

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162969 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3684/82  
(22) Indleveringsdag: 17 aug 1982  
(41) Alm. tilgængelig: 08 apr 1983  
(44) Fremlagt: 06 jan 1992  
(86) International ansøgning nr.: -  
(30) Prioritet: 07 okt 1981 US 309525

(51) Int.Cl.5 B 01 J 19/08  
C 04 B 41/00  
C 08 J 7/18

(71) Ansøger: \*BECTON, DICKINSON AND COMPANY; Mack Centre Drive; Paramus, New Jersey 07652, US  
(72) Opfinder: Terry S. \*Dunn; US, David B. \*Montgomery; US, Joel L. \*Williams; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af organiske eller uorganiske substrater

3684-82

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag

3684-82

Overfladerne af organiske og uorganiske substrater modificeres irreversibelt ved at pøde specifikke kemiske funktionelle arter på overfladen af substratet ved at bringe overfladen i kontakt med udvalgte komponenter af en plasma af et fordampet materiale. Modificerede overflader har specifikke kemiske funktionelle grupper pødet på overfladen og frembyder egnet overflade kemi til sådanne anvendelser som vævskulturprodukter og protein-antistofbinding eller -kobling.

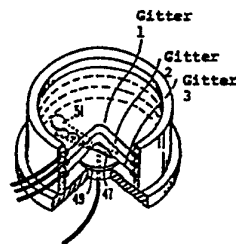
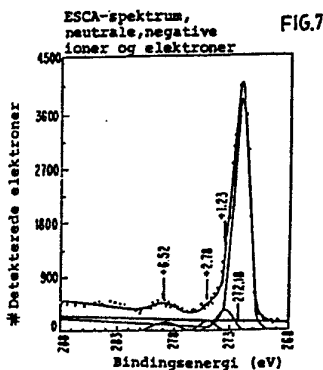
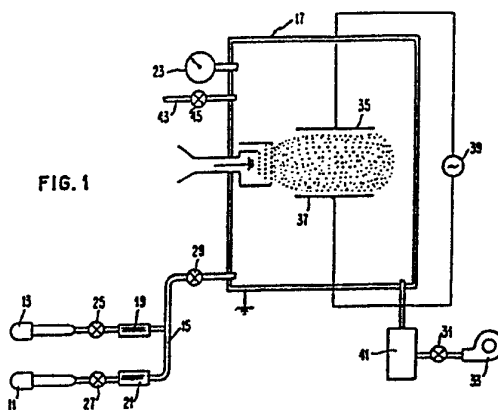


FIG. 2

162969 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af organiske substrater, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man

5 anbringer et organisk substrat 47 inden i en reaktionszone 17,

indfører et dampformigt materiale i reaktionszonen, hvilket materiale er egnet til tilvejebringelse af en plasma,

10 underkaster materialet plasmaproducerende betingelser til opnåelse af en plasma, som omfatter neutralt materiale, positive ioner af materialet, negative ioner af materialet, elektroner og fotoner,

15 bringer overfladen af substratet i kontakt med komponenter af plasmaen, og

danner specifikke funktionelle grupper af materialet på overfladen af det organiske substrat.

20

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af uorganiske substrater, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man

25

anbringer et uorganisk substrat 47 inden i en reaktionszone 17,

30 indfører et dampformigt materiale i reaktionszonen, hvilket materiale er egnet til tilvejebringelse af en plasma,

35 underkaster materialet plasmaproducerende betingelser til opnåelse af en plasma, som omfatter neutralt materiale, positive ioner af materialet, negative ioner af materialet, elektroner og fotoner,

bringer overfladen af substratet i kontakt med komponenter af plasmaen og

danner specifikke funktionelle grupper af materialet på overfladen af det uorganiske substrat.

5 Opfindelsen angår således modifikation af overfladerne af organiske eller uorganiske substrater ved at underkaste overfladen af substratet udvalgte arter af en plasma af et fordampet materiale.

10 Brugen af en plasma til at modificere overfladen af forskellige substrater er velkendt. Plasmaer defineres som højt reaktionsdygtige og energetiske blandinger af ioner, elektroner og fotoner med egenskaber, der adskiller sig fra sædvanlige gasarter. Fire typer menneskefremstillet plasma står til rådighed. Disse er varmeplasmaer, udladningsplasmaer, stråleplasmaer og hybridplasmaer, såsom coronaudladninger og udladninger af ozoniseringstypen. Elektriske udladningsplasmaer skabes i almindelighed ved anvendelse af enten jævnstrømskilder eller vekselstrømskilder med en frekvens gennem mikrobølgeområdet ved kraftniveauer fra ca. 1,0W til ca. 10 KW.

20 Blandt anvendelserne eller foreslåede anvendelser for sådanne menneskefremstillede plasmaer er modifikation af overfladerne af uorganiske og organiske substrater. En sådan modifikation bevirkes i almindelighed ved at danne en plasma af uorganiske eller organiske luftformige arter og bringe substratet i kontakt med det fulde spektrum af aktive arter fra plasmaen, som dannes. Det er kendt, at det fulde spektrum af aktive arter, der står til rådighed i plasmaen, kan virke til at modificere overfladen af substrat, såsom ved dannelse af et polymert overtræk derpå, eller ved podning af forskellige kemiske arter på substratoverfladen. Ofte vælges materialet, hvoraf plasmaen dannes, med hensyn til substratet, hvormed det vil eller kan reagere, og modifikationen af overfladen, som bliver resultatet heraf ved at bringe substratet i kontakt med plasmaen, er ikke en modifikation, som er ønsket, eller som frembringer et ønsket resultat. For eksempel har luft- eller oxygenplasmaer været anvendt til at modificere overfladen af polymere materi-

aler, såsom polyethylen, med det formål at forøge deres klæbeegenskaber eller påtrykningsegenskaber, men de modificerede overflader er ikke nyttige til andre formål, såsom vævskulturvækst.

5

Den foreliggende opfindelse angiver en fremgangsmåde til modifikation af organiske og uorganiske substrater, herunder polymere materialer og metaller, uanset tykkelse, og som er uafhængig af substratsammensætningen, således at der fås specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladen af substratet. Denne proces er egnet til enhver anvendelse, som kræver specifik overfladekemi, såsom vævskulturprodukter og protein-antistofbinding eller kobling til overflader til sådanne formål som immunbestemmelse.

15

Ifølge opfindelsen anvises således en fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af organiske substrater, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved trinnene, at man forhindrer mindst én af komponenterne af plasmaen i at komme i kontakt med overfladen af det organiske substrat og bringer overfladen af substratet i kontakt med resten af komponenterne af plasmaen. Endvidere anvises en fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af uorganiske substrater, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved trinene, at man forhindrer mindste én af komponenterne af plasmaen fra at komme i kontakt med overfladen af det organiske substrat og bringer substratets overflade i kontakt med resten af komponenterne af plasmaen. Nærmere betegnet bliver overfladerne af organiske og uorganiske substrater irreversibelt modificeret ved podning af specifikke kemiske funktionelle arter på overfladen af substratet ved at bringe overfladerne i kontakt med udvalgte komponenter af en plasma af et dampformigt materiale. Den anvendte plasma er en lavenergi eller kold plasma, såsom en elektrisk glødeudladningsplasma eller corona-udladningsplasma. Overfladerne, som er modificeret ifølge opfindelsen, har specifikke kemiske funktionelle grupper podet

på overfladen af substratet og frembyder egnet overfladekemi til sådanne anvendelser som vævskulturprodukter og protein-antistofbinding eller kobling.

5 Fremgangsmåden til at modificere overfladen af organiske materialer, især organiske polymere materiale, kan illustreres således:

Tilvejebringelse af et organisk substrat i en reaktionszone.

10

Indføring af et fordampet materiale i reaktionszonen.

Materialet er ét, der er egnet til at give en plasma, såsom under elektriske udladningsbetingelser. Egnede materialer indbefatter, men er ikke begrænset til oxygen, nitrogen, halogen, svovl og forbindelser deraf.

15

Materialet i reaktionszonen underkastes en ioniseringsproces. Der dannes en plasma, som indbefatter neutralt materiale, positive ioner af materialet, negative ioner af materialet, elektroner og fotoner.

20

Mindst én af komponenterne i plasmaen forhindres i at komme i kontakt med overfladen af det organiske substrat i reaktionszonen. Overfladen af substratet bringes i kontakt med resten af komponenterne af plasmaen i reaktionszonen, og

25

der dannes specifikke funktionelle grupper af materialet på overfladen af det organiske substrat.

30

Den foreliggende opfindelse er baseret på den opdagelse, at udelukkelse af forskellige reaktionsdygtige arter af en plasma fra kontakt med et substrat i nærværelse af plasmaen kan vendes til at tilvejebringe specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladen af substratet.

35

Den foreliggende opfindelse er nærmere beskrevet under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 er et skematisk diagram af et apparat, der kan anvendes til udførelse af opfindelsen,

fig. 2 er et perspektivisk billede af en prøveholder anvendt i apparatet på fig. 1,

fig. 3 - 7 er røntgenstrålefotoelektronspetroskopi-skanderinger (ESCA) af forskellige substrater, hvoraf nogle er blevet behandlet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse,

5 fig. 8 er en kurve, der illustrerer forskelle i forhold mellem oxygen og kulstof, som forekommer ved forskellige energiniveauer med forskellige plasmaarter.

Idet der refereres til tegningerne, vil

opfindelsen blive beskrevet under henvisning til et specielt materiale, der er egnet til dannelse af en plasma,  
10 nemlig oxygen. Det må dog forstås, at fremgangsmåderne ifølge opfindelsen er lige så egnede til brug med andre materialer, som er i stand til at danne en plasma, såsom nitrogen, svovl, ammoniak, halogen, forbindelser deraf og  
15 blandinger deraf.

Som vist på fig. 1, haves et første gasreservoir 11 og et andet gasreservoir 13 med en ledning 15 til at give enten den ene eller både en første og en anden gas til et vakuumkammer 17. Strømningsmålere 19 og 21 er anbragt til at måle  
20 gasstrømningshastigheden, og en vakuummåler 23 er indrettet for at styre trykket i vakuumkammeret 17. Ventiler 25, 27 og 29 er indrettet for at regulere strømningshastigheden af gassen i det første gasreservoir 11, det andet gasreservoir 15 og gassen, der kommer ind i vakuumkammeret 17. Før brugen  
25 bliver vakuumkammeret 17 evakueret ved at åbne ventilen 31 til en vakuumpumpe 33. Passende elektroder 35 og 37 er forbundet til en egnet spændingskilde 39. Reaktorsystemet indbefatter også en lås 41 og en udluftningsledning 43 og dens ventil 45.

30 Som det bedst ses på fig. 2 bliver et substrat 47, der skal behandles ifølge opfindelsen, anbragt i en prøveholder 51 og

anbragt i vakuumkammeret 17. Prøveholderen indbefatter en gittersamling af tre gitre, betegnet 1, 2 og 3. En strøm-  
aftager 49, der kan forspændes elektrisk, er anbragt på den  
anden side af prøven fra gittersystemet. Prøven holdes i  
5 stilling mellem gitter 3 og strømaftageren ved hjælp af en  
passende holder 51.

Under driften kan enhver af de tre gitre eller strømaftageren  
forspændes med positiv eller negativ ladning for at frastøde  
selektive komponenter af en plasma, der er udviklet mellem  
10 elektroderne 35 og 37. Substratet i prøveholderen udsættes  
så for reaktion med de komponenter af plasmaen, som ikke fra-  
stødes.

Den foreliggende opfindelse kan anvendes til at ændre over-  
fladerne af faste polymere materialer, herunder naturlige  
15 og syntetiske additionspolymere og kondensationspolymere.  
Sådanne polymere materialer indbefatter polyolefiner, såsom  
polyethylen, polypropylen, polyisobutylene og ethylen- $\alpha$ -olefin-  
copolymere, acrylpolymere og -copolymere, såsom polyacrylat,  
polymethylmethacrylat, polyethylacrylat, vinylhalogenid-  
20 polymere og -copolymere, såsom polyvinylchlorid, polyvinyl-  
ethere, såsom polyvinylmethylether, polyvinylidenhalogenider,  
såsom polyvinylidenfluorid og polyvinylidenchlorid, poly-  
acrylnitril, polyvinylketoner, polyvinylamider, polyvinyl-  
aromatiske forbindelser, såsom polystyren, polyvinylestere,  
25 såsom polyvinylacetat, copolymere af vinylmonomere med  
hinanden og olefiner, såsom ethylenmethylmethacrylat-copolymere,  
acrylnitril-styren-copolymere, ABS-harpikser og ethylen-vinyl-  
acetat-copolymere, naturlige og syntetiske kautsjukker, her-  
under butadien-styren-copolymere, polyisopren, syntetisk  
30 polyisopren, polybutadien, butadien-acrylnitril-copolymere,  
polychloropren-kautsjukker, polyisobutylene-kautsjuk, ethylen-  
propylen-kautsjuk, ethylen-propylendien-kautsjukker, iso-  
butylen-isopren-copolymere og polyurethan-kautsjukker, poly-  
amider, såsom Nylon 66 og polycaprolactam, polyestere, såsom

polyethylenterephthalat, alkyd-harpikser, phenol-formaldehyd-harpikser, urinstof-formaldehyd-harpikser, melamin-formaldehyd-harpikser, polycarbonater, polyoxymethylen, polyimider, polyethere, epoxy-harpikser, polyurethaner, uld, bomuld, 5 silke, rayon, rayon-triacetat, cellulose, celluloseacetat, cellulosebutyrat, celluloseacetatbutyrat, cellophan, cellulosenitrat, cellulosepropionat, celluloseethere og carboxymethylcellulose.

Uorganiske materialer, hvis overflader kan modificeres ifølge 10 opfindelsen, indbefatter ikke-metaller, såsom grafit, metaller, såsom jern, aluminium, tin, kobber og nikkel, metaloxider og andre grundstofoxider, såsom magnesiumoxid, siliciumdioxid, aluminiumoxid og titandioxid, mineraler, såsom ler, pyrit og asbest, salte, såsom natriumchlorid og calciumcarbonat, og syntetiske materialer, såsom glas og ildfaste materialer. 15

Substraterne kan

have enhver form, såsom kontinuerlig eller partikkelformet, porøs eller uigennemtrængelig og stor eller lille. 20 Opfindelsen kan anvendes til at ændre overfladen af krystaller, pulvere, plader, strimler, film, ark, tråd, fibre, stoffer, filamenter, rør og støbte, ekstruderede eller sammenpressede genstande og lignende.

For så vidt angår oxygen, er de plasmaarter, der dannes, når 25 oxygen bringes til at undergå elektriske glødeudladningsbetingelser, anført i følgende tabel 1.



TABEL 1.  
Oxygenplasmaarter.

Art x)	Atomær oxygen	Molekylær oxygen
n (neutral)	$\cdot\text{O}\cdot$	${}^3\text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-), {}^1\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$
5 n <sup>+</sup> (positiv)	$\cdot\text{O}\cdot^+, \cdot\text{O}\cdot^{+2}$	$\text{O}_2\cdot^+, \text{O}_2^{+2}$
n <sup>-</sup> (negativ)	$\text{O}\cdot^-, \text{O}^{-2}$	$\text{O}_2\cdot^-, \text{O}_2^{-2}$

x) - alle arter = n, n<sup>+</sup>, n<sup>-</sup>, e<sup>-</sup>, hv.

I de følgende eksempler underkastes et substrat af en polystyrenstrimmel forskellige komponenter af en oxygenplasma.

10 Substratet undersøges så ved røntgenstrålefotoelektron-spektroskopi (ESCA) for at bestemme karakteren af de kemiske funktionelle grupper på overfladen af polystyrensubstratet. I de senere år har ESCA udviklet sig til et virksomt redskab til undersøgelse af polymeroverflader i en dybde af 100 Å.

15 ESCA anvendes til at måle bindingsenergiforskydningen, og resultaterne bringes i overskuelig form ved hjælp af en kurve, som viser bindingsenergiforskydningen i forhold til bestemte funktionelle grupper. I nedenstående tabel 2 er vist intervallet for bindingsenergiforskydning for forskellige kemiske

20 funktionelle grupper indført med en oxygenplasma. Tallene for bindingsenergiforskydningsintervallet, der er anført i tabel 2, er tilvejebragt ved sammenligning med standardkurver vedrørende ESCA-teknik. Se især C.Wagner, W.Riggs, L.Davis, J.Moulder & K.Nuilenberg, 1979, Handbook of X-Ray Photoelectron

25 Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota; D.T.Clark & A Dilks, J.Polym.Sci.Polym.

Chem.Ed., 17, 957 (1979) og D.T.Clark, B.J.Cromarty & A.Dilks, J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. 16, 3173 (1978), for så vidt angår mange baggrundsdata for undersøgelsen af overfladeoxiderede kulbrinte-polymere ved ESCA-teknik.



Fig. 3 viser en ESCA-skandering af et ubehandlet polystyrensubstrat.  $\pi-\pi^*$ -toppen refererer til ringstrukturtoppen. Den eneste anden top er C-C-strukturen, som er det dominerende træk i det ubehandlede polystyrensubstrat.

5 Fig. 4 viser ESCA-skandering af et polystyrensubstrat, der har været udsat for en oxygenplasma indeholdende alle komponenterne i en oxygenplasma. Det kan ses, at mange af de funktionelle grupper forbundet med en oxygenplasma, som  
10 vist i tabel 2, er til stede i polystyrensubstratet, der har været udsat for alle komponenterne, som findes i oxygenplasmaen.

De følgende eksempler illustrerer forskellige træk ved opfindelsen, hvori et polystyrensubstrat underkastes en del af arterne i en oxygenplasma.

15 EKSEMPEL 1.

En prøveholder 51 indeholdende en polystyrenprøve 47 blev anbragt i en afstand af 6,35 cm fra parallelle pladeelektroder 35 og 37 i et vakuumkammer 17. De parallelle pladeelektroder havde en afstand på 21,6 cm. Systemet blev fra  
20 begyndelsen udpumpet til et tryk på 3 mikron i 15 minutter. Elektrodespændingen blev holdt på 395 volt RMS med en frekvens på 60 Hz under de 3,0 minutters behandling, uden at der var lagt nogen forspænding på gittersamlingen eller strøm-aftageren. Alle gitre balancerede ved -2,5 v med en strøm-  
25 aftagerstrøm på -0,25  $\mu$ A. Oxygengas blev ført ind i vakuumkammeret med en strømningshastighed på 5 cm<sup>3</sup> pr. minut, medens der blev holdt et tryk på 6 mikron for at skabe en oxygenplasma. Overfladekemien, der fremkom ved behandlingen med det fulde spektrum af aktive arter i oxygenplasmaen, er  
30 vist på fig. 4. Overfladekemien af en ubehandlet polystyrenprøve er som vist på fig. 3.

EKSEMPEL 2.

Polystyrenoverfladen blev bombarderet med kun neutrale arter af oxygenplasmaen ved at forspænde gitter 3 til +6v for at frastøde positive ioner og ved at forspænde strømaftageren til -6v for at frastøde negative arter. Strømmen til strømaftageren var mindre end 0,01  $\mu$ A. Den fremkomne overfladekemi af prøven er vist med ESCA-skandering på fig. 5.

EKSEMPEL 3.

Et polystyrensubstrat blev derefter underkastet behandling med neutrale og positive ioner fra en oxygenplasma ved at holde gitter 3 på -9v og strømaftageren på -60v. Den fremkomne overfladekemi af prøven er vist i ESCA-skandering på fig. 6.

EKSEMPEL 4.

Til plasmabehandling med negative ioner, elektroner og neutrale blev gitter 3 holdt på en spænding af +1,0v med en strømaftagerspænding på +6v og en strømaftagerstrøm på -0,8  $\mu$ A. Den fremkomne overfladekemi af prøven er vist på fig. 7.

EKSEMPEL 5.

Evnen til selektiv regulering af omfanget af oxidation af en overflade demonstreres ved at variere energien af de indfaldende ionarter. Følgende prøver blev fremstillet:

Art	Energi	Gitterkonfiguration	Strøm- aftager- strøm
$n^+,n$	K.E. ioner < 4ev	Gitter 3 = -3,0 volt $V_C = -6,0$ volt	+0,05 $\mu$ A
$n^+,n$	K.E. ioner < 10ev	Gitter 3 = -6,0 volt $V_C = -15$ volt	+0,22 $\mu$ A
5 $n^+,n$	K.E. ioner < 50ev	Gitter 3 = -9,0 volt $V_C = -60$ volt	>+0,30 $\mu$ A
$n^-,e^-,n$	K.E. $e^-$ < 8ev	Gitter 3 = +1,0 volt $V_C = +6,0$ volt	-0,8 $\mu$ A
10 $n,e^-,n$	K.E. $e^-$ < 50ev	Gitter 3 = +8,0 volt $V_C = +60,0$ volt	<-1,0 $\mu$ A

Det målte overfladeforhold mellem oxygen og kulstof, O/C, afhænger både af energien og ionarterne, som vist på fig. 8.

15 Bindingsenergiforskydningerne, der repræsenterer de forskellige prøver i ovenstående eksempler, er angivet i nedenstående tabel 3.

Det vil let ses af tabel 3, at den foreliggende opfindelse kan anvendes til specifik indsætning af forskellige kemiske funktionelle grupper på substratoverflader ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

TABEL 3.

Målte bindingsenergiforskydninger for udvalgte behandlinger med oxygenplasma.

Bindings-energi-forskydnings-interval (eV)	1,2	1,4	1,7	2,0	2,5	3,8	4,6	6,0	6,4
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,3	1,6	1,9	2,3	2,9	4,3	4,9	6,2	6,7
Funktionel gruppe	Phenoxid	Hydroxyl Ether	Epoxid Methoxid	Diperoxid	Carbonyl	Ester Carboxyl	Triether	Carbonat	Ring-struktur
Ubehandlet									
Alle arter	1,23			2,20	2,80	4,0	4,80		6,69
Neutrale	1,23								6,40
Neutrale og positive ioner									6,64
Neutrale, og negative ioner	1,23			2,27					6,66
og elektroner					2,78				6,52

## P a t e n t k r a v .

-----

5 1. Fremgangsmåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af organiske substrater, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man

anbringer et organisk substrat (47) inden i en reaktionszone (17),

10

indfører et dampformigt materiale i reaktionszonen, hvilket materiale er egnet til tilvejebringelse af en plasma,

15

underkaster materialet plasmaproducerende betingelser til opnåelse af en plasma, som omfatter neutralt materiale, positive ioner af materialet, negative ioner af materialet, elektroner og fotoner,

20

bringer overfladen af substratet i kontakt med komponenter af plasmaen, og

25

danner specifikke funktionelle grupper af materialet på overfladen af det organiske substrat, k e n d e t e g n e t ved trinnene, at man forhindrer mindst én af komponenterne af plasmaen i at komme i kontakt med overfladen af det organiske substrat og bringer overfladen af substratet i kontakt med resten af komponenterne af plasmaen.

30

2. Fremgangsåde til tilvejebringelse af specifikke kemiske funktionelle grupper på overfladerne af uorganiske substrater, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man

anbringer et uorganisk substrat (47) inden i en reaktionszone (17),

35

indfører et dampformigt materiale i reaktionszonen, hvilket materiale er egnet til tilvejebringelse af en plasma,



underkaster materialet plasmaproducerende betingelser til opnåelse af en plasma, som omfatter neutralt materiale, positive ioner af materialet, negative ioner af materialet, elektroner og fotoner,

5

bringer overfladen af substratet i kontakt med komponenter af plasmaen og

10

danner specifikke funktionelle grupper af materialet på overfladen af det uorganiske substrat, k e n d e t e g n e t ved trinnene, at man forhindrer mindst én af komponenterne af plasmaen i at komme i kontakt med overfladen af det uorganiske substrat og bringer overfladen af substratet i kontakt med resten af komponenterne af plasmaen.

15

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at plasmaen fremstilles under elektriske udladningsbetingelser.

20

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at det dampformige materiale vælges blandt oxygen, nitrogen, halogen, svovl, forbindelser deraf og blandinger deraf.

25

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det dampformige materiale er oxygen eller en forbindelse deraf.

30

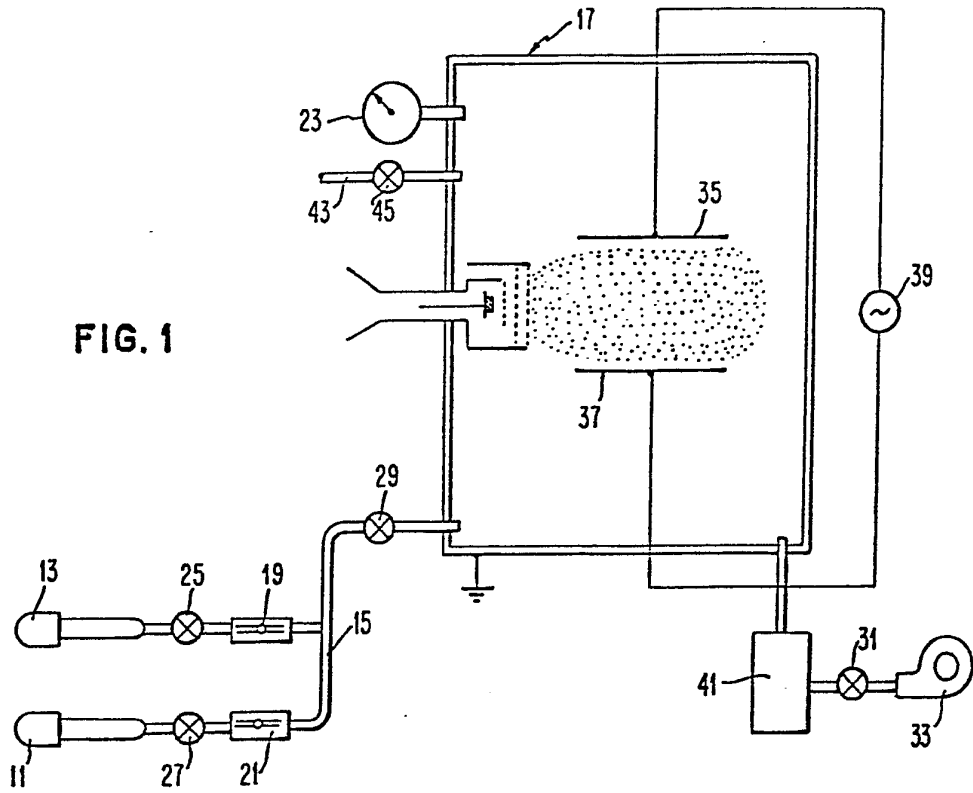
6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det dampformige materiale er nitrogen eller en forbindelse deraf.

35

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det dampformige materiale er halogen eller en forbindelse deraf.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det dampformige materiale er svovl eller en forbindelse deraf.

FIG. 1



ESCA-spektrum,  
neutrale, negative  
ioner og elektroner

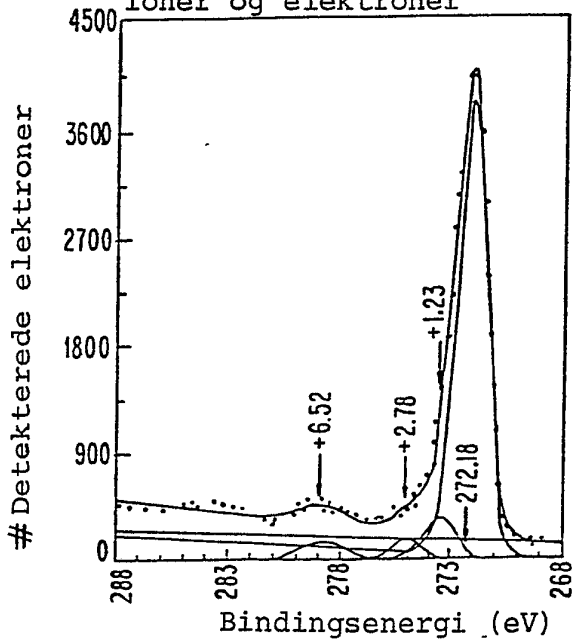


FIG. 7

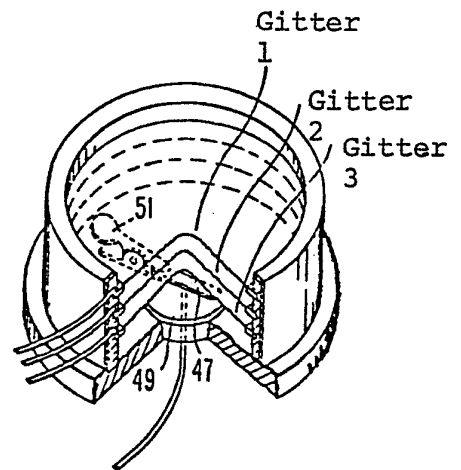


FIG. 2

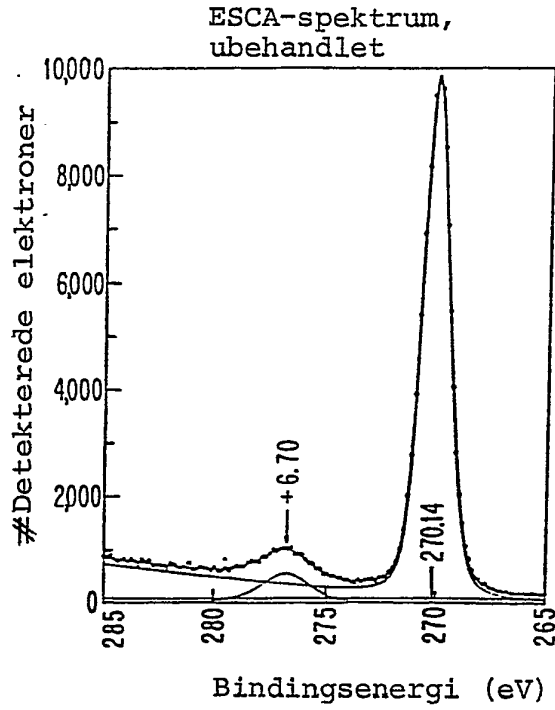


FIG. 3

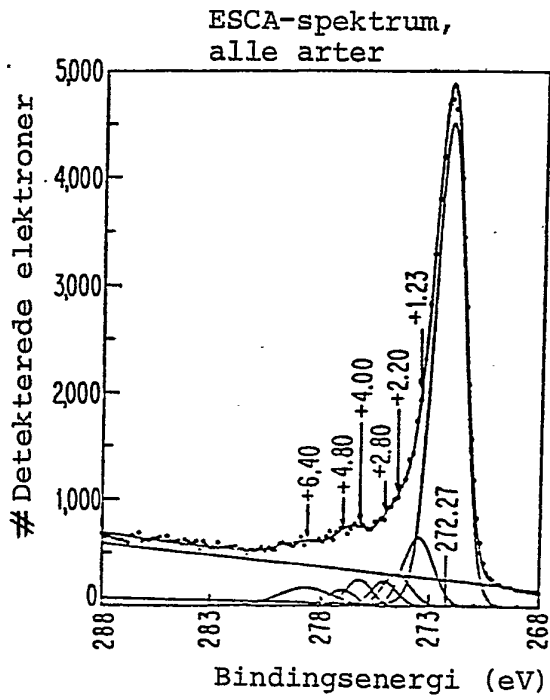


FIG. 4

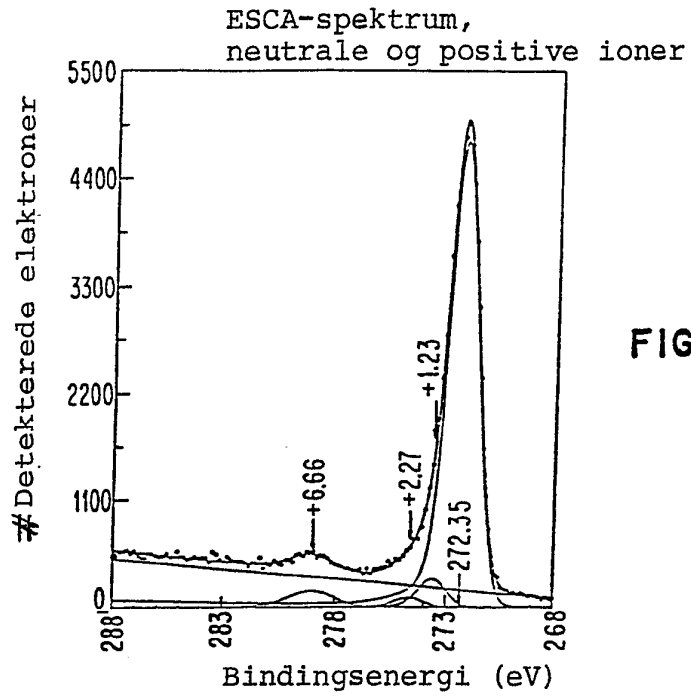


FIG. 6

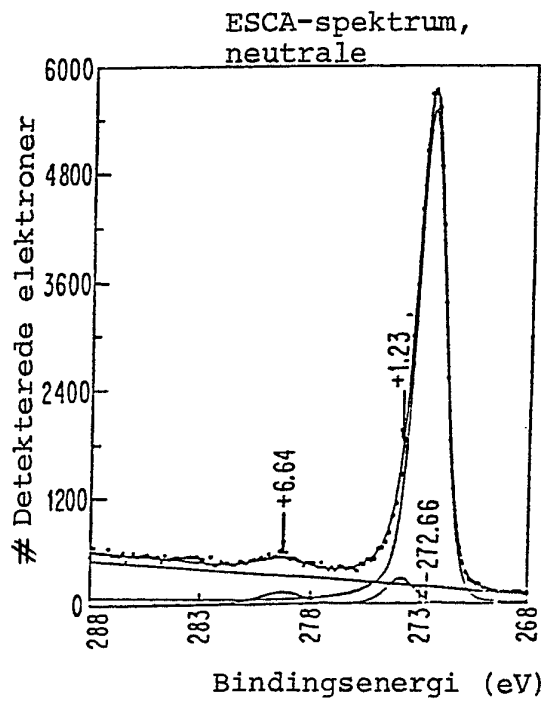


FIG. 5

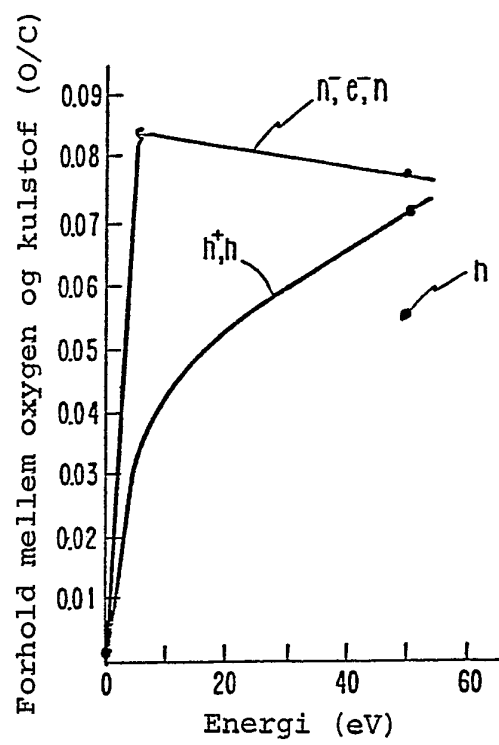


FIG. 8