24
Mechanismus, 131–135, 145
Oberflächenspannung, 66
Spaltung, 131
Trink-, XXII, 24–26, 61
Absorptionskoeffizient, 25
pH-Wert, 24
Wasserstoff
ion, 146
peroxid, XXIII, 63
radikal, 131–138, 143, 145–146
WYSIWYG, iv

XPS, 6, 33, 49
Ergebnisse, 35

Young-Gleichung, 68

Zersetzung, 75, 86, 88, 140
Zimmermann
J.A., 47