

Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenzmessungen zur Detektion geringster organischer Belegungen auf Oberflächen

Dissertation zur Erlangung des Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultäten
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Michael Oberhausen

Tag der Einreichung: 26.01.2007

Tag des Kolloquiums: 11.06.2007

Dekan:	Prof. Dr. Uli Müller
Vorsitzender:	Prof. Dr. Rolf Clasen
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Helmut Bley
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Walter Arnold
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. Nikolay Avgoustinov

Saarbrücken 2007

Michael Oberhausen

Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenzmessungen zur Detektion geringster organischer Belegungen auf Oberflächen

Universität des Saarlandes

Schriftenreihe Produktionstechnik, Band 40

Geleitwort der Herausgeber

Die Schriftenreihe Produktionstechnik wird von den Inhabern der Lehrstühle für Konstruktionstechnik/CAD (Prof. Dr.-Ing. C. Weber) und für Fertigungstechnik/CAM (Prof. Dr.-Ing. H. Bley) der Universität des Saarlandes gemeinsam herausgegeben. Zweck der Schriftenreihe ist es, die auf dem Gebiet der Produktionstechnik an der Universität des Saarlandes erarbeiteten Forschungsergebnisse einer breiteren Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen. In der Schriftenreihe erscheinen in erster Linie die an den Lehrstühlen entstandenen Dissertationen. Daneben werden aber auch andere Forschungsberichte, die in den thematischen Rahmen passen und von allgemeinem Interesse sind, in die Schriftenreihe aufgenommen. Die Herausgeber wünschen sich ein reges Interesse an der Schriftenreihe und würden sich freuen, wenn hieraus fruchtbare Dialoge mit Praktikern und Forschern entstünden.

Prof. Dr.-Ing. C. Weber

Prof. Dr.-Ing. H. Bley

© Universität des Saarlandes 2007
Lehrstuhl für Fertigungstechnik
Prof. Dr.-Ing. H. Bley
Postfach 15 11 50
D-66041 Saarbrücken

ISBN 978-3-930429-69-1

ISSN 0945-6244

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Helmut Bley, der es mir ermöglichte, die vorliegende Arbeit – trotz schwieriger Randbedingungen - anzufertigen. Prof. Dr. Walter Arnold danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Dr. Stefan Behrning danke ich für die stets anregenden fachlichen Diskussionen. Gleiches gilt für die Herren Dr. Jens Bublitz, Erik Ziegler und Jens Döring, die zudem oftmals schnelle und unbürokratische technische Unterstützung geleistet haben.

Ohne den regen Einsatz von Bernd Schmitt, Andreas Bach und Stefan Wilhelm wäre die Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen. Insbesondere sei an dieser Stelle Lutz Klemm erwähnt, der hervorragende Arbeit bei der Realisierung der Versuchsaufbauten leistete.

Natürlich gilt ein großer Dank meiner Familie und insbesondere meiner Frau Isabelle.

Kurzfassung der Arbeit

Zur qualitativen, quantitativen und lateralen Beschreibung des Verschmutzungs- oder Belegungszustandes von Werkstückoberflächen wurde am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM ein auf Infrarotspektrometrie basierendes, mobiles Messsystem entwickelt, das jedoch eine unzureichende untere Nachweisgrenze für viele Anwendungsfälle aufweist. Die laserinduzierte, zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrometrie eröffnet hier neue analytische Möglichkeiten. Ausgehend von einer Vielzahl an Fragestellungen, die in Industrieprojekten zu diesem Thema bearbeitet wurden, werden zunächst die konkreten Anforderungen an ein neues Messsystem abgeleitet. Nach einer theoretischen Herleitung der zu erwartenden Ergebnisse hinsichtlich von Fluoreszenzmessungen auf Oberflächen wird das verwendete Detektionsprinzip und der eingesetzte Messaufbau vorgestellt. Der experimentelle Teil der Arbeit ermittelt zuerst das grundsätzliche spektrale und zeitliche Verhalten von praxisüblichen Fertigungshilfsmedien nach einer optischen Anregung, die statistischen Merkmale einer Emission und den Einfluss von Umgebungslicht. Der Fokus der Untersuchungen liegt dann auf der photometrischen Charakteristik von unbelegten und belegten Oberflächen verschiedener Ausprägung und der erreichbaren unteren Nachweisgrenze bei Quantifizierungen. Abschließend wird ein praxistaugliches Gesamtkonzept zur Anwendung von Fluoreszenzmessungen auf Oberflächen vorgestellt.

Abstract

For describing type, quantity and distribution of contaminations or coating layers on machined parts, an infrared based mobile measuring device was developed at the Institute of Production Engineering/CAM. Because its lower detection limit is insufficient in many applications, the laser induced, time resolved fluorescence spectrometry is suggested as a further measuring principle. Based on a multitude of project data collected during industrial collaborations, the requirements on a new measuring device are identified. After a theoretical breakdown of the expectations concerning the measurement of fluorescence light on surfaces, the detection principle and the used measuring apparatus are introduced. The experimental part of the research study deals with the spectral behaviour of organic auxiliary materials, their time-decay characteristics after excitation by uv-light, statistical criteria of emissions and effects of surrounding light. Thereafter, the focus lies on the evaluation of the photometric characteristics of various clean and coated technical surfaces and on the realisable detection limit for quantifications. Finally, a practical application concept for measurements of fluorescence light on surfaces is presented.

1	Einleitung.....	1
1.1	Ausgangssituation.....	1
1.2	Ziele und Vorgehensweise.....	4
2	Ermittlung der Anforderungen	7
2.1	Fallbeispiele	7
2.2	Anforderungen	8
3	Fluoreszenz	17
3.1	Grundlagen.....	17
3.1.1	Entstehung und Merkmale des Fluoreszenzlichtes	17
3.1.2	Intermolekulare Effekte als Konkurrenzprozesse	21
3.1.3	Umgebungseinflüsse	22
3.1.4	Polarisation und photometrisches Verhalten.....	23
3.1.5	Modell des Emissionsverhaltens	24
3.2	Grundlegende Betrachtungen zur Anwendung der Fluoreszenzmessung	24
3.2.1	Spektrale Charakteristik	24
3.2.2	Intensität	26
3.2.3	Zeitverhalten.....	28
4	Messtechnik	31
4.1	Fluoreszenzspektrometer	31
4.2	Mobiler Messaufbau	31
4.2.1	Grundlagen der zeitintegrierten Photonenauswertung	33
4.2.2	Laserquelle	33
4.2.3	Lichtleitung und Detektion.....	34
4.2.4	Versuchsaufbau	36
4.2.5	Datenaufnahme und Auswertung	38
5	Experimentelle Validierung	45

5.1	Emissionsspektren von Fertigungshilfsmedien	45
5.2	Grundlegende Untersuchungen zum Emissionsverhalten	50
5.3	Einfluss eines konstanten Untergrundlichtes	53
5.4	Abklingverhalten von Fertigungshilfsmedien	56
5.5	Photometrische Charakteristik unbelegter Oberflächen	58
5.6	Photometrische Charakteristik belegter Oberflächen	67
5.7	Nachweisgrenze und Änderung der Messwerte mit der Belegungsmenge.....	73
5.8	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse	77
6	Synthese eines Einsatzkonzeptes	81
6.1	Messtechnik	81
6.2	Vorgehensweise und Datenauswertung	82
6.3	Fazit und weiterführende Ansätze	91
7	Zusammenfassung	95
	Literaturverzeichnis.....	101
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	113
	Verzeichnis der Abkürzungen und der verwendeten Größen.....	115

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die Motivation der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Adaption eines optischen Messverfahrens an die Aufgaben und Gegebenheiten eines Fertigungsumfeldes ergibt sich im Wesentlichen aus dem Themengebiet „Reinheitsgerechte Produktion“ und aus Fragestellungen rund um den Einsatz von Fertigungshilfsmedien. Der Themenkreis nimmt insofern eine außergewöhnliche Stellung bei der Betrachtung des gesamten Produktionsprozesses ein, dass er von jeher einen erforderlichen Aspekt vieler Fertigungsprozesse darstellt, aber eher als zweitrangig, als „notwendiges Übel“ denn als wertschöpfender Teil des Prozesses angesehen wird. Die Veröffentlichungen zum Einfluss und zur Behandlung der Sauberkeit oder des optimalen Einsatzes von Fertigungshilfsmedien zeigen die permanente Bedeutung über viele Jahre [Sprin75],[Rich86],[Wink87],[Haas97],[Gros98],[BIBe99],[ScNM00], aber gerade die Betrachtung neuerer Literatur belegt die aktuelle Wichtigkeit dieses Themenkomplexes. Es wird deutlich, dass die Bedeutung des Einsatzes organischer Fertigungshilfsmittel für bestimmte Prozessschritte und der Einfluss einer ungenügenden Reinigung auf die Prozesssicherheit und Bauteilqualität in heutigen, modernen Fertigungsprozessen verschärft hervortritt [FWHA04],[RoKr04],[IPAF06]. Auch die Etablierung der ersten internationalen Fachmesse für industrielle Teilereinigung „parts2clean“ im Jahre 2003 mit seitdem steigender Ausstellerzahl unterstreicht den tatsächlichen Bedarf der Industrie nach Anbietern und Lösungen in diesem Bereich. Es sind zum einen direkte technische Aspekte, die diese gestiegene Bedeutung begründen, zum anderen kostenmotivierte oder ökologische Gründe. Gerade der Einfluss von Hilfsstoffen wie Öl, Fett oder mit Wasser emulgierte Kühlschmiermittel auf Prozesse wie Schweißen, Lackieren, Kleben oder Härten stellt sich als bemerkenswert heraus, da die damit verbundene Menge an Ausschussproduktion, Schadensfällen und der damit durch ungenügende Reinigung oder mangelhafte Hilfsstoffbeaufschlagung einhergehende technische Aufwand immens ist. Durch allgemeine technologische Trends wie die Miniaturisierung der Bauteile, höhere Anforderungen an die Lebensdauer und die Belastbarkeit eines Produktes, höhere Ansprüche an die Zuverlässigkeit von Fertigungsprozessen oder der Serieneinsatz von neuen, sensibleren Fertigungsprozessen wird die Brisanz weiter gesteigert. Wird weiterhin betrachtet, dass selbst bei einem hinsichtlich des Einsatzes von Fertigungshilfsmedien optimierten und

stabilisierten Fertigungsprozess bis zu 18% der Stückkosten durch Fertigungshilfsstoffe verursacht werden können [ScDy03],[HoWe04], werden auch die betriebswirtschaftlichen Gründe plausibel. Spezielle technologische Weiterentwicklungen wie etwa die Trockenzerspanung oder die Minimalmengenschmierung sind ebenfalls ein Indiz für eine sich wandelnde Betrachtungsweise. Auch die ökologischen Gründe für die Bearbeitung dieses Themenkomplexes sind deutlich. Trotz erheblicher technischer Entwicklung – wie etwa im Bereich der Minimalmengenschmierung – lag der Verbrauch an Ölen für die Metallbearbeitung im Jahre 2004 in Deutschland bei 84.000 Tonnen, davon waren 27.000 Tonnen wassermischbare Substanzen, so dass je nach Konzentration zwischen 340.000 und 900.000 Tonnen Kühlschmieremulsionen im Umlauf waren, die sowohl beschafft als auch entsorgt werden mussten [FWHA04]. Daneben werden pro Jahr etwa 400.000 Tonnen tensidische Industriereiniger verwendet. In der sich etablierenden Strategie des Life Cycle Managements taucht ebenfalls die Forderung nach einer „sauberen Produktion“ auf [WeAA00]. Insgesamt werden also das ökonomische, technologische und das ökologische Potenzial einer genaueren Betrachtung von Maßnahmen wie die Optimierung des Einsatzes von Kühlschmierstoffen oder die Verbesserung von Waschprozessen deutlich ersichtlich.

Nicht zuletzt die Vielzahl der Industrieprojekte, die am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM im Zeitraum von Oktober 2003 bis Dezember 2005 im Bereich der Messung von organischen Belegungen auf technischen Oberflächen durchgeführt wurden, bestätigen die schon von Schmidt [Schm96] und Behrning [Behr01] aufgestellte These, dass es auch heute noch an adäquater Messtechnik zur objektiven Behandlung dieses Themas mangelt [BIOB05]. Diese ist jedoch notwendig, um grundlegende Forderungen eines effektiven Qualitätsmanagements und einer effektiven Prozesslenkung zu erfüllen. Es müssen reproduzierbare Größen zur Prozessbeschreibung als Grundlage für einen Prozessregelkreis generiert werden. Schon Eversheim [Ever97] weist darauf hin, dass im Allgemeinen eine vollständige Datenerfassung als Entscheidungsgrundlage für Qualitätsmanagementmaßnahmen unabdingbar ist. Neben der Regelung von bestehenden Prozessen beruht auch das Einfahren neuer Prozesse heute immer noch zu großen Teilen auf Prozesserfahrung, die oftmals bei nur wenigen Mitarbeitern liegt [Münn06]. Eine Messung direkt im Prozess bietet dabei die Möglichkeit zu besonders kleinen und damit schnellen Regelkreisen. Bei Betrachtung aller dahingehenden Projekte und Maßnahmen von Fertigungsbetrieben ist letztendlich der „Oberflächenzustand“ die wesentliche Beschreibungs- und Messgröße, die alle weiteren Maßnahmen im Themenfeld „Sauberkeit/Beschichtung“ beeinflusst - sei es als Regelgröße eines Optimierungsprozesses oder als

Messgröße zur nachträglichen Ursachenforschung. Der ungenaue Begriff des Oberflächenzustandes beinhaltet im Themenfeld sowohl die laterale Verteilung, die Dicke und die Art einer Belegung auf einer Oberfläche und soll im Folgenden dieser Arbeit in diesem Sinne verwendet werden. Natürlich stellt die etablierte chemische Analytik ausreichend Messprinzipien zur Verfügung, solche Aufgaben prinzipiell zu lösen und damit entsprechende Daten zur Beschreibung des Oberflächenzustandes zu liefern; die gerätetechnische Realisierung weist aber für eine Fertigung nicht hinnehmbare Einschränkungen auf. Zum einen sind viele Anwendungen laborgebunden und können damit nicht direkt in der Fertigungslinie eingesetzt werden, was den Anforderungen einer prozessnahen Regelung widerspricht. Um ebendies zu leisten, ist ferner ein berührungsloses Messen vorteilhaft. Diese Forderung gilt aber meist nicht für eine Anwendung im Laborbereich, so dass die dort verwendeten Systeme nur berührend oder gar zerstörend prüfen. Hauptsächlich aber sind Laborsysteme auf ein breites analytisches Aufgabenspektrum mit größtmöglicher Informationsausnutzung und maximierter Messgenauigkeit ausgelegt. Im Zuge einer Fertigungsprozessuntersuchung sind jedoch oft nur einzelne Informationen oder spezielle Aspekte des Oberflächenzustandes im Sinne einer „situationsbezogenen Filterung der Daten“ [Ever97] gefragt, so dass Laborgeräte weitestgehend überdimensioniert und damit unrentabel sind.

Da die meisten Fertigungshilfsmittel organischen Ursprungs sind, identifizierten die bisherigen Forschungsarbeiten des Lehrstuhls für Fertigungstechnik/CAM die Infrarotspektroskopie als geeignetes Messprinzip [Schm96], entwickelten diese zu einem nicht laborgebundenen Konzept weiter [Behr01],[BlBB00] und optimierten sie hinsichtlich der Anforderungen in einem Fertigungsprozess [Fisc05]. Das so erreichte messtechnische Potenzial des resultierenden Infrarotsystems ist die Möglichkeit, eine Analyse von organischen Substanzen auf Oberflächen mittels flexibler Fasersonde durchzuführen. Der Messfleck hat dabei eine Größe von einigen Quadratmillimetern, so dass eine gute laterale Auflösung möglich ist. Der flexible Sondenkopf ermöglicht die Untersuchung von Bauteilen auch mit komplexeren Geometrien und die Auswertung der aufgezeichneten Infrarotspektren erlaubt eine chemische Strukturanalyse und eine Quantifizierung der Substanz. Somit leistet das IR-System schon einen erheblichen Beitrag zur Beschreibung der Größe Oberflächenzustand. Im Laufe der Anwendung des Systems treten jedoch einige Restriktionen zu Tage, die in photophysikalischen und optischen Gesetzmäßigkeiten begründet sind und die Einsatzfähigkeit teilweise einschränken. Insbesondere wenn eine sensible Quantifizierung von geringsten Mengen an Oberflächenbelegungen notwendig wird, stößt das mobile IR-System, aufgrund des geringen Wirkungsgrades von

Absorptionsprozessen, beschrieben durch den so genannten Wechselwirkungsquerschnitt, an seine Nachweisgrenze. Außerdem ist der mobile Prüfkopf auf die Detektion des von ihm ausgesendeten und von der Probenoberfläche reflektierten Infrarotlichts angewiesen. Bei anderen Fällen als der senkrechten Inzidenz ist somit der rückgekoppelte Strahlungsfluss aufgrund der Reflexionsgesetze geringer und reduziert wiederum die Leistungsfähigkeit.

Die Suche nach alternativen spektroskopischen Messprinzipien, die die speziellen Nachteile der in-situ Infrarotspektroskopie nicht aufweisen und im industriellen Einsatz auch komplementär genutzt werden können, führt zur laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie, deren Wechselwirkungsquerschnitt deutlich höher ist. Die Abhängigkeit von der aus der Probe emittierten Strahlung statt vom reflektierten Anregungslicht erlaubt bei einer Messanordnung mehr Gestaltungsmöglichkeiten. Weiterhin sagt die Literatur aus, dass die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, wenn sie im spektralen Bereich des UV-Lichtes und des sichtbaren Lichtes betrieben wird, eine starke Wechselwirkung mit organischen Substanzen zeigt [Romp95] und somit zur Detektion von Fertigungshilfsmedien prädestiniert sein könnte, zumal eine zeitaufgelöste Messung der Emission weitere Möglichkeiten eröffnet [WaMu94]. Die für ein flexibles System notwendige Lichtleitung im Bereich von UV und sichtbarem Licht ist einfach zu bewerkstelligen – dies würde einen erheblichen Vorteil bei der Realisierung einer in-situ einsetzbaren Lösung darstellen. Die Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist neben der klassischen Analytik im Bereich der Chemie und Biologie auch zunehmend für nicht laborgebundene Messaufgaben im Einsatz – als aussagekräftige Beispiele wären der Kohlebergbau [ViBN05], die Produktionskontrolle von Leiterplatten [Alal01] oder die Überwachung des Ölgehaltes in Wasser und im Erdboden [BKDG95] zu nennen. Nicht zuletzt diese Realisierungen identifizieren die Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie als potenzielle Methode zur Detektion von Fertigungshilfsstoffen in der Produktion.

1.2 Ziele und Vorgehensweise

Aus dem Spannungsfeld zwischen der Notwendigkeit eines fertigungstauglichen Messsystems zur Detektion von Fertigungshilfsmedien, das einen Mehrwert zu den Aussagen der Infrarotspektroskopie schafft, und dem theoretischen Potenzial und den bisherigen praktischen Umsetzungen der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie ergibt sich das wesentliche Ziel

dieser Arbeit: Die Synthese eines Einsatzkonzeptes für dieses Messprinzip im Umfeld einer betrieblichen Fertigung.

Die Synthese setzt jedoch analytische Arbeiten in zwei Richtungen voraus. Zunächst muss eine Klärung der tatsächlichen Messaufgaben realer Fertigungsbetriebe erfolgen, um definierte Vorgaben für eine Messsystementwicklung abzuleiten. Primär ist zu klären, welche Art von Information, also welcher Teil der Beschreibungsgröße Oberflächenzustand für die speziellen prozessbezogenen Fragestellungen notwendig ist. Weiterhin sind Art und Beschaffenheit der verwendeten Fertigungshilfsstoffe von großem Interesse. Zuletzt müssen die technischen Randbedingungen aus dem konkreten Produktionsprozess abgeleitet werden. Als Datenbasis für diese Analyse dient die Vielzahl an Projektinformationen, die im Zuge der am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM bearbeiteten Industrieprojekte gesammelt wurden. Aus dieser Datensammlung zusammen mit der kumulierten Erfahrung aus den verschiedensten Projektzielen ergeben sich umfassende und detaillierte Erkenntnisse über reale Aufgaben in der Industrie in dem Themengebiet der fertigungsmedienbezogenen Oberflächenanalyse.

Auf Seiten des Messprinzips muss das konkrete Potenzial der Laserinduzierten Fluoreszenzmessung ermittelt werden. Eine Betrachtung der dahingehenden Literatur klärt zunächst die grundsätzlichen photophysikalischen Faktoren und spektrometrischen Möglichkeiten; diese müssen dann in grundlegenden Versuchen für reale Fertigungshilfsstoffe verifiziert werden. In einem weiteren Schritt muss dann eine Serie von Experimenten spezifische optische und photometrische Merkmale der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie in dieser Systemumsetzung klären.

Abgrenzend zu den Möglichkeiten des IR-Systems wird abschließend das auf den ermittelten Erkenntnissen beruhende Einsatzkonzept entwickelt, kritisch bewertet und es werden Weiterentwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt.

2 Ermittlung der Anforderungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Anwendung der Fluoreszenzmessung in einem entsprechenden industriellen Umfeld. Um den Hintergrund und die Bedingungen einer Adaption eines spektrometrischen Messprinzips, das üblicherweise analytische Aufgaben aus der Biologie oder der Chemie bewältigt, an die Gegebenheiten eines Produktionsumfeldes zu erfassen, ist es zunächst unumgänglich, die fertigungstechnischen und betrieblichen Situationen darzulegen, die eine solche Anpassung erforderlich machen. Zum besseren Verständnis des Problemfelds werden zwei typische Fallbeispiele von am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM in diesem Themenbereich durchgeführten Industrieprojekten geschildert. Dann wird eine detaillierte Analyse aus den gewonnenen Daten und Erfahrungen aus sämtlichen bearbeiteten Industrieprojekten vorgenommen.

2.1 Fallbeispiele

Das erste exemplarische Industrieprojekt wurde mit einem mittelständigen Automobilzulieferer durchgeführt. Aus Kostengründen sollte die Durchsatzmenge einer mehrstufigen Reinigungsanlage für metallische Kleinteile erhöht werden. Die Steigerung der Transfergeschwindigkeit der Werkstückträger bei gleichzeitiger Beibehaltung aller übrigen Waschparameter verringert die Einwirkzeit der einzelnen Waschprozessschritte (mehrstufiges, beheiztes tensidisches Spülbad, Stadtwasser- und VE-Wasserspüle, Trocknung) auf die einzelnen Bauteile. Auch die Strömungsverhältnisse der Waschflüssigkeiten und die Belastung der abgestimmten Waschbadkonzentrationen durch die zu entfernenden öligen Fertigungshilfsmittel verändern sich. Eine solche Maßnahme kann aus Sicht des Qualitätsmanagements natürlich nur dann umgesetzt werden, wenn sich die Größe Oberflächenzustand, die hier den Verschmutzungsgrad darstellen soll, nicht verändert. Um eine eventuelle Änderung zu validieren, wurden am Linienende mobile Infrarot- und Fluoreszenzmesssysteme für den Zeitraum von zwei Tagen installiert. Nach einer vorher festgelegten Prüfvorschrift wurden stichprobenartig die Teile entnommen und an einer Vielzahl von festgelegten Messpunkten die Menge der organischen Last aufgenommen. Eine vorgelagerte Prozessbetrachtung und Untersuchung der Fertigungshilfsmedien konnte ausschließen, dass es sich bei der detektierten Organik um etwas anderes als die öligen Fertigungshilfsstoffe handelt. Der direkte Vergleich der aufgezeichneten Daten

vor und nach einer Erhöhung der Transfergeschwindigkeit zeigte, dass diese Maßnahme keinerlei Einfluss auf die Reinigungsleistung der Anlage hat. Das Innovative dieses Ansatzes war die Tatsache, dass die Reinigungsanlage nicht indirekt über Parameter der Anlage, sondern direkt anhand der eigentlichen Zielgröße – nämlich der „Sauberkeit“ der Bauteile – geregelt wurde.

In einem weiteren Projekt in Zusammenarbeit mit einem Systemhersteller von Hubzylindern, der Aluminiumrohre als Halbzeug verarbeitet, bestand die Herausforderung, die Rohrrinnen-seite mit einer gleichmäßigen Fettschicht zu beaufschlagen. Die bis dahin verwendete manuelle Befettung sollte durch eine automatisierte Befettung ersetzt werden, wobei die Vorgaben für die Schichtdicke „möglichst gleichmäßig und maximal 20 μm “ lautete. Da eine gravimetrische Untersuchung der Beschichtungsmenge einen integralen Wert über das gesamte Rohr geliefert und nicht die laterale Verteilung der Fettschicht wiedergegeben hätte, wurde der Anlagenanlauf messtechnisch begleitet. Im Innern des Rohres wurde eine Vielzahl von Messpunkten mit kleiner Messfläche festgelegt und mittels definierter Proben eine Kalibrierung der Messtechnik auf die Schichtdicke vorgenommen. Eine gezielte Parametervariation der Befettungsanlage mit anschließender Messung der lokal aufgelösten Schichtdicken lieferte dann die optimierte Anlageneinstellung.

Als weitere Anfragen aus der Industrie seien neben den Themen Reinigungsanlagen- und Beschichtungskontrolle exemplarisch Aufgaben wie die Untersuchung der Korrelation zwischen Klebefähigkeit von Oberflächen und der organischen Last, die Identifizierung von Verschleppungen bestimmter Medien, die Prüfung der Reinheit bei Wareneingang und Warenausgang, eine Befettungsoptimierung beim Tiefziehen, die Ursachenforschung für aufgetretene Prozessstörungen und die Reinheitskontrolle vor Beschichtungsverfahren genannt.

2.2 Anforderungen

In einem Betrachtungszeitraum von fast 21 Monaten wurden am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM insgesamt 47 Anfragen seitens der Industrie bearbeitet. Diese vergleichsweise hohe Zahl beruht im Wesentlichen auf der Zusammenarbeit mit dem Geschäftsfeld OCM („Optische Contaminations-Messverfahren“) des TÜV Saarland. Zu beachten ist, dass bei der Akquise von Projektpartnern durch OCM auf Fragestellungen bezüglich Fertigungshilfsmitteln auf Oberflächen hingearbeitet wurde. Die hier betrachteten Daten stellen daher kein re-

präsentatives Bild des gesamten, sehr breit gefächerten Themas „Sauberkeit/Beschichtung“ in der produzierenden Industrie dar. Besonders dem Bereich der Verschmutzung durch Partikel wird keine Beachtung geschenkt. Solche Partikelverschmutzungen, hauptsächlich aus spanender Bearbeitung stammend, stören z.B. sensible Montageprozesse oder wirken sich erheblich auf die Funktionalität von Dichtelementen aus. Bei der Fertigung und Montage von Ventilsteuerungen für ABS-Systeme von Kraftfahrzeugen wird beispielsweise Partikeln der Größen 5 μm bis 1000 μm Beachtung geschenkt, da neben Montageschwierigkeiten auch Langzeitschädigungen am Produkt möglich sind [Krin06]. Grundsätzlich sind auch hier optische, berührungslose Verfahren zur entsprechenden Detektion wünschenswert und viele auf dem Markt befindliche Systeme können dies leisten, jedoch meist unter Ausnutzung des photophysikalischen Effektes der Lichtstreuung. Auch wenn die Detektion von Partikeln durch spektrometrische Verfahren grundsätzlich nicht ausgeschlossen ist, soll dieses Thema hier nicht vertieft werden. Auch ohne den Aspekt der Partikel liegt eine für das Aufgabengebiet der Fertigungshilfsmedien aufschlussreiche Datenbasis mit einer vergleichsweise guten statistischen Absicherung vor. Gleichwohl darf daraus nicht induktiv auf ein verallgemeinertes Bild in Fertigungsbetrieben geschlossen werden, da die durchzuführenden Aufgaben sehr betriebsspezifisch sind.

Der erste Schritt einer detaillierten Aufschlüsselung soll die in den Aufgabenstellungen aufgetretenen Fertigungshilfsmedien genauer klassifizieren, um Rückschlüsse auf notwendige Eigenschaften eines neu einzuführenden Messprinzips ziehen zu können. Zunächst müssen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen unterschieden werden: Liegen im Vorfeld Informationen über die zu detektierende Substanz, sei es eine Verschmutzung oder eine gewünschte Belegung, vor oder handelt es sich um eine „unbekannte“ Belegung. Recherchen in den vorgelagerten Fertigungsschritten oder bei den Prozessen der Zulieferer geben in solchen Fällen oft weitere Auskunft. In 11 von 45 ausgewerteten, relevanten Projektdaten konnte jedoch auch eine Recherche keine weiteren Informationen über die Art der belegenden Substanz liefern. In den Fällen bekannter Substanzen sind die Häufigkeiten wie folgt: Öl oder ölbasierte Emulsionen und Pasten sind bei 18 Aufgabenstellungen relevant, Fette, Harze und organische Trennmittel bei 6, tensidische Reiniger bei 6 Projekten, Farben und Lacke in 2 Fällen und Klebstoffe ebenfalls in 2 Fällen. 90 % der bekannten Medien können also direkt Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet werden, Farben, Lacke und Kleber müssen von Fall zu Fall betrachtet werden, enthalten jedoch in vielen Fällen Kohlenwasserstoffe [Romp95]. Es ist

davon auszugehen, dass es sich in den Fällen der nicht klärbaren Herkunft mit hoher Wahrscheinlichkeit auch um organische Stoffe im weitesten Sinne handelt.

Die Leistungsfähigkeit spektroskopischer Verfahren hängt weiterhin von den optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe ab. Im Falle von berührungslosen, optischen Messprinzipien spielen das Reflexions- und Streuverhalten eine maßgebliche Rolle, welche im Wesentlichen durch Größen wie Oberflächenrauheit, Welligkeit und Formabweichungen beeinflusst werden. Somit kommt dem Bearbeitungsverfahren, mit dem die zu untersuchenden Oberfläche gefertigt wurde, eine wichtige Bedeutung zu, nicht zuletzt dadurch, dass mit der Bearbeitung entschieden wird, ob es sich um ein stochastisches Oberflächenprofil mit diffusen Reflexionseigenschaften handelt, oder ob eine Vorzugsrichtung für die Reflexion vorliegt. Ausgewertet werden 36 relevante Projektdaten, bei denen die Bauteile aus metallischen Werkstoffen bestehen. 14 Oberflächen können dem Spanen mit unbestimmter Schneide zugeordnet werden, 10 dem Umformen, 6 Oberflächen werden mit geometrisch bestimmter Schneide bearbeitet, 4 werden urgeformt und 2 Oberflächen werden chemisch behandelt. Insgesamt sind also 30 der 36 untersuchten Oberflächen einem stochastischen Profil zuzuordnen, bei dem die Gesetze der diffusen Reflexion Gültigkeit haben. Eine Reflexion mit ausgeprägter Vorzugsrichtung ist in nur 17% der Fälle zu erwarten.

Im nächsten Schritt müssen die bearbeiteten Messaufgaben hinsichtlich der Art der vom Projektziel geforderten Daten aufgeschlüsselt werden. Nach Betrachtung aller relevanten Datensätze sind grundsätzlich die Aufgaben der Qualifizierung und der Quantifizierung zu unterscheiden. Im Falle der Qualifizierung kann weitergehend zwischen der Aufklärung über eine vollständig unbekannte Belegung oder einer Qualifizierung im Sinne einer Zuordnung einer unbekannten Belegung zu einem in Betracht kommenden Fertigungshilfsmedium unterschieden werden. Eine Quantifizierung einer gemessenen Oberflächenschicht kann ebenfalls in zwei Modi geschehen: Zum einen können absolute Werte, beispielsweise in $\frac{g}{m^2}$, oder eine vergleichende Aussage zwischen unterschiedlichen Messwerten von verschiedenen Zuständen gefordert sein. Diese Zustände, wie etwa „sauber“, „verschmutzt“ oder „leicht verschmutzt“ müssen anhand von Grenzwerten definiert werden. Die Betrachtung der Häufigkeit dieser Fälle bei allen Projektdaten ergibt folgendes Bild: In 35 Fällen ist eine relative und in 5 Projekten eine absolute Quantifizierung gefordert. Eine identifizierende Analyse tritt bei 8 Fällen auf, eine grundsätzliche Strukturanalyse einer unbekannten Substanz in sechs Fällen. Die Aufgaben „Relative Quantifizierung“ und „Absolute Quantifizierung“ unterscheiden sich je-

doch nur dadurch, ob der Datenauswertung eine im Vorfeld durchgeführte Kalibrierung zu Grunde liegt oder nicht. Ein auf den fertigungstechnischen Einsatz angepasstes Messsystem sollte neben der Möglichkeit einer chemischen Strukturanalyse also insbesondere die Möglichkeiten aufweisen, einen Zusammenhang zwischen Merkmalen des Messsignals und der Menge an Substanz, die dieses Messsignal erzeugt, herzustellen.

Die Restriktionen und Anforderungen an die gerätetechnische Umsetzung eines dann ausgewählten geeigneten Messprinzips resultieren aus den Gegebenheiten eines möglichen Einsatzortes. Die Auseinandersetzung mit den entsprechenden Projektdaten lässt eine Einteilung in 3 Kategorien zu: Einmalige Untersuchungen, die die Ursachenerforschung einer Unregelmäßigkeit in der Fertigung oder eines Schadensfalls zum Ziel hatten, konnten in den Labors des Lehrstuhls für Fertigungstechnik/CAM oder des TÜV Saarland vorgenommen werden. Dies war in 10 von 47 Projekten der Fall. Kritisch anzumerken ist, dass in Folge des Bauteiltransportes nebst Verpackung undefinierte Einflüsse auf die Probenteile das Ergebnis beeinflussen können. Geeigneter ist die Durchführung der Messungen in dem Fertigungsbetrieb, möglichst nahe am Prozess, auch im Sinne kleiner Regelkreise. Damit ist auch die zweite Kategorie definiert: Betriebsinterne Messungen, jedoch nicht „inline“, sondern in der Fertigung angegliederten Messräumen oder Qualitätslabors, wie es in 14 Projekten Diskussionsgrundlage war. Der Begriff „inline“ soll im Folgenden dadurch definiert sein, dass das Werkstück nicht aus seiner Position im Materialfluss entnommen wird. 24 Fragestellungen liefen auf solch eine direkte Installation der Messtechnik am Fertigungsprozess hinaus. Bei diesen Einsatzorten muss von Klimainstabilität, Belastung durch Staub und Schmutz, elektromagnetischen Störungen und von Vibrationen ausgegangen werden; eine Messtechnik muss also dementsprechend verkapselt und isoliert sein. Nicht nur wegen des breiten möglichen Teilespektrums, sondern auch wegen der nicht vorhersehbaren Zugangsmöglichkeiten zu Werkstückträgern, bedarf die Forderung nach einer hohen Flexibilität und Größe eines etwaigen Sensors keiner weiteren Erläuterung.

Eine Aufschlüsselung nach der Einsatzdauer ergibt, dass bei immerhin 19 von 47 Anfragen schon ein temporärer Einsatz der Messtechnik zur Erfüllung des Projektzieles ausreichend war. Schadensanalysen, Einfahrvorgänge und Optimierungsprojekte seien als Beispiele genannt. Somit stellt sich auch die Anforderung an die Mobilität eines Gerätes, eine aufwändige Installation oder ein aufwändiger Rückbau darf nicht erforderlich sein.

Um die messtechnisch gewonnenen Erkenntnisse bei einem dauerhaften Geräteeinsatz im Sinne des Qualitätsmanagements sinnvoll nutzen zu können ist die Aufbereitung der Messwerte zu zweckorientierten Informationen und zur Unterstützung einer Entscheidungsfindung erforderlich. In diesem Zusammenhang spielt auch der Qualifikationsstand des möglichen Bedienpersonals eine große Rolle, da z.B. bei einem Industriefacharbeiter keine Kenntnisse über die Spektroskopie vorausgesetzt werden dürfen.

Abschließend muss die Frage beantwortet werden, inwieweit die ermittelten Anforderungen von dem am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM bereits vorhandenen infrarotbasierten System erfüllt werden. Wie **Abbildung 2-1** deutlich macht, erfüllt das Gerät die grundlegende Anforderung nach Mobilität und Flexibilität, da alle notwendigen Module in einem abgeschirmten, tragbaren und robusten Gehäuse untergebracht sind. Das im Gerät erzeugte Infrarotlicht wird über spezielle chalkogenide Fasern an einen Prüfkopf geleitet. Nach der Wechselwirkung mit einer vorhandenen Belegung auf einer Bauteiloberfläche leitet der Prüfkopf das reflektierte Infrarotlicht an die Auswerteeinheit zurück. Detaillierte Beschreibungen der Gerätetechnik können [Behr01] und [Fisc05] entnommen werden.

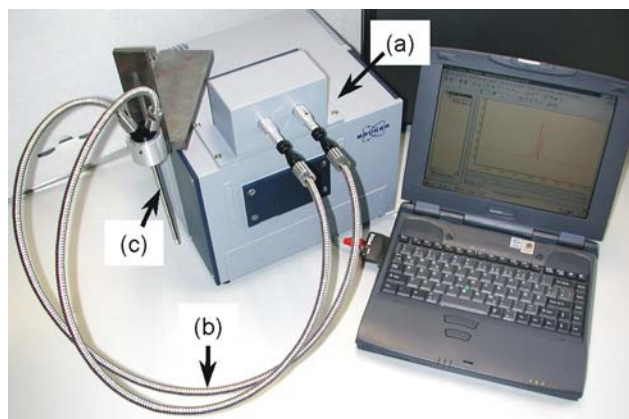


Abbildung 2-1: Mobiles IR-System mit Strahlungsquelle, Steuerung und Auswerteeinheit (a), Lichtleitfasern (b), Prüfkopf (c) und Rechner zur Datenauswertung [BlFi05]

Wie z.B. in [GüGr03] und [Smit79] erläutert, ist die Spektrometrie im Infrarotbereich prädestiniert zur Analyse von organischen Substanzen. Wie dort weiterhin detailliert erläutert, erregt die Energie der Strahlung im Infrarotbereich (1 bis 1000 μm Lichtwellenlänge im Allgemeinen und der des mittleren Infrarot von 2,5 μm bis 25 μm Lichtwellenlänge im Besonderen) die Atombindungen von zwei- und mehratomigen Molekülen zu Schwingungen verschiedener Eigenfrequenzen, die die charakteristischen Banden in einem entsprechenden Spektrum ausmachen. Bestimmte Molekülstrukturen wie etwa CH_2 - oder CH_3 -Strukturen hinterlassen

unabhängig davon, in welchem Molekül sie vorkommen, typische Banden im Bereich von 3000 bis 2800 Wellenzahlen¹. Im Gebiet von 1500 bis 500 Wellenzahlen, dem so genannten Fingerprintbereich, erzeugt jedes einzelne Molekül ein eindeutiges, aus Oberschwingungen und Frequenzüberlagerungen bestehendes Spektrum, was die eindeutige Identifizierung eben dieses Moleküls ermöglicht. Die Stärke der Absorption in einzelnen Banden ist in erster Näherung proportional zur Schichtdicke oder der Konzentration der Substanz, mit der die IR-Strahlung wechselgewirkt hat. Diese als Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz bekannte Tatsache gibt somit den theoretischen Hintergrund für eine relative oder absolute Quantifizierung. Neben der Identifizierung und Zuordnung eines Fertigungshilfsstoffes oder der Strukturaufklärung eines unbekannten Stoffes ist somit auch eine Quantifizierung möglich und die Anforderungen hinsichtlich der wesentlichen Messaufgaben können von dem IR-System bewältigt werden.

Bei Betrachtung der Anforderungen, die sich aus der Häufigkeit der vorkommenden Oberflächen ergeben, muss das in **Abbildung 2-2** dargestellte optische Verhalten beachtet werden. Der am System angekoppelte und aus einem Faserbündel bestehende Sondenkopf strahlt aus einem Teil seiner Fasern Infrarotlicht aus, das nach der Wechselwirkung von dem anderen Teil der Fasern eingekoppelt werden muss. Die Signalstärke und damit auch das Signal-Rausch-Verhalten sind abhängig von der Stärke des tatsächlich zurückgekoppelten Strahlungsflusses. Es ist in **Abbildung 2-2** leicht einzusehen, dass bei einer Oberfläche mit ideal spielgendem Verhalten der rückgekoppelte Strahlungsfluss am größten ist – [Behr01] weist diese Vermutungen auch experimentell nach. Auf realen Oberflächen wird aber immer eine Mischform beider Reflexionsarten auftreten, bei nicht senkrechter Orientierung des Prüfkopfes über einer „optisch rauen“ Oberfläche würde trotz der diffusen Reflexion der Rückkopplungsanteil verringert, da die Lambert-Charakteristik „verzerrt“ wäre (vgl. **Abbildung 2-4**). Um den Nachteil, dass am effektivsten nur in senkrechter Inzidenz gemessen werden kann, zu umgehen, entwickelt [Fisc05] einen weiteren Prüfkopf, der auf dem Ellipsoidspiegelprinzip beruht und dessen prinzipieller Aufbau in **Abbildung 2-3** zu sehen ist.

¹ In der Infrarotspektroskopie hat sich die Angabe des Spektralbereichs in Wellenzahlen [cm^{-1}] als Maß für die Strahlungsfrequenz durchgesetzt.

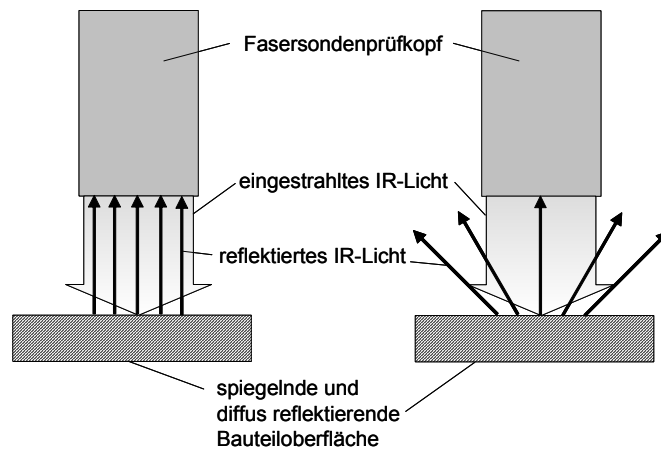


Abbildung 2-2: Reflexionsverhältnisse bei spiegelnden und diffusen Oberflächen

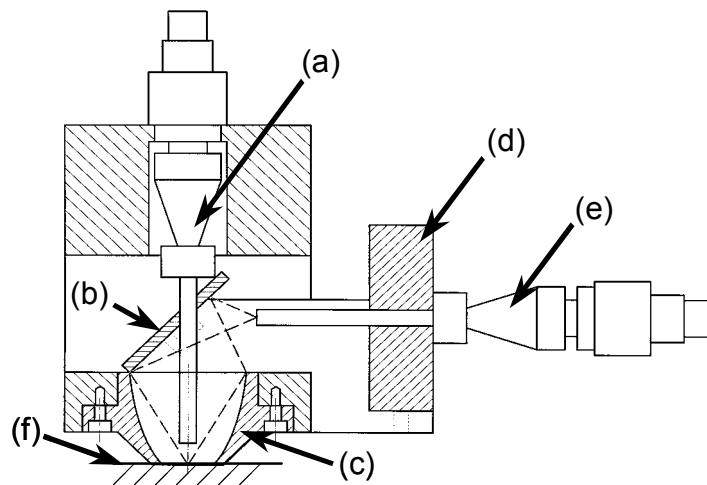


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau des Prüfkopfes von [Fisc05] mit Sendefaser (a), Planspiegel (b), Ellipsoidspiegel (c), Positioniereinheit (d), Empfangsfaser (e) und Probenoberfläche (f)

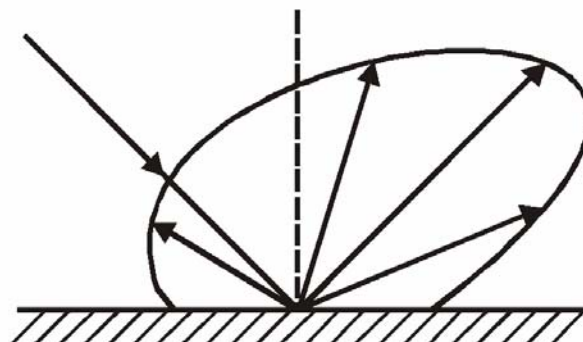


Abbildung 2-4: Mischform beider Reflexionsarten auf realen Oberflächen [Fisc05]

Letztendlich kann damit eine Nachweisgrenze von $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Belegung² auf diffus reflektierenden Oberfläche realisiert werden. In den Industrieprojekten mit quantifizierenden Aufgaben wurden meist keine Angaben über tatsächliche Belegungsmengen gemacht, da mangels Prozesswissens dies selbst bei den Anlagenbetreibern oft nicht bekannt war. Zur Abschätzung einer notwendigen Nachweisgrenze seien zwei Projekte zitiert, bei denen explizit Quantifizierungsgrenzen genannt waren: Zum einen war eine Kalibrierung im Bereich von $0,1 \text{ g/m}^2$ bis $10 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ gefordert, zum anderen ein Ölnachweis bis an eine untere Nachweisgrenze von $0,05 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$. Unter Beachtung der Tatsache, dass die Größe eines Ölmoleküls auf wenige Nanometer geschätzt wird, fällt diese Aufgabe unter den Begriff der „Spurenanalytik“, wie er bei Akquisen vor allem im Bereich der Medizintechnik häufiger gefallen ist. Es ist also notwendig, eine geringere Nachweisgrenze als $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Belegung realisieren zu können. Auch sind oftmals die exakten Zusammenhänge zwischen dem Vorhandensein einer organischen Belegung und den tatsächlichen Folgen für nachfolgenden Prozessschritt wie Kleben oder Löten unbekannt, so dass diese Nachweisgrenze oft ungenügend ist, um eben diese Zusammenhänge zu klären. Weiterhin ist der „neue“ IR-Prüfkopf auch nur bedingt praxistauglich, da er zum einen keine berührungslose Messung ermöglicht und zum anderen die Abmaße nebst Anschluss zweier Infrarotfasern relativ groß und damit unhandlich sind. Außerdem wird in **Abbildung 2-2** beim „alten“ IR-Prüfkopf deutlich, dass eine senkrechte Inzidenz der Strahlung immer realisiert sein sollte, was bei einem inline-Einsatz oder bei komplexeren Geometrien einen Nachteil darstellen kann.

Hinderlich bei einem Einsatz der Infrarotspektroskopie ist jedoch die aufwändige Dateninterpretation. Zwar kann ein Spektrenvergleich oder eine Quantifizierung in Teilen automatisierbar sein, trotzdem ist die primäre Datenausgabe ein originäres Infrarotspektrum, zu dessen Interpretation Kenntnisse der physikalischen Grundlagen, Erfahrungen mit den Störeinflüssen und genaue Kenntnisse der zum Zeitpunkt der Messung herrschenden Randbedingungen gehören.

² Die Angabe einer Belegungsmenge in Masse pro Fläche ist ein in der Industrie übliches Maß. Als Anhaltspunkt für eine Schichtdicke kann bei einer angenommenen Dichte von 1 g/cm^3 folgende Umrechnung gelten: $1 \text{ g/m}^2 \rightarrow 1 \mu\text{m}$

Unter Beachtung der Performanz des vorhandenen IR-Gerätes und der ausgearbeiteten Anforderungen sollte eine Umsetzung der Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie als neue Messmöglichkeit zusammenfassend folgende Teilaufgaben leisten:

- Detektion von auf organischen Verbindungen basierenden Fertigungshilfsstoffen
- Quantifizierungen von Fertigungshilfsstoffen im Bereich unterhalb von $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Beladungsmengen
- Einsatztauglichkeit unter den Randbedingungen eines Fertigungsbetriebes
- Einfache Auswertung der gewonnenen Informationen

3 Fluoreszenz

Um die Fluoreszenz zur Detektion von Fertigungshilfsmedien einzusetzen, müssen zunächst die grundlegenden photophysikalischen Mechanismen beschrieben und die relevanten Merkmale des Fluoreszenzlichtes abgeleitet werden. Diese Erkenntnisse dienen zusammen mit veröffentlichten Ergebnissen von konkreten Anwendungen des Messprinzips als Grundlage für einen detaillierten Versuchsplan.

3.1 Grundlagen

Das Phänomen der Lichtemission von Materie wird im Allgemeinen mit dem Oberbegriff Lumineszenz beschrieben und umfasst im Speziellen die Begriffe der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Der Vorgang einer Lichtemission findet nach einer energetischen Anregung durch elektromagnetische Wellen statt, wobei sowohl sichtbares und ultraviolettes Licht als auch Röntgenstrahlen als Erreger in Frage kommen. Fluoreszenz wurde zunächst bei der dann namengebenden Verbindung Calciumfluorid beobachtet und deren Messung ist heute eine in der Chemie, Biochemie und klinischer Chemie bewährte Methode. [Romp95] Seit den 1970er Jahren werden auch vermehrt umweltrelevante, organische Substanzen wie Öle und Kraftstoffe mittels Fluoreszenzmessung detektiert, wobei insbesondere die Entwicklung der zeitaufgelösten Messung die Empfindlichkeit der Methode erheblich gesteigert hat [MGHS75],[BCMP83],[Bubl96],[KSSL03],[RDFG02].

3.1.1 Entstehung und Merkmale des Fluoreszenzlichtes

Die folgenden Darstellungen sind im Wesentlichen [KlMi89] entnommen, weitere Literatur ist entsprechend aufgeführt.

In der Reihe der möglichen Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie zeichnen sich die Vorgänge im Bereich des ultravioletten und des sichtbaren Lichtes durch Energiebeträge aus, die Energieübergänge in der Elektronenhülle oder des Moleküls bewirken. Die möglichen Energiezustände eines Moleküls werden durch das Jabłoński-Diagramm [Jabl38] grafisch veranschaulicht – vgl. **Abbildung 3-1**.

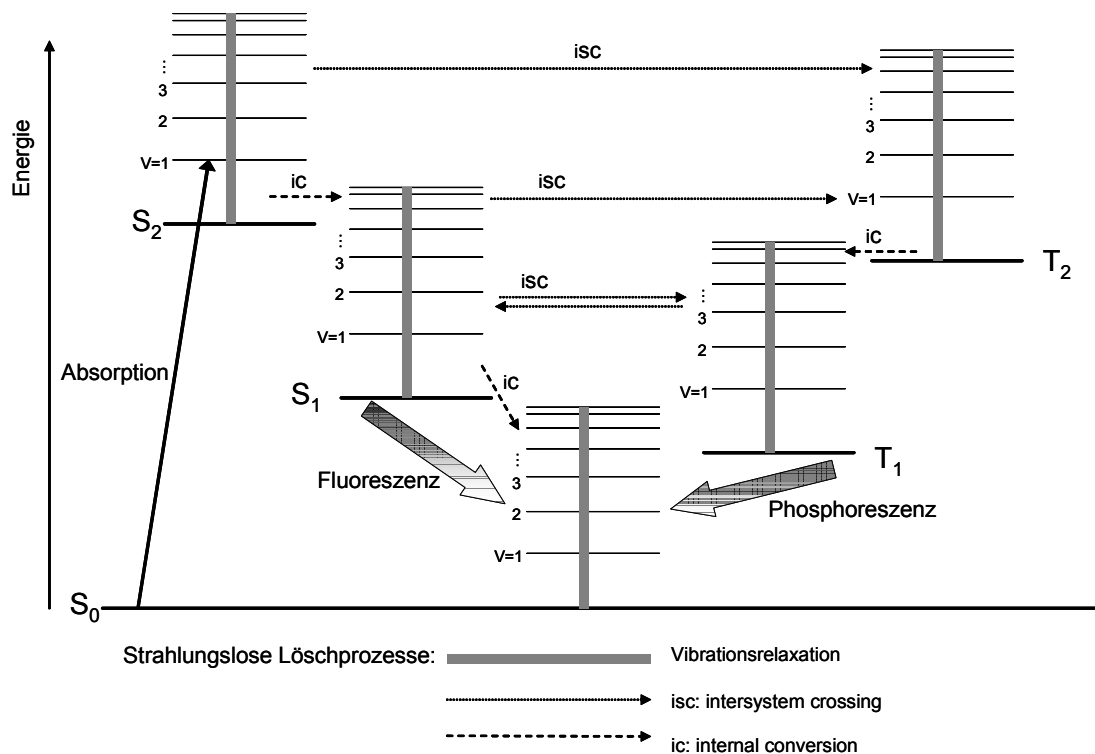


Abbildung 3-1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm

Neben dem Grundzustand S_0 können die Hauptenergieniveaus S_n ($n = 1, 2, \dots$) der Singulettzustände, bei denen der Gesamtspin Null ist, und T_n ($n = 1, 2, \dots$) der Triplettzustände, bei denen der Gesamtspin 1 ist, in mehrere Vibrationsniveaus V_m ($m = 1, 2, \dots$) unterteilt werden, die sich wiederum in einzelne Rotationsniveaus aufspalten. Da der Energieabstand der Rotationsniveaus sehr klein ist [Birk72], wird meist – wie auch in **Abbildung 3-1** – ein vereinfachtes Energieniveauschema ohne Rotationsniveaus dargestellt. Trifft ein Photon mit einem Energiebetrag E_p , der einer Energiedifferenz zwischen einem Grundzustand $S_{0,m}$ ($m=1, 2, \dots$) und einem angeregten Singulettzustand $S_{n,m}$ ($n, m=1, 2, \dots$) oder der Energie eines angeregtem Triplettzustand $T_{n,m}$ ($n, m=1, 2, \dots$) entspricht, auf Materie, kann dieses absorbiert werden. Um aus dem angeregten Zustand wieder den Grundzustand zu erreichen, stehen dann verschiedene Deaktivierungsmechanismen zur Verfügung³. Zunächst wird durch Vibrationsrelaxation der niedrigste Schwingungszustand des jeweiligen Singulettzustandes $S_{n,0}$ ($n=1, 2, \dots$) oder Triplettzustandes $T_{n,0}$ ($n=1, 2, \dots$) eingenommen. Die so genannte *internal conversion* (*ic*) setzt die dann noch vorhandene Energie in Schwingungszustände des nächst niedrigeren Singulettzustandes um, wo wiederum Vibrationsrelaxationen oder *internal conversions* möglich sind.

³ Es sei angemerkt, dass die hier dargestellten Mechanismen streng genommen nur für organische Materialien in flüssiger Phase zutreffend sind. Zur Beschreibung der Fluoreszenz von Festkörpern siehe z.B. [DiBa78].

Weiterhin sind so genannte *intersystem crossings (isc)* in die Triplettzustände möglich – die Wahrscheinlichkeit hierfür ist jedoch sehr gering, da damit eine Spinumkehr verbunden wäre. Nach Ablauf der verschiedenen strahlungslosen Relaxationsmechanismen befindet sich das Molekül nach 0,1 – 100 ps [BrFG90] im Grundzustand des ersten Singulettzustandes $S_{1,0}$ bzw. Triplettzustandes $T_{1,0}$. Neben der Vibrationsrelaxation kann das Molekül zur weiteren Energielöschung aus diesen Zuständen auch ein Photon nach außen abgeben. Geschieht dies aus dem Singulettzustand, spricht man von Fluoreszenzemission, die in Zeiträumen von 10^{-10} – 10^{-7} s [Römp95] gemessen werden kann. Die Emission der Phosphoreszenz kann hingegen in Zeiträumen $>10^{-3}$ s gemessen werden und tritt bei Relaxationen aus dem langlebigeren Triplettzustand auf. Es ist leicht einzusehen, dass das abgegebene Fluoreszenzphoton aufgrund der vorhergegangenen strahlungslosen Löschprozesse grundsätzlich einen niedrigeren Energiebetrag als der des ursprünglich absorbierten Strahlungsquants des Anregungslichtes aufweist. Der so entstehende Abstand des Maximums eines Absorptionsspektrums zum Maximum eines Emissionsspektrums wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. In makroskopischer Beobachtung ist also das emittierte Fluoreszenzlicht gegenüber dem Anregungslicht immer zu längeren Wellenlängen hin verschoben („Rotverschiebung“). Der Endzustand einer Deaktivierung aus $S_{1,0}$ unter Lichtemission muss nicht zwingend der Grundzustand $S_{0,0}$ sein, es können auch die angeregten Schwingungszustände $S_{0,m}$ ($m = 1, 2, \dots$) erreicht werden. Die genauen Möglichkeiten der Übergänge werden durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt, das unter der Annahme, dass keine Atomkernverschiebung zum Übergangszeitpunkt stattfindet, die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Verhältnis der Potentialkurven der Zustände berechnet. In makroskopischer Beobachtung weist ein emittiertes Fluoreszenzspektrum also keine „scharfen“ Peaks sondern wegen der Vielzahl an Übergangsmöglichkeiten eine eher breite Charakteristik auf. Die Struktur eines Absorptionsspektrums wird nach dem Franck-Condon-Prinzip durch die Schwingungszustände des Grundzustandes $S_{0,m}$ ($m=1, 2, \dots$) bestimmt, die des Emissionsspektrums durch die des angeregten Zustandes $S_{1,m}$ ($m=1, 2, \dots$). Da beide in einem Molekül energetisch oft sehr ähnlich sind, erscheint das Emissionsspektrum oft spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum – wie in **Abbildung 3-2** am Beispiel des Perylens ($C_{20}H_{12}$) deutlich wird. Ebenso ist die Stokes-Verschiebung zu erkennen.

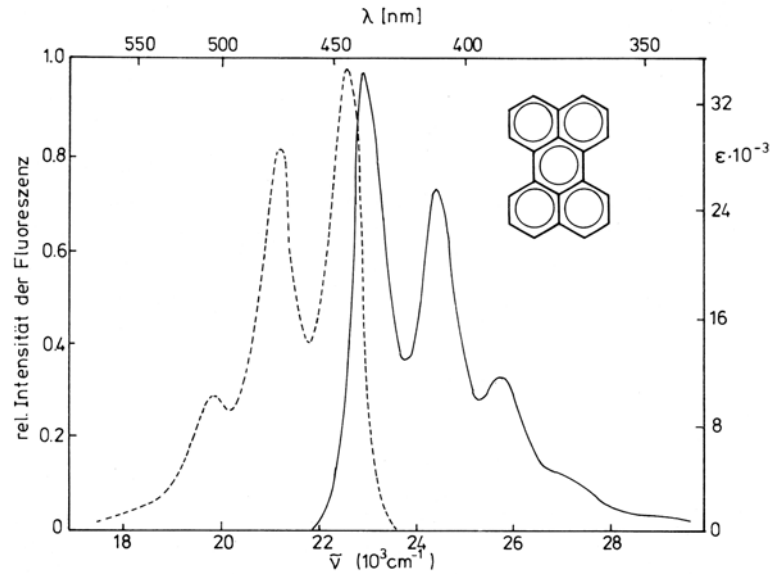


Abbildung 3-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Perylens in Benzol [KlMi89]

Die Beschreibung der Lebensdauer einer durch die beschriebenen Mechanismen entstandenen Fluoreszenzemission erfolgt mittels einer Zeitkonstanten τ . Es sei $F^*(t)$ die Anzahl der sich nach dem Ende der Anregungsbestrahlung im angeregten Zustand befindlichen Moleküle einer Stoffmenge. Idealerweise wird dabei von einem Anregungspuls mit Dirac-Charakteristik ausgegangen. Da es sich um spontane photophysikalische Mechanismen handelt, ist die zeitliche Änderung der Anzahl proportional zu der vorhandenen Anzahl von angeregten Molekülen. Es gilt also:

$$\frac{dF^*(t)}{dt} = -(k_f + k_{ic} + k_{isc}) \cdot F^*(t) \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Dabei sind k_f (Fluoreszenz), k_{ic} (internal conversion) und k_{isc} (intersystem crossing) die Zeitkoeffizienten der einzelnen Deaktivierungsprozesse. Unter der vereinfachten Annahme, dass nach dem Anregungspuls jedes angeregte Molekül ein Fluoreszenzphoton abgibt, kann die Anzahl der angeregten Moleküle F^* durch die Intensität⁴ I ersetzt werden, da

$$I = \frac{d\phi}{dA} = \frac{dQ}{dA \cdot dt} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

⁴ Anstatt des korrekten Begriffs der Strahlungsflussdichte wird im Folgenden der Arbeit der eingängigere Begriff der Intensität verwendet.

ist, wobei Φ der Strahlungsfluss, A die Detektionsfläche, t die Zeit und Q die Strahlungsenergie, die durch die Photonen in die Detektionsfläche gebracht wird, beschreibt. Nach Ersetzen bietet sich eine Integration von **Gleichung 3-1** über die Zeit an:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

$I_0=I(0)$ ist dabei die Intensität zum Zeitpunkt unmittelbar nach der Anregung und die Zeitkonstante τ kann durch

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

ausgedrückt werden.

3.1.2 Intermolekulare Effekte als Konkurrenzprozesse

Die dargestellten photophysikalischen Prinzipien der Fluoreszenzentstehung laufen in einer idealisierten Annahme ungestört nur in einem einzelnen, isolierten Molekül ab. In realen Substanzen mit einer Vielzahl an Molekülen und ggf. in Mischungen verschiedener Molekülspezies, z.B. unter Anwesenheit eines Lösungsmittels, treten verschiedenste intermolekulare Wechselwirkungen auf, die die Wahrscheinlichkeit einer Fluoreszenzemission und damit die detektierbare Intensität verringern oder die Erscheinungsform der Spektren verändern.

Die in einem angeregten (Donator-)Molekül vorhandene Elektronenenergie kann auf verschiedene Art und Weise auf ein im Grundzustand befindliches Akzeptor-Molekül übertragen werden. Da es bei Stoffgemischen, aber auch bei Einzelsubstanzen zu einer Überlappung der Absorptions- und Emissionsspektren in einem kleinen Spektralgebiet kommen kann, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein von einem Donator emittiertes Fluoreszenzphoton von einem Akzeptor reabsorbiert wird, nicht Null. Dabei ist es unwichtig, ob der Akzeptor vom gleichen Molekültyp ist wie der Donator. Bei jedem Reabsorptionsvorgang sinkt die Wahrscheinlichkeit, Fluoreszenz zu erzeugen, da die Energie des dann angeregten Akzeptors auch durch andere Konkurrenzprozesse gelöscht werden kann. Eine wiederholte Reabsorption kann sich auch in einer verlängerten Lebensdauer bemerkbar machen, da sich die Reaktionszeiten der Relaxationen überlagern. Neben der Energieübertragung durch Strahlung können auch strahlunglose Energieübertragungen zwischen Molekülen die messbare Fluoreszenzintensität ver-

ringern. In diesem Fall sind vor allem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Stoßprozesse zwischen den Molekülen maßgeblich. Die Klasse der Moleküle, die durch solche Mechanismen die angeregten Moleküle in den Grundzustand überführen, wird meist als *Löschmoleküle* oder *Quencher* bezeichnet. Als Beispiele können Halogene, elementarer Sauerstoff oder in Einzelfällen auch aromatische Systeme angeführt werden. Eine andere Art der Konkurrenzprozesse greift nicht aktiv in die Deaktivierung der originär angeregten Zustände ein, sondern verringert deren Anzahl, meist durch Bildung so genannter Komplexe. Diese stabilen Systeme bestehen aus einem angeregten und einem im Grundzustand befindlichen Molekül und werden als Eximer (*Excited Dimer*) bezeichnet, wenn es sich um den gleichen Molekültyp handelt und heißen Exiplexe (*Excited Complex*) bei Beteiligung verschiedener Molekültypen. Diese Strukturen machen sich in einem Fluoreszenzspektrum neben einer spektralen Verbreiterung meist durch eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen bemerkbar und können in einigen Fällen eine Abnahme der Fluoreszenzintensität bei steigender Konzentration einer Lösung verursachen.

3.1.3 Umgebungseinflüsse

Zu einer vollständigen Charakterisierung der Eigenschaften von Fluoreszenz gehört abschließend die Untersuchung von Umgebungseinflüssen, wobei zunächst der Einfluss der Temperatur untersucht werden soll. Befindet sich ein Molekül im langlebigen, angeregten Triplettzustand T_1 , ist durch weitere thermische Anregung das Erreichen eines Schwingungsniveaus $T_{1,m}$ ($m > 1$) möglich, von dem ein *intersystem crossing* in den Singulettzustand S_1 möglich ist. Dadurch kann bei einigen Substanzen eine temperaturabhängige, verzögerte Fluoreszenz auftreten, was sich in der messbaren Lebensdauer τ ausdrücken kann. Grundsätzlich konkurrieren auch photochemische Prozesse mit den für die Lichtemission verantwortlichen photophysikalischen Prozessen. Da die chemischen Umwandlungen oft eine geringe thermische Aktivierung benötigen, können diese mit steigender Temperatur häufiger werden und die Fluoreszenzemission zunehmend behindern. Es kann also eine Abnahme der messbaren Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur erwartet werden⁵.

⁵ Da in den praktisch durchgeführten Messprojekten ein Einfluss von Temperaturschwankungen im üblichen Raumtemperaturbereich nicht beobachtet werden konnte, wird eine nähere Untersuchung in dieser Arbeit ausgelassen. Alle Messungen in **Kapitel 5** finden in einem temperaturstabilen Messraum (20°C) statt.

Die beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn die fluoreszierende Substanz in Lösemittel vorliegt. Zudem kann die Verwendung polarer Lösungsmittel die Stabilität angeregter Zustände beeinflussen, da diese oft eine andere Polarität als der Grundzustand aufweisen. Ebenso kann die strahlungsinduzierte Energieübertragung des Donatormoleküls auf die Lösemittelmoleküle stark von dessen Polarität und chemischer Beschaffenheit abhängen. Experimentell wurde dies beispielhaft in [KHLL66] untersucht, von denen eine Abnahme der Fluoreszenzintensität und -lebensdauer mit steigender Konzentration von Benzolderivaten in Cyclohexan nachgewiesen wird.

3.1.4 Polarisation und photometrisches Verhalten

Unter bestimmten molekülgeometrischen Voraussetzungen ist das bei einem Energieübergang entstehende Licht polarisiert bzw. es kann nur in eine bestimmte Richtung polarisiertes Licht absorbiert werden, nämlich dann, wenn eine ausgeprägte Längsachse im Molekül vorliegt. Experimentell nachzuweisen ist dies jedoch lediglich in Festkörpern mit langkettigen Molekülen und starrer Molekülorientierung, bei Gasen und in flüssiger Phase sind die Achsenrichtungen der Moleküle statistisch verteilt, so dass makroskopisch nicht von polarisiertem Fluoreszenzlicht ausgegangen werden kann; zumal die für die Fluoreszenz von Kohlenwasserstoffgemischen besonders wichtigen zyklischen Moleküle [Bubl96] eben keine Vorzugsrichtung aufweisen. Des Weiteren ist wegen der isotropen Lichtentstehung von einer richtungsunabhängigen Strahldichte, also von einer richtungsunabhängigen Intensität auszugehen und ein ideal emittierendes Kontinuum als Lambertstrahler zu betrachten. Bei einem Lambertstrahler folgt die Strahlstärke J , also der Strahlungsfluss $d\phi$ pro Raumwinkel $d\Omega$

$$J = \frac{d\phi}{d\Omega} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

einem Kosinusgesetz:

$$J = J_0 \cdot \cos(\Theta) \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Dabei ist Θ der Betrachtungswinkel zur Oberflächennormalen und die Strahlstärke J_0 die in senkrechter Beobachtungsrichtung gemessene Intensität.

3.1.5 Modell des Emissionsverhaltens

Da es sich bei der Fluoreszenz um einen spontanen Emissionsprozess handelt, wird die Wahrscheinlichkeit $P(k)$ eine bestimmte Anzahl k an emittierten Photonen zu detektieren mittels der Poisson-Verteilung beschrieben [Kren91]:

$$P(k) = e^{-\lambda} \cdot \frac{\lambda^k}{k!} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Dabei ist λ der für dieses Experiment geltende Erwartungswert. Für eine Schätzung der Messunsicherheit einer Intensitätsmessung ist dann die kumulierte Intensität in einem bestimmten Toleranzfeld von besonderem Interesse, wobei p und q die oberen und unteren Intensitätsgrenzwerte darstellen:

$$\overline{P}_{p,q} = \sum_{i=p}^q P(i) \quad (\text{Gl. 3-8})$$

3.2 Grundlegende Betrachtungen zur Anwendung der Fluoreszenzmessung

Wie schon Kung und Itzkan [Kul76] feststellen, können aus den oben dargestellten grundlegenden Mechanismen drei „Größen“ abgeleitet werden, die für die Messung von Fluoreszenzlicht und damit auch für die Oberflächenanwendung relevant sind: Die spektrale Charakteristik, das Abklingverhalten und der „photophysikalische Wirkungsgrad“, also die anteilige Umwandlungsrate von Photonen des Anregungslichtes in Photonen des emittierten Lichtes. Bei einer konstanten Intensität des Anregungslichtes entspricht dies der kumulierten Fluoreszenzintensität in einem bestimmten Spektralbereich. Im Folgenden werden Erwartungen zum Verhalten dieser drei Größen bei der Detektion von Fertigungshilfsmedien auf technischen Oberflächen unter den gegebenen Anforderungen hergeleitet.

3.2.1 Spektrale Charakteristik

Wie in **Kapitel 3.1.1** deutlich wird, weisen organische Substanzen Absorptions- und Emissionsspektren auf, die von den Energiebeträgen der angeregten Zustände ihrer Einzelmoleküle

bestimmt werden. Die jeweiligen Energiebeträge sind ein Resultat aus Orbitalüberlappungen der einzelnen Atome in dem jeweiligen Bindungszustand im Molekül. Bei Anwendungssubstanzen, wie sie etwa als Fertigungshilfsmedien verwendet werden, handelt sich jedoch um komplexe Stoffgemische, in denen unterschiedlichste Grundstoffe und Additive als Fluoreszenzerzeuger oder Löscher in Frage kommen. Neben der Absorptions- und Emissionscharakteristik der Einzelsubstanzen beeinflusst eine mögliche Überlappung der Spektren das Reabsorptionsverhalten und damit das spektrale Aussehen, das Zeitverhalten und die Quantenausbeute, also die Intensität der Emission; all dies ist wiederum vom Mischungsverhältnis der Einzelsubstanzen abhängig.

Die genauen Zusammensetzungen der in einem mechanischen, fertigungstechnischen Umfeld eingesetzten Substanzen sind meist weder bekannt noch können sie vom Anwender ermittelt werden und selbst bei deren Kenntnis wäre eine theoretische Vorhersage des Fluoreszenzverhaltens kaum möglich. Da organische Fertigungshilfsmedien Betrachtungsgegenstand sind, können Veröffentlichungen hierzu als Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen dienen. Die in [Romp95] formulierte Aussage, dass organische Verbindungen vor allem im spektralen Bereich des ultravioletten und des sichtbaren Lichts starke Wechselwirkung zeigen, wird durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen belegt. Das Absorptionsspektrum des in **Kapitel 3.1.1** gezeigten polyzyklischen Perylen ($C_{20}H_{12}$) liegt zwischen 350 nm und 450 nm Lichtwellenlänge, das entsprechende Emissionsspektrum erstreckt sich von 420 nm bis 550 nm. Weitere Beispiele sind in der Arbeit von Birks und Dyson [BiDy63] zu finden, in der z.B. das Anregungsspektrum des ebenfalls polyzyklischen Anthracens ($C_{14}H_{10}$) von 360 nm bis 450 nm und das Emissionsspektrum von 420 bis 590 nm bestimmt wird. Eine Vielzahl organischer Fertigungshilfsmedien ist mineralölbasiert, so dass eine detaillierte Betrachtung ihres spektralen Verhaltens besonders nützlich erscheint. Dazu ist im Vorfeld zu sagen, dass sich Kohlenwasserstoffe grundsätzlich in vier Gruppen unterteilen lassen: Paraffine (gesättigte Kettenstruktur), Olefine (ungesättigte Kettenstruktur), Naphtene (gesättigte Ringstruktur) und die Aromaten (ungesättigte Ringstrukturen). Bublit [Bubl96] stellt fest, dass bei Anregungswellenlängen für Mineralöle von $\lambda_{ex} \geq 250$ nm hauptsächlich die Aromaten für das Fluoreszenzverhalten verantwortlich sind und gibt eine detaillierte spektroskopische Charakterisierung einer Vielzahl von Aromaten an. Auch in [RaSz78] und [BCMP83] werden eine Vielzahl verschiedener Roh-, Leicht- und Schweröle, deren Aromatenanteil zwischen 2 Gew.-% und 55 Gew.-% schwanken kann, mittels optischer Anregung mit monochromatischem UV-Licht untersucht. Die zusammenfassende Betrachtung der Vielzahl an Spektren aus den zitier-

ten Quellen zeigt bei jeweiliger Anregung mit UV-Licht ein Fluoreszenzspektrum im Bereich von 400 nm bis 700 nm Lichtwellenlänge und lässt daher ähnliche Ergebnisse für Fertigungshilfsmedien erwarten. Aufbauend auf diesen Erwartungen ist der erste notwendige Schritt einer experimentellen Potenzialanalyse die Untersuchung des Emissionsverhaltens von Fertigungshilfsmedien, deren Auswahl in Hinblick auf deren gemittelte Häufigkeit der Medien in **Kapitel 2.2** getroffen werden muss.

3.2.2 Intensität

Die aus **Kapitel 3.1** abzuleitenden Aussagen über die Intensität der Fluoreszenzstrahlung dienen im Wesentlichen der Anforderung nach einer Quantifizierung im Bereich unterhalb einer Belegungsmenge von $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$. Schlüssig ist zunächst die Aussage, dass die „Intensität proportional zu der Menge an vorhandener, aktiver Substanz“ [RaGr54] ist, jedoch bleiben dabei Reabsorptionseffekte unberücksichtigt. Liegt nämlich eine Überlappung von Anregungs- und Emissionsspektren vor, erhöht eine größere Anzahl an Molekülen neben der Anzahl der emittierten Photonen auch die Wahrscheinlichkeit, dass diese wieder reabsorbiert werden. Aufschlussreich ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von [CCKO91], in der die Emissionsintensitäten verschiedener Rohöle bei Schichtdicken zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $12 \mu\text{m}$ aufgezeichnet werden. Zum einen hängt die absolute Intensität stark von der Sorte des Rohöls ab, zum anderen erreicht die Intensität mit steigender Schichtdicke nach einem linearen Anstieg einen Sättigungsbereich, der aber wiederum sortenabhängig zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ liegt. Das Auftreten eines Sättigungsbereiches erscheint zwar aufgrund der Reabsorption und des endlichen Eindringvermögens der Anregungsstrahlung grundsätzlich plausibel, jedoch kann die Abhängigkeit von der Rohölsorte und die Tatsache, dass derart verwandte Substanzen wie Rohöle unterschiedlicher Förderherkunft einen bis zu 10fachen Intensitätsunterschied bei gleicher Schichtdicke erzeugen, für ein Einsatzkonzept erhebliche Konsequenzen haben. Weiteren Arbeiten liegen ebenfalls Intensitätsmessungen als Basis für Quantifizierungen zugrunde, wobei sich diese jedoch auf Messungen von Ölfilmen auf Wasser [MGHS75], [RDFG02], [KSSL03] oder andere Anwendungen beziehen. Keine Veröffentlichung gibt Auskunft über das Fluoreszenzverhalten von Fertigungshilfsmedien auf mechanisch bearbeiteten Oberflächen.

Neben einer Substanzabhängigkeit entsprechen ein Anstieg der Intensität und das Erreichen eines Sättigungswertes mit steigender Belegungsmenge den allgemeinen Erwartungen. Um Rückschlüsse auf die Gestaltung einer späteren Messeinrichtung im Rahmen eines Einsatzkonzeptes ziehen zu können, ist weiterhin die Richtungsabhängigkeit der Emission maßgeblich. Unter der Annahme, dass die Belegung ein gleichmäßig emittierendes Medium ist, kann ideal von der in **Kapitel 3.1.4** beschriebenen Lambert-Charakteristik ausgegangen werden, eine Detektion sollte also – im Gegensatz zur vorher vorgestellten Infrarotmessung – auch in anderen Richtungen als der Senkrechten möglich sein. Unberücksichtigt sind dabei jedoch Reflexions- und Streueffekte der Oberfläche, der Einfallwinkel der Anregungsstrahlung und Inhomogenitäten in der Belegungsschicht. In Vorgriff auf **Kapitel 4.2.3** sei daraufhin erwähnt, dass in dem entwickelten Einsatzkonzept die Lichtleitung zwischen Gerät und Messstelle mittels Quarzfaser stattfindet, die einen Kerndurchmesser von 1000 µm, eine numerische Apertur von 13° und eine Gauß'sche Strahlungscharakteristik aufweist. Es ist leicht einzusehen, dass sich die Gestalt und die Größe des durch das Anregungslicht bestrahlten Fleckes in Abhängigkeit des Abstandes und des Winkels des Faserendes über der zu untersuchenden Oberfläche ändern. Mit Vergrößerung des Winkels und des Abstandes zwischen der Quarzfaserachse und der Oberflächennormalen wird die bestrahlte Fläche vergrößert und gleichzeitig die eingestrahlte Intensität pro Fläche verringert, beides in Abhängigkeit der Strahlungscharakteristik der Faser. Eine genaue Vorhersage über die Intensitätsentwicklung ist also nur schwer möglich.

Neben der Fluoreszenz als gewünschtem Nutzsignal müssen also verschiedene Intensitätsquellen als Störsignale beachtet werden. Zum einen kann ein Teil des anregenden Laserlichtes – je nach Anordnung des Prüfkopfes und des Reflexionsverhaltens der Oberfläche – an die Messeinrichtung gelangen und eine Intensität $I_L(t)$ erzeugen. Durch die unbestimmten Reflexionseigenschaften der Oberfläche und der Umgebung wird dem Laserlicht hier ein Zeitverhalten zugeordnet, dessen genaue Charakteristik aber unbestimmt bleibt. Zum anderen kann ein über die Zeit konstantes Untergrundlicht im gemessenen Signal auftreten, da nicht von Messungen in einem absolut verdunkelten Raum ausgegangen werden kann und das Spektrum des Tageslichtes im gleichen Bereich die hier betrachtete Fluoreszenz liegt. Richtigerweise muss die Größe $I(t)$ in **Gl. 3-3** durch

$$I_{ges}(t) = I_F(t) + I_L(t) + I_U \quad (\text{Gl. 3-9})$$

ersetzt werden. In Hinblick auf einen detaillierten Versuchsplan für eine Potenzialanalyse gilt also, dass dieser auf die zu messende Intensität in Abhängigkeit der Art und Menge der Belegungssubstanz, der Oberflächenstruktur, des Winkels und des Abstandes der Anregungs- und Detektionsrichtung und des Umgebungslichtes abzielen muss.

3.2.3 Zeitverhalten

Wie eingangs des **Kapitels 3.1** schon erwähnt, wurde die Messung des zeitlichen Abklingverhaltens der Fluoreszenz als Methode identifiziert, die Empfindlichkeit des Verfahrens erheblich zu steigern. Erste Messungen führten Stern und Vollmer [StVo19] durch, die die Abklingzeit von Joddampf überschlägig zu 20 ns ermitteln. Strickler und Berg [StBe62] berechnen Abklingzeiten von verschiedenen organischen Substanzen in Lösung und bestätigen die Werte, die im Bereich zwischen 4 ns und 45 ns liegen, experimentell. Dabei wird deutlich, dass die Abklingdauer eine spezifische Eigenschaft einer Substanz ist und außerdem vom Lösungsmittel abhängt, was die theoretischen Darstellungen aus **Kapitel 3.1.1** bestätigt. In [RaSz78] wird das Abklingverhalten verschiedenster Öle experimentell bestimmt und festgestellt, dass die Fluoreszenzlebensdauer für bestimmte Ölgruppen (Roh-, Leicht-, Schweröle) spezifisch ist und zusammen mit spektralen Informationen eine gute Identifizierung ermöglicht. Allerdings werden in [CCKO91] neben den Unterschieden der Intensitäten von Rohölen auch erhebliche Schwankungen in der zeitlichen Abklingwerten τ ermittelt: Je nach Sorte variierte diese bei einer diskreten Anregung mit 440 nm zwischen 1,8 ns und 9,5 ns. In der Arbeit von Bublitz [Bubl96] wird das charakteristische Abklingverhalten einer Vielzahl von organischen Substanzen wie Benzol, Xylol oder Naphtalin in verschiedenen Konzentrationen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Auch in neueren Veröffentlichungen – die Arbeiten von Killinger et al. [KSSL03] und Reuter et al. [RDFG02] seien als Beispiele genannt – wird die zeitauflösende Fluoreszenzanalyse zur Quantifizierung von Ölmengen in laborungebundenen Untersuchungen von Meerwasser eingesetzt.

Da analog zur Fragestellung der Intensität die Literatur keine Auskunft über das zeitliche Verhalten von Fertigungshilfsmedien auf Oberflächen gibt, muss die Messung des Abklingverhaltens τ als weitere potenzielle diagnostische Größe in Abhängigkeit von unterschiedlichen Fertigungshilfsmedien, von verschiedenen Belegungsmengen und von unterschiedlichen Oberflächenstrukturen geschehen. Von besonderem Interesse ist dabei die Entwicklung des Abklingverhaltens in Abhängigkeit des Abstandes und des Winkels des Faserendes über der

Oberfläche, die Frage also, ob sich also eine Vergrößerung der bestrahlten Fläche bei konstanter Schichtdicke auf die Lebensdauer der Fluoreszenz auswirkt. Die aus den theoretischen Betrachtungen abzuleitende Isotropie der Lebensdauer über den gesamten Halbraum würde für die Dateninterpretation eines späteren Einsatzkonzeptes erhebliche Möglichkeiten hinsichtlich der Flexibilität und Robustheit einer zu entwerfenden Messeinrichtung eröffnen.

4 Messtechnik

Das Ziel der Entwicklung eines Einsatzkonzeptes kann nur erreicht werden, wenn die oben hergeleiteten Einflussfaktoren untersucht und die Hypothesen entsprechend evaluiert werden. Im Folgenden werden die dafür ausgewählten Systeme präsentiert.

4.1 Fluoreszenzspektrometer

Das in **Kapitel 3.2.1** diskutierte Problem der generellen spektralen Charakteristik von Ferti-gungshilfsstoffen ohne eine Betrachtung des zeitlichen Abklingverhaltens wird mittels eines am Lehrstuhl für Pulvertechnologie für Glas und Keramik zur Verfügung stehenden Fluoreszenzspektrometers bearbeitet. Es handelt sich dabei um das Spektrometer „Cary Eclipse“ der Firma Varian, ein Gitterspektrometer mit Photomultiplier als Lichtdetektor. In der für diese Untersuchungen verwendeten Konfiguration wird die Anregung bei einer UV-Wellenlänge von 355 nm fixiert und das Emissionspektrum bei dieser Anregung zwischen 360 nm und 600 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm aufgezeichnet. Die Wahl dieser Anregungswellenlänge basiert auf Untersuchungen von [TNAA92] und wird in [Bubl96] als günstige Wellenlänge zur Anregung organischer Substanzen experimentell bestätigt. Das zu untersuchende Ferti-gungshilfsmittel wird in einer Küvette mit quadratischem Querschnitt der Seitenlänge 12 mm aus im UV-VIS-Bereich transparentem Plexiglas in den Strahlengang des Anregungslichtes gebracht und senkrecht dazu wird das entstehende Fluoreszenzlicht detektiert. In dieser Mess-anordnung werden volumenabhängige Effekte wie Reabsorption und andere intermolekulare Löscheffekte verstärkt auftreten, die sich bei der Untersuchung von Reinsubstanzen aber lediglich auf die Intensität und das hier nicht gemessene Zeitverhalten auswirken. Bei Stoffge-mischen, insbesondere bei Lösungen unterschiedlichster Konzentration können dadurch aber nicht unerhebliche spektrale Verschiebungen entstehen.

4.2 Mobiler Messaufbau

Eine grundlegende Frage dieser Arbeit ist die nach einer nicht laborgebundenen, mobilen Umsetzung des gewählten Messprinzips. Als wegweisend ist dabei die Arbeit von Bublitz [Bubl96] zu betrachten, der zum Zweck der Quantifizierung von polyzyklischen Aromaten als

wesentlicher Bestandteil organischer Verschmutzungen in Wasser solch ein mobiles Gerätekonzept vorstellt. Aufgrund des aussichtsreichen Einsatzes dieses Konzeptes im Rahmen der durchgeführten Industrieprojekte fällt die Entscheidung, die Untersuchungen hinsichtlich der photometrischen Charakteristik der Intensität und des Abklingverhaltens mit den wesentlichen Komponenten dieses Konzeptes durchzuführen. Der so realisierte Aufbau leistet eine zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenzintensität in einem definierbaren Spektralbereich nach Anregung durch Laserlicht der Wellenlänge 355 nm. Neben den eben erwähnten Vorteilen hinsichtlich der Anregbarkeit bietet diese Wellenlänge den Vorteil, dass sie durch robuste, handelsübliche Quarzfasern mit relativ wenig Verlust geleitet werden kann und dadurch ein flexibler Messaufbau für in-situ Messungen realisierbar ist. Die Anregung mittels Laserlicht hat sich nicht nur wegen des Vorteils des monochromatischen Lichtes und der damit verbundenen hohen Definiertheit des entstehenden Fluoreszenzspektrums durchgesetzt – auch die kurzen Lichtimpulse eröffnen Möglichkeiten zu einer zuverlässigen und sensiblen Messung der Intensität, da damit das so genannte zeitintegrierte Photonenzählen ermöglicht wird. Schon Fitzgerald [Fitz76] stellt die Vorzüge dieser Methode für quantifizierende Intensitätsmessungen in definierten Spektralbereichen gegenüber einer analogen Photostrommessung heraus. Die Grundlagen der Messmethodik und die einzelnen Komponenten des Messaufbaus, die von der Firma Systekum GmbH zur Verfügung gestellt werden – eine Prinzipsskizze ist in **Abbildung 4-1** zu sehen - und deren Eigenschaften sind im Folgenden erläutert.

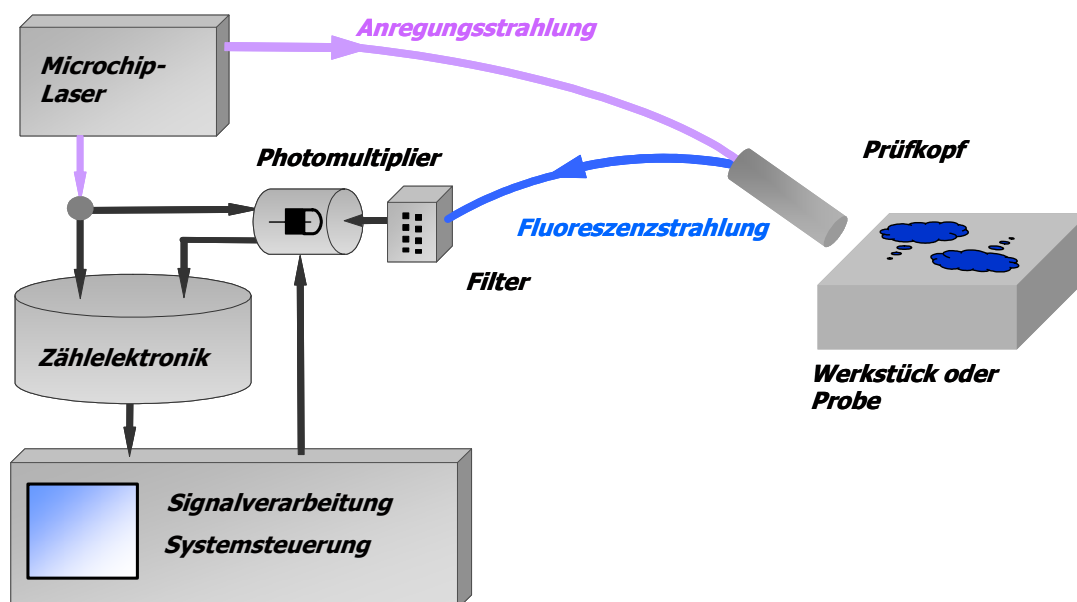


Abbildung 4-1: Prinzipskizze des Messaufbaus

4.2.1 Grundlagen der zeitintegrierten Photonenauswertung

Eine hohe quantitative Sensitivität bei Intensitätsmessungen kann dann erreicht werden, wenn die in **Gl. 3-2** beschriebene Intensität proportional zu der Anzahl der emittierten Photonen gesetzt wird. Die Energie dQ wird dann sozusagen durch die Summe der durch die einzelnen Photonen eingebrachten Energiemengen pro Zeit und Fläche ersetzt. Nach **Gl. 3-8** unterliegt die Fluoreszenz einer zeitlichen Poissonverteilung, was wiederum bedeutet, dass nach einem endlichen Anregungspuls mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit eine gewisse Anzahl an Fluoreszenzphotonen registriert werden kann. Wird durch entsprechende messtechnische Maßnahmen dafür gesorgt, dass die am Detektor ankommende Intensität sehr gering ist – idealerweise so gering, dass nach einem Anregungspuls höchstens ein Photon registriert wird –, kann das Zählen der Photonen auf mehrere Laserimpulse aufgeteilt werden. Dadurch wird die Aufgabe einer Zählelektronik dahingehend vereinfacht, dass einem Laserimpuls keine bestimmte Anzahl an Photonen zugewiesen werden soll, sondern lediglich entschieden werden muss, ob nach dem Anregungspuls mindestens ein Photon registriert werden konnte. Die über eine hohe Anzahl von Anregungsimpulsen registrierte Photonenzahl im Verhältnis zu der Anzahl der Anregungspulse stellt dann ein Maß für die Intensität dar.

4.2.2 Laserquelle

Als Pumpquelle für den Mikrochip-Laser dient eine Laserdiode mit 2 W Ausgangsleistung bei einer Wellenlänge von 808 nm. Die nachgeschaltete Kristallkombination ist dreiteilig: Ein Yttrium-Aluminium-Granat Kristall (YAG) dient als Wirtskristall und ist mit Neodym und Chrom dotiert. Das Neodym erzeugt Laserlicht bei 1064 nm und Chrom bewirkt durch den Effekt des sättigbaren Absorbers die einzelnen Laserimpulse. Der zweite KTP(Kaliumtitanylphosphat)-Kristall erzeugt die zweite Harmonische (532 nm) und die dritte Harmonische von 355 nm entsteht in einem dritten BBO(Beta-Bariumborat)-Kristall. Der Restanteil der Wellenlängen 808 nm, 1064 nm und 532 nm aus den einzelnen Laserstufen am Ausgangslicht liegt unter der Promillegrenze. Die reale Bandbreite des 355 nm Lichtes ist kleiner 1 nm. Die optische Ausgangsleistung beträgt 250 μ W. Die zeitliche Breite der Laserimpulse wird zu 1,5 ns angegeben. Die Wiederholrate der Pulserzeugung liegt bei ca. 7000 Hz. Der Tatsache, dass dieser Wert um bis zu 10% schwanken kann, ist besondere Beachtung zu schenken, da nach dem oben beschriebenen Prinzip die Anzahl der möglichen gezählten

Photonenereignisse direkt von der Anzahl der Anregungspulse abhängt. Die Abmaße der gesamten Laserquelle sind ca. 100x100x100 mm, womit ein Einsatz in einen handlichen, mobilen Messaufbau gut möglich ist.

4.2.3 Lichtleitung und Detektion

Zur Lichtleitung werden zwei optische Fasern der Firma Optran eingesetzt. Diese bestehen aus einem reinen Quarzkern mit einem Durchmesser von 1000 μm , der von einer 50 μm dicken Ummantelung aus dotiertem Silizium umgeben ist, die wiederum von einem 50 μm dicken Puffer aus Silikon eingeschlossen wird. Zusammen mit dem äußeren Nylonmantel hat eine Faser dann den Durchmesser 1,6 mm. Die erste Faser dient der Leitung des Anregungslichtes zur Probenoberfläche und ist direkt an den optischen Ausgang des Lasers gekoppelt. Die zweite Faser dient zur Rückleitung des auf der Oberfläche entstandenen Messsignals und ist daher an die Auswerteeinheit angeschlossen. Beide Fasern sind in einem Kunststoffschlauch konfektioniert, der in einem Prüfkopf aus Edelstahl endet, der speziell für Messungen auf Oberflächen entworfen wurde und in **Abbildung 4-2** zu sehen ist.

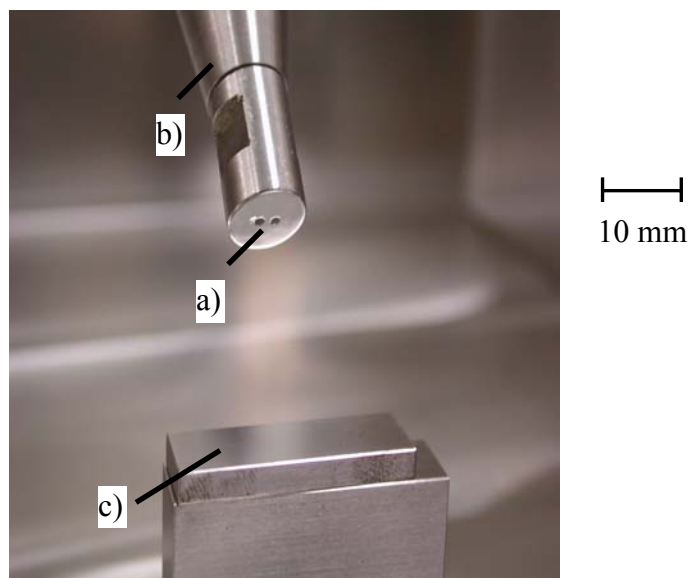


Abbildung 4-2: Verwendeter Prüfkopf mit Lichtleitfasern (a), Konfektionierung (b) und einer zur untersuchenden Oberfläche (c)

Die Länge des Lichtleitschlauches zwischen Prüfkopf und Gerät beträgt 4 m. Laut Hersteller beträgt die Dämpfung im Spektralbereich von 300 nm bis 600 nm wellenlängenabhängig zwi-

schen 9 und $14 \frac{dB}{km}$, so dass der Leitungsverlust im Bereich weniger Prozente liegt. Die numerische Apertur der Faser beträgt 0,22, der Öffnungswinkel beim Lichtaustritt beträgt folglich 13° .

Das auf der Oberfläche entstehende Signal $I_{ges}(t)$ gelangt nach der Rückleitung über die zweite Quarzfaser an ein Modul mit optischen Filtern, wobei grundsätzlich drei Arten von Filtern zu unterscheiden sind. Zunächst sorgen Bandpassfilter der Firma Lot Oriel für eine spektrale Selektion des Fluoreszenzpeaks des untersuchten Fertigungshilfsmediums und zur Unterdrückung des nicht im ausgesuchten Spektralbereich liegenden Störlichts. Die Blockung außerhalb des Durchlassbereiches für diesen Typ von Interferenzfiltern beträgt laut [Loto06] 10^{-4} . Je nach Ergebnis der Voruntersuchung zum Emissionsmaximum eines Fertigungshilfsstoffes wird dann eine entsprechende Bandpasscharakteristik gewählt. Erfahrungsgemäß weicht die Transmissionscharakteristik dieser Filter bei hohen Intensitäten jedoch von den Angaben ab.

Um eventuell durchgelassenes Störlicht weiter zu unterdrücken, sorgen Graufilter, die Wellenlängen größer 400 nm zu einem bestimmten Prozentsatz gleichmäßig durchlassen und kleinere Wellenlängen unterdrücken, dafür, dass die Gesamtintensität des Signals gering bleibt. Ein dritter Filtersatz, dessen Transparenz von annähernd Null unterhalb von 395 nm auf 90% oberhalb der 400 nm steigt, unterdrückt gezielt noch einmal die Rückstreuungen des anregenden Laserlichtes. Für diese beiden letzten Stufen werden Glasfilter der Firma Schott verwendet, deren Einsatz jedoch einen Störeinfluss nach sich zieht, der nicht unbeachtet gelassen werden darf. Damit der gewünschte Spektralbereich abgeblockt werden kann, ist das Glas mit unterschiedlichen Zusätzen dotiert, die bei intensiver Bestrahlung wiederum Fluoreszenzaktivität im Bereich um 600nm zeigen. Hinsichtlich des gesamten Filterpakets sei nochmals erwähnt, dass die angegebenen Transmissionscharakteristiken nur bei geringen Intensitäten erfüllt werden.

Zur oben geforderten Detektion eines einzelnen Photons in einem bestimmten Zeitintervall wird ein Fotomultiplier der Firma Hamamatsu, Typ H9305-05, verwendet. Das durch das eintretende Photon an der Photokatode am Eingang erzeugte Elektron wird durch eine entsprechende Dynoden/Anoden-Schaltung um einen Faktor von ungefähr 10^6 verstärkt und ist in einer Spannungs – Zeit – Kurve am Ausgang des Fotomultipliers als deutlicher Peak gegenüber dem Grundrauschen zu identifizieren. Wie in **Abbildung 4-3** verdeutlicht, ermöglicht

die Festlegung einer Grenzspannung, auch Diskriminatorschwelle genannt, die eindeutige Entscheidung über ein eingetroffenes Photonenergebnis.

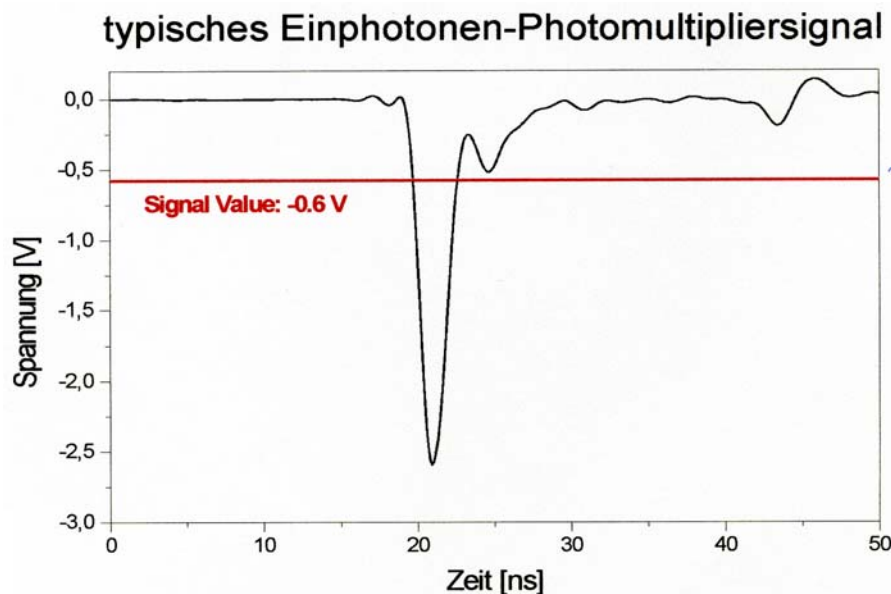


Abbildung 4-3: Signalverlauf und Diskriminatorschwelle am Photomultiplier nach [Syst03]

Die Reaktionszeit auf ein Photonenergebnis beträgt 1,4 ns und wenige Nanosekunden nach dem erzeugten Spannungsspeak fällt das Signal wiederum unter die Diskriminatorschwelle und ein neues Photonenergebnis kann registriert werden. Um Fehlinterpretationen durch ein Grundrauschen in der Spannungs –Zeit – Kurve zu vermeiden, wird diese hier auf 0,5 Volt gesetzt.

4.2.4 Versuchsaufbau

Die Aufnahme der photometrischen Charakteristik der Intensität und des Zeitverhaltens erfordert einen Versuchsaufbau, der den in **Abbildung 4-2** gezeigten Prüfkopf mit einem variablen Winkel α zur zu vermessenden Oberfläche und einem variablen Abstand h (s. **Abbildung 4-4 a)**) zwischen Oberfläche und Prüfkopf reproduzierbar positionieren kann. Eine Zusammenbauzeichnung und eine Aufnahme des im Versuchsfeld des Lehrstuhls für Fertigungstechnik/CAM gefertigten Versuchsaufbaus sind in **Abbildung 4-4 b)** und **c)** zu sehen.

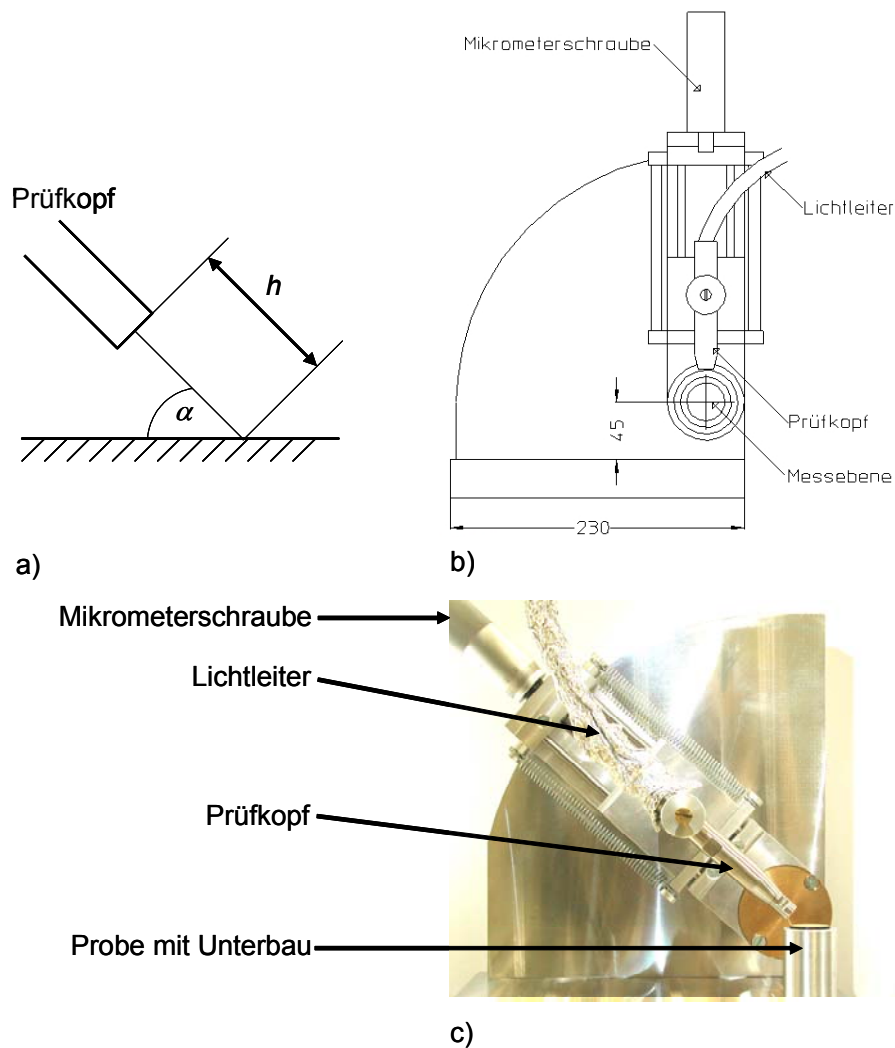


Abbildung 4-4: Versuchsaufbau: a) Zu realisierende Einstellmöglichkeiten b) Zusammenbauzeichnung c) Realer Versuchsaufbau

Der Winkel α kann zwischen 0° und 90° zur Messebene, die im Drehpunkt des Gelenkes liegt, in Schritten von 1° gewählt werden. Eine Überprüfung mittels Koordinatenmessgerät ergibt eine Positioniergenauigkeit zur Messebene im Bereich von $0,2^\circ$. Die Höhe h kann durch die Mikrometerschraube zwischen 0 mm und 50 mm eingestellt werden. Die zu messende Probenoberfläche muss später mittels entsprechender Unterbauung in die Messebene gebracht werden. Die verschiedenen Unterbauungen werden je nach Abmaße der Probe angefertigt. Der gesamte Versuchsaufbau ist in einem Aluminiumgehäuse mit den Abmaßen 500x500x500 mm untergebracht, das nahezu lichtdicht schließt, um den Einfluss des Hintergrundlichtes I_U bei Bedarf so gering wie möglich zu halten. Der Innenraum und der Versuchsaufbau werden mittels flüchtigen Lösungsmitteln von organischen Verschmutzungen als

mögliche störende Fluoreszenzquellen befreit. Ebenso wird die Kunststoffummantelung der Lichtleitung durch Aluminiumfolie abgeschirmt.

4.2.5 Datenaufnahme und Auswertung

Nachdem der Laser einen Lichtimpuls abgegeben hat, läuft dieser über die Sendefaser und den Prüfkopf zur Oberfläche, wo im Idealfall nur die Fluoreszenz mit der Intensität $I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ in einer vorhandenen Belegung erzeugt wird, über die zweite Lichtfaser läuft diese an den Photomultiplier. Das Signal kann aufgrund dieser Laufzeit also erst nach einer gewissen Zeitverzögerung Δt , die von der Länge des Lichtweges abhängt und für das System konstant ist, registriert werden. Der Zeitpunkt der Aktivierung des Photomultipliers im Verhältnis zum Aussendezeitpunkt des Laserimpulses wird im Folgenden als t_v bezeichnet und ist als Parameter von 0 ns bis 254 ns einstellbar. Die Zeit, in der der Photomultiplier aktiv geschaltet bleibt, wird als Zeitfenster $w(t)$ bezeichnet und beträgt 329 ns. **Abbildung 4-5** illustriert den Zusammenhang.

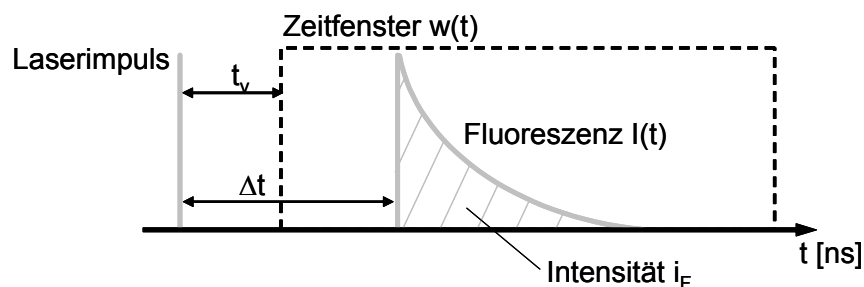


Abbildung 4-5: Prinzip der Grundverzögerung und des Zeitfensters

Die in dieser Arbeit verwendete Datenaufnahme beruht auf einem kontinuierlichen Erhöhen von t_v von 0 ns auf 254 ns. Damit trotz der obigen Forderung, nach jedem Laserpuls maximal ein Photon zu registrieren, ein über das Zeitfenster integrierter Intensitätswert ermittelt werden kann, muss die Messung bei einem bestimmten t_v möglichst oft wiederholt werden. Bei einer Messzeit von 1 Sekunde bei jedem t_v und einer Laserfrequenz von 7000 Hz liegen also aus 7000 Zeitfenstern die Ja-Nein-Entscheidungen über ein Photonenereignis zur Bestimmung eines Intensitätswertes vor. Da keine zeitliche Differenzierung des Signals innerhalb des Zeitfensters möglich ist, wird also das Integral i_f der Fluoreszenzintensität $I(t)$ innerhalb von $w(t)$ gemessen und die Intensitätswerte in Abhängigkeit des Aktivierungszeitpunktes $i_f(t_v)$

ergeben sich bei einer theoretischen Betrachtung aus der Faltung der Fluoreszenzfunktion und der Fensterfunktion:

$$i_F(t_v) = \int_0^{t_v + 329\text{ns}} I(t) \cdot w(t) dt . \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Dabei muss die Fensterfunktion zu

$$w(t) = \begin{cases} 1, & t_v \leq t \leq t_v + 329\text{ns} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

definiert sein. **Abbildung 4-6** zeigt beispielhaft den berechneten Verlauf der Ergebnisfunktion $i_F(t_v)$ mit einem Abklingverhalten von $\tau = 20\text{ ns}$ und einer Grundverzögerung aufgrund eines Signallaufweges von $\Delta t = 80\text{ ns}$.

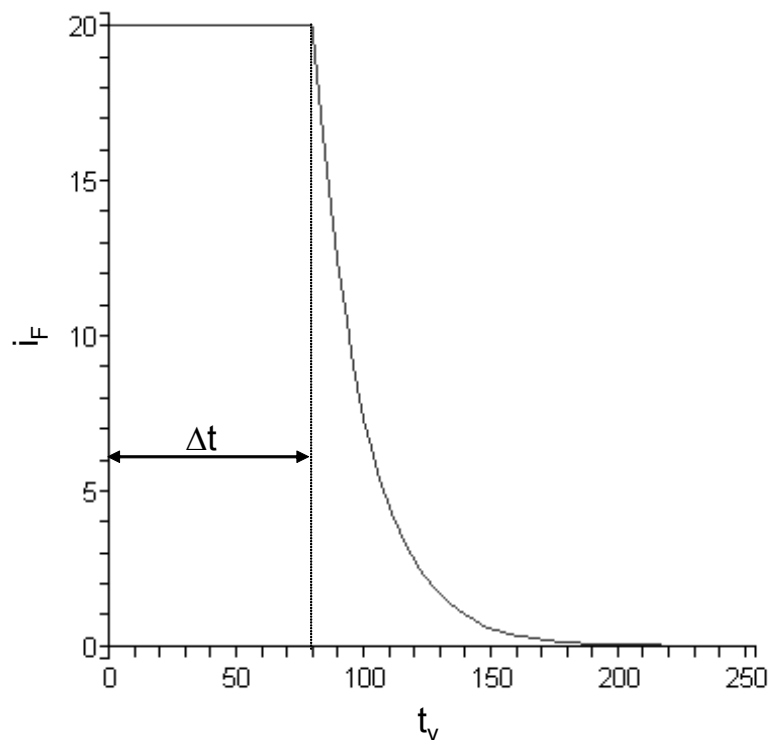


Abbildung 4-6: Berechneter Verlauf von $i_F(t_v)$

Der Funktionswert i_F in dem Bereich $t_v < \Delta t$ entspricht dabei dem Wert des Integrals über der gesamten ursprünglichen Fluoreszenzkurve $I(t)$ und das Abklingverhalten bei $t_v > \Delta t$ entspricht dem Abklingverhalten von $I(t)$. Zu beachten ist hierbei, dass bei realen Messungen der zu messenden Fluoreszenz $I(t)$ die Störsignale aus Laserrückstreuung und Untergrundlicht

überlagert sind und analog zu **Gl. 3-9** sich die wirkliche Ergebniskurve, die im Folgenden $i_G(t_v)$ -Kurve genannt wird, aus der Faltung des Zeitfensters mit dem Gesamtsignal $I_{ges}(t)$ aus Fluoreszenz und Störsignalen ergibt. Neben den erwähnten Störsignalen trägt die Schaltung des Zeitfensters zur Verfälschung einer realen $i_G(t_v)$ -Kurve gegenüber der ideal berechneten bei, da die Aktivierung des Photomultipliers eine reale Signalflanke mit einem gewissen Zeitverhalten darstellt. Außerdem ist der Laserimpuls kein idealer Nadelimpuls, auch er weist eine – wenn auch geringe – Signalflanke auf.

Im vorliegenden Messaufbau wird t_v mit einer diskreten Schrittweite von 1 ns von 0 ns bis 254 ns verschoben. In **Abbildung 4-7** ist als Beispiel eine aus 255 Messwerten bestehende reale $i_G(t_v)$ – Kurve dargestellt. Deutlich ist die durch die Poisson-Verteilung zu beschreibende Messunsicherheit der einzelnen Intensitätsmessungen bei den einzelnen Aktivierungszeitpunkten zu erkennen.

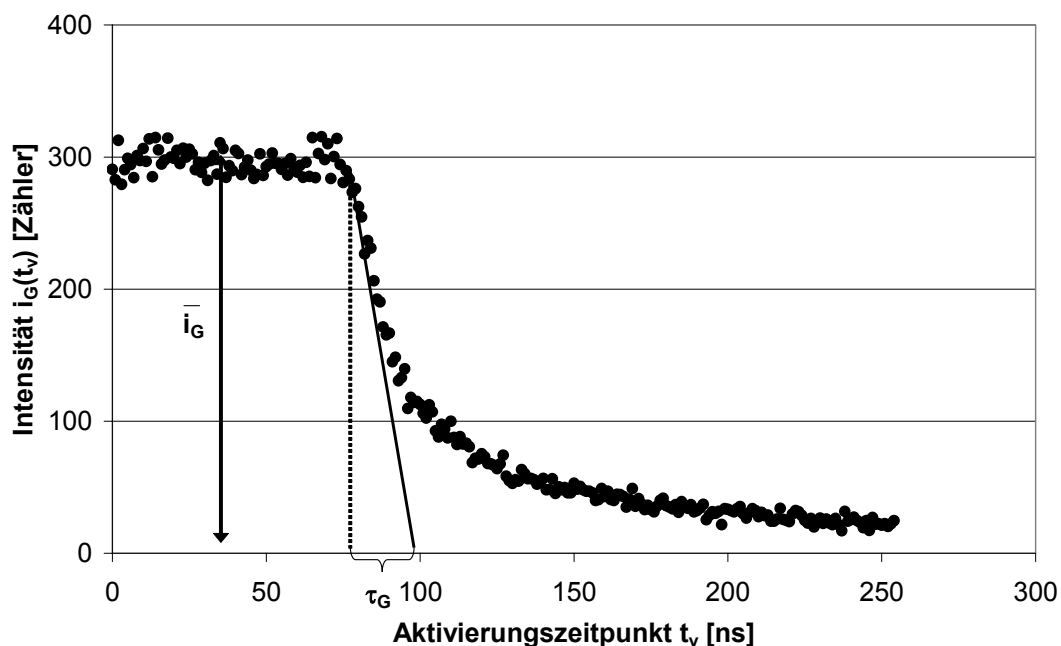


Abbildung 4-7: Beispiel einer real aufgenommenen $i_G(t_v)$ – Kurve

Weiterhin hat die systemimmanente Schwankung der Laserwiederholrate um bis zu 10% einen wesentlichen Einfluss, da das Zählergebnis direkt von der Anzahl der geschalteten Zeitfenster und damit von der Laserwiederholrate und der Messzeit abhängt. In **Abbildung 4-7** ist dies jedoch kompensiert und nicht erkennbar. Die Aufzeichnung der aktuellen Laserwiederholrate und die Kenntnis über die eingestellte Messzeit bei jedem t_v erlaubt eine Kompensation dieses Effektes durch proportionale Umrechnung der Werte auf eine Sollzahl an Zeitfens-

tern. Bei einer mittleren Laserwiederholrate von 7000 Hz und einer Referenzmesszeit von 1000 ms beispielsweise wird das reale Zählergebnis auf eine Laserwiederholrate von 7000 umgerechnet.

Die hier verwendete Systemkonfiguration hat laut **Abbildung 4-7** einen Signallaufweg Δt von etwa 80 ns. Zur Ermittlung eines integralen Intensitätswertes bei der späteren Versuchsauswertung wird der Mittelwert der i_G -Werte bis zu einem t_v von 60 ns gebildet, da bei einer Einbeziehung späterer Messwerte die Gefahr besteht, ein anfangendes Abklingverhalten mit abzubilden. Der so ermittelte Wert wird als $\bar{i}_G$ bezeichnet und stellt somit das Maß der gemessenen Gesamtintensität dar. Die Messunsicherheit von $\bar{i}_G$ ergibt sich durch die im selben Bereich ermittelte Standardabweichung.

Um aus den diskreten, abklingenden Werten, die nach der Laufzeit Δt registriert werden, eine das Abklingverhalten bestimmende Zeitkonstante τ ermitteln zu können, liegt es nahe, durch eine Anpassungsrechnung im Bereich $t_v > \Delta t$ eine Funktion der Form $f(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ durch die vorher auf $\bar{i}_G$ normierte Kurve $\bar{i}_{GN}$ zu legen und daraus den Parameter τ zu bestimmen. Bei Voruntersuchungen zur Auswertemethodik zeigt sich jedoch, dass eine reale Abklingkurve insofern nicht exakt einer Exponentialfunktion folgt, als dass ein langsames Abklingen oft erst bei späteren Zeitfenstern, also bei größeren t_v erkennbar ist. In der Literatur ist dieses Phänomen unter dem Namen „Pile-Up-Effekt“ bekannt [Coat68] und ist immanent für ein Photonenzählverfahren. Eine Anpassungsrechnung, basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit

$$f(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

als zugrunde liegender Funktion gewährt zunächst eine bessere Übereinstimmung. Eine Serie von Testauswertungen zeigt jedoch, dass eine numerische Durchführung mit Hilfe der Datenauswertesoftware Microcal Origin® höchst sensibel auf die Wahl der Startwerte der Parameter A_1, A_2, τ_1 und τ_2 reagiert. Einige Beispiele belegen dann die schlechte Praktikabilität dieser Anpassungsrechnung. Eine weiter untersuchte Auswertemethode beruht auf der leicht nachzuweisenden Tatsache, dass sich der Wert des Integrals unter einer Exponentialfunktion in gleichem Maße ändert wie der Funktionsparameter τ . Für die aus diskreten Werten bestehende $i_{GN}(t_v)$ – Kurve bedeutete dies eine einfache Summenbildung aller Werte nach $t_v > \Delta t$.

Als problematisch ist dann jedoch das Abschätzen der Messunsicherheit zu sehen, da sich die Einzelunsicherheiten aller Messwerte addieren. Bei Betrachtung der realen Werte in **Abbildung 4-7** wird jedoch deutlich, dass die bei der Berechnung von $\bar{i}_G$ ermittelte Standardabweichung als Einzelunsicherheit bei der Addition der Werte im Gebiet des Abklingens einen zu hohen Gesamtfehler ergäbe, da durch das Abklingen auch der Sollwert geringer wird. Folglich ist doch eine angepasste Exponentialfunktion als Mittelwert für das Abklingverhalten erforderlich, um ein realistisches Vertrauensintervall der Einzelwerte zu berechnen. Trotz der eben beschriebenen Fehlermöglichkeiten bei einer Anpassungsrechnung fällt die Entscheidung, diese Methode zur Fehlerabschätzung heranzuziehen. Da die Anpassung der Exponentialfunktion jedoch mit großer Sorgfalt geschehen muss, einer ständigen Kontrolle bedarf und somit wiederum mit einer Unsicherheit behaftet ist, soll bei späteren Messungen eine Fehlerabschätzung nicht für jede $i_{GN}(t_v)$ – Kurve durchgeführt werden, sondern lediglich für eine bestimmte Klassen von Messergebnissen vorgenommen werden.

Das Ergebnis der Summenbildung als Maß für die Abklingdauer wird im Folgenden S_τ genannt:

$$S_\tau = \sum_{t_v=70ns}^{254ns} i_{GN}(t_v) \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Wenn jedes $i(t_v)$ mit dem Fehler $\delta i = (i - i_{soll})$ behaftet ist, wobei sich i_{soll} aus dem Verlauf der angepassten Exponentialfunktion ergibt, kann der Variationskoeffizient für die Summenbildung also wie folgt beschrieben werden:

$$V(S_\tau) = \frac{\sum_{t_v=70ns}^{254ns} (i(t_v) - i_{soll}(t_v))}{S_\tau} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Der Startpunkt 70 ns für die Berechnung von S_τ gewährleistet die Erfassung des gesamten Abklingverhaltens.

Ein Nachteil der vorgestellten Methode zur Auswertung der Abklingzeiten ist die Tatsache, dass die ermittelten S_τ -Werte nicht direkt mit den in der Literatur angegebenen Abklingzeiten verglichen werden können, da dort meist auch andere Messmodi verwendet werden. Zum einen sollte jedoch die Betrachtung der Literatur nur grundsätzliche Hinweise zur Methodik

liefern und zum anderen soll eine für Oberflächen spezifische Messsystematik entwickelt werden, so dass dies in Kauf genommen wird.

5 Experimentelle Validierung

Nachdem die Anforderungen an einen Einsatz der Fluoreszenzanalyse in einem fertigungs-technischen Umfeld aus den Aufgabenstellungen der Industrieprojekte abgeleitet wurden und das Potenzial dieser Methode anhand der Literatur erarbeitet und eine geeignete Messtechnik vorgestellt wurde, muss eine Anwendung nun experimentell validiert werden, um basierend auf diesen Ergebnissen die Synthese eines Einsatzkonzeptes durchzuführen.

5.1 Emissionsspektren von Fertigungshilfsmedien

Die Untersuchung des spektralen Verhaltens von Fertigungshilfsmedien bei einer Laseranregung mit 355 nm Lichtwellenlänge soll anhand von Referenzmedien geschehen, deren Auswahl gemäß der in **Kapitel 2.2** ermittelten Häufigkeiten an vorkommenden Fertigungshilfsstoffen geschieht. Die Wahl fällt auf zwei Kühlschmierstoffe, zwei Umformöle, zwei Industriereiniger und ein Vielzweckfett. Eine detaillierte Aufstellung ist **Tabelle 1** zu entnehmen, die Thematik der Lacke und Klebstoffe soll in dieser Arbeit nicht weiter vertieft werden.

Tabelle 1: Auswahl an Fertigungshilfsstoffen

	Kategorie	Bezeichnung	Hersteller	Ansatz
1	Kühlschmierstoff	MSA LPC412B	Unitech	pur
2	Kühlschmierstoff	Sarol 470 EP	Aral	pur
3				3%-iger Ansatz mit Stadtwasser
4	Umformöl	Metapress 962	Bantleon	pur
5	Umformöl	Akalit CF 10	Wisura	pur
6	Reiniger	Neutrapon 5088	Henkel	pur
7				2%-iger Ansatz mit Stadtwasser
8	Reiniger	Surtec 101	Surtec	pur
9				2,5%-iger Ansatz mit Stadtwasser
10	Vielzweckfett	Centoplex 2	Klüver	pur

Der Kühlschmierstoff MSA LPC 412 B® der Firma Unitech ist nicht wassermischbar und in spanender Metallbearbeitung einzusetzen, bei Sarol 470 EP® des Herstellers Aral handelt sich ebenfalls um einen für die spanende Metallbearbeitung konzipierten, wassermischbaren Kühlschmierstoff, der einmal pur und laut Anleitung in 3-%igem Ansatz mit Stadtwasser untersucht wird. Die Produkte Metapress 962® und Akalit CF10® der Hersteller Bantleon und Wisura sind handelsübliche Schmierstoffe für die spanlose, umformende Fertigung, beide

kommen unverdünnt in Untersuchung. In chemischen Formulierungen, die als Reiniger zur Entfettung von Metalloberflächen eingesetzt werden, kommen wegen ihrer vorteilhaften Prozesseigenschaften hauptsächlich nichtionische Tenside zum Einsatz [Stein01], so dass als Referenzprodukte für die Gruppe der Reinigungsmedien das nicht- oder aber auch das anionischen Tensidprodukt Surtec 101® (Hersteller: Surtec) und Neutrapon 5088® (Hersteller: Henkel) gewählt werden, wobei Neutrapon 5088® zusätzlich eine leicht passivierende Wirkung aufweist. Beide Reiniger werden sowohl unverdünnt als auch in Lösung mit Stadtwasser untersucht. Als Vertreter für ein Fett dient das Vielzweckfett Centoplex 2® des Herstellers Klüber. Eine detaillierte chemische Strukturaufklärung der ausgewählten Substanzen ist nicht zweckmäßig, da – wie schon in **Kapitel 3.2.1** ausgeführt – eine Vorhersage des Emissionsspektrums auch dann nicht geleistet werden kann und diese Informationen im Vorfeld eines Messeinsatzes meist nicht zur Verfügung stehen.

In **Abbildung 5-1** sind die Ergebnisspektren der Kühlschmiermittel, der Umformöle und des Vielzweckfettes zu sehen. So deutlich die einzelnen Spektren hervortreten und damit ihre grundsätzliche Detektierbarkeit durch die UV-Anregung belegen, so deutlich zeigen sich die erschwerenden Folgen für ein Einsatzkonzept. Zwar liegt das Intensitätsmaximum jedes Emissionsspektrums, von denen auch jedes die vorhergesagte breite Ausprägung aufweist, im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm, aber die gemessene Gesamtintensität variiert stark – dabei sind die unterschiedlichen Ordiantenskalierungen zu beachten. Insofern können aus den Spektren keine direkten Rückschlüsse auf die Intensität bei Oberflächenmessungen gezogen werden, außer dass die Vermutung bestätigt wird, dass unterschiedliche Substanzen bei gleicher Belegungsmenge – im Fluoreszenzspektrometer wird wegen der Verwendung der Küvette immer das gleiche Volumen bestrahlt – unterschiedliche Intensitätsbeträge erzeugen. Wenn bei einer entsprechenden Bandpassfilterung eine integrierte Intensität in einem bestimmten Spektralbereich gemessen werden kann, so ist eine direkte Rückrechnung von einem Intensitätswert auf eine Belegungsmenge nicht zulässig. Es kann nämlich nicht eindeutig rückgeschlossen werden, ob ein Intensitätswert von einer geringen Menge eines stark fluoreszierenden Mediums oder von einer großen Menge eines weniger fluoreszierenden Stoffes erzeugt wurde. Eine Belegung kann nur dann intensitätsbasiert quantifiziert werden, wenn der zu messende Fertigungshilfsstoff selbst und sein spektrales Verhalten und die Intensität seiner Emission bekannt sind.

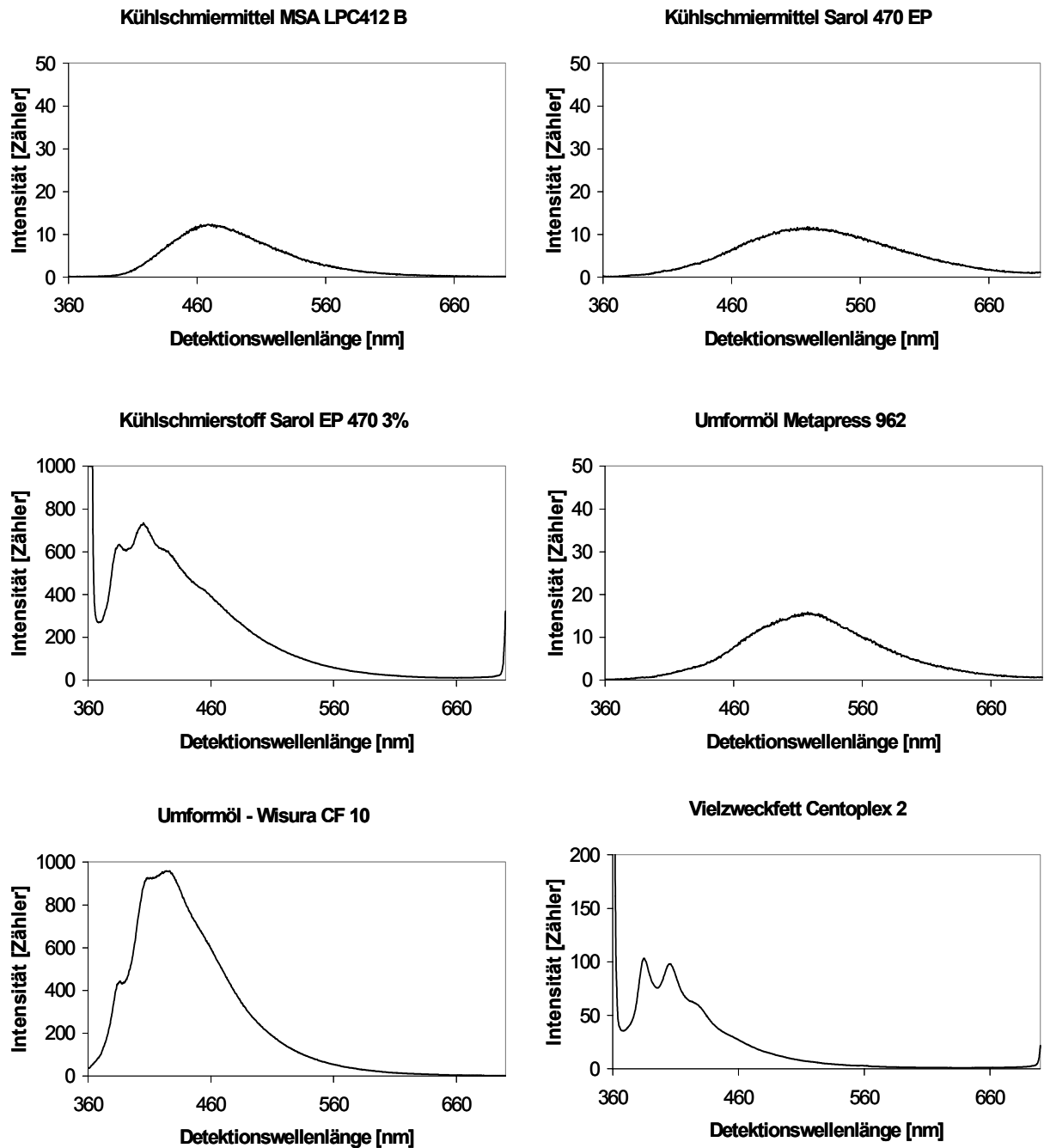


Abbildung 5-1: Ergebnisspektren nach Anregung mit 355nm Laserwellenlänge – Teil I

Bemerkenswert ist weiterhin die Verstärkung der Intensität und die Veränderung des Spektrums, wenn der Kühlschmierstoff Sarol 470 EP statt in Reinform als 3%-ige Lösung angeregt wird.

Eine detaillierte Betrachtung der Lage und Form der Spektren mitsamt eventuellen Peaks und anderen Artefakten zeigt, dass eine generelle Differenzierung nicht möglich ist. Insbesondere die Ausprägung der Emissionsspektren der Kühlschmierstoffe MSA und Sarol und des Um-

formöls Metapress sind zu ähnlich, als dass eine genaue Strukturanalyse und damit eine generelle Identifizierung möglich wären – die theoretischen Vorhersagen sind bestätigt. Natürlich beruht dieses Ergebnis vor allem auf der ähnlichen, ölbasierten Grundsubstanz der Fertigungshilfsstoffe. Bei einer Analyse mittels Infrarotspektroskopie bestünde selbst dann die Möglichkeit, unterschiedliche Additive im Fertigungshilfsstoff durch charakteristische Peaks im Spektrum nachgewiesen werden könnten. Unter der Prämisse, dass die Spektren der zu untersuchenden Medien im Vorfeld bekannt sind, ist durch eine angepasste Wahl der Bandpassfilter in Einzelfällen jedoch eine Identifizierung möglich. Würde beispielsweise ein Bandpassfilter verwendet, der im Bereich um 380 nm transparent wäre, entstünde bei Anregung des Vielzweckfettes ein Signal, während das Kühlschmiermittel MSA nicht emittieren würde.

Nachfolgend sind die Spektren der übrigen untersuchten Fertigungshilfsmedien zu sehen, außerdem sind, um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können, die Signalantworten von destilliertem Wasser und Stadtwasser dargestellt. Auch hier ist in allen Fällen eine Anregbarkeit durch 355 nm Lichtwellenlänge gegeben. Im Falle der Anwendungslösungen hat – besonders im Fall der 3%igen Neutrapon-Lösung – das Untergrundsignal des Wassers einen großen Einfluss. Der ausgeprägte Peak bei ca. 405 nm ist ein Ramansignal des Wassers, das auch bei der Surtec-Lösung auftritt. Der Raman-Peak ist auch die einzig nennenswerte Bande im Spektrum des destillierten Wassers, dass die leichte Grundintensität von 5 Zählern bei 360 nm bis auf Null bei ca. 600 nm abfällt, ist ein Artefakt des Spektralgitters. Auch im Falle der Reiniger gelten die vorherigen Schlussfolgerungen der grundsätzlichen Detektierbarkeit, der nicht durchzuführenden Identifizierung und des sich verändernden Verhaltens in Lösungen mit Stadtwasser.

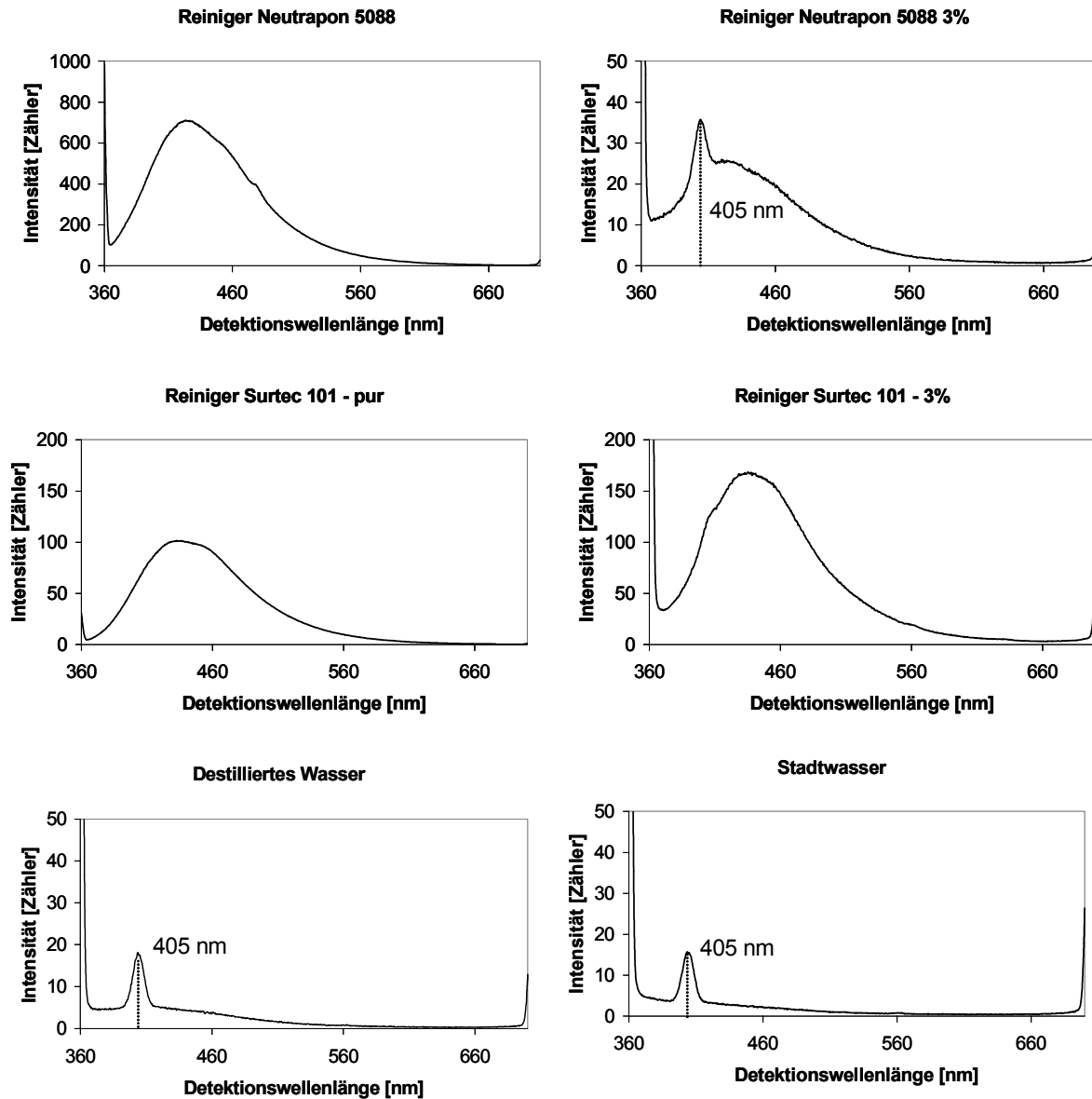


Abbildung 5-2: Ergebnisspektren nach Anregung mit 355nm Laserwellenlänge – Teil II

Die in **Kapitel 3.2.1** auf der Basis der Literatur geäußerten Vermutung über die grundsätzliche Anregbarkeit von organikbasierten Fertigungshilfsmedien werden bestätigt. Jedoch sind die Ergebnisse als ambivalent zu betrachten. Einerseits erzeugen alle untersuchten Fertigungshilfsmedien ein messbares Emissionssignal und die erste der in **Kapitel 2.2** hergeleiteten Anforderungen nach einer Detektierbarkeit ist erfüllt. Eine Identifizierung von Fertigungshilfsstoffen kann nur in Grenzfällen geschehen und zwar dann, wenn eine Substanz gegenüber den anderen in dem Prozess verwendeten eine charakteristische Bande aufweist, die unter Verwendung eines Bandpassfilters getrennt werden kann. Auch wenn qualifizierende Aufgaben im Rahmen eines gemeinsamen Einsatzes eher von der Infrarotspektroskopie be-

wältigt werden, ist dies als wesentliche Einschränkung zu bewerten. In Vorgriff auf die zweite zu erfüllende Anforderung nach Quantifizierungsmöglichkeiten von Belegungsmengen unterhalb $0,1 \frac{g}{m^2}$ bestätigen sich die in **Kapitel 3.2.2** in der Literatur gezeigten Ergebnisse, dass die gleichen Mengen unterschiedlicher und ähnlicher Substanzen unterschiedliche Intensitäten emittieren.

An dieser Stelle sei auf den Einsatz von so genannten Markern hingewiesen. Sollte ein zu untersuchender Fertigungshilfsstoff kein messbares Signal liefern⁶, kann eine gezielte Beimischung sehr kleiner Mengen einer stark fluoreszierenden Substanz den Fertigungshilfsstoff detektierbar machen. Diese Maßnahme ist jedoch aus betrieblichen Gründen vorsichtig abzuwägen, da sichergestellt sein muss, dass die relevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grundsubstanz nicht verändert werden. Es ist dann von Fall zu Fall zu bewerten, ob der Aufwand für eine erneute Prozessfreigabe dieses Fertigungshilfsstoffes angemessen ist.

5.2 Grundlegende Untersuchungen zum Emissionsverhalten

In allen weiteren Versuchsserien dieser Arbeit kommt der in **Kapitel 4.2** beschriebene Messaufbau zum Einsatz. Zunächst einmal muss beachtet werden, dass in einer Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen die Fluoreszenzanalyse als konkrete Untersuchungsmethode etwa für chemische oder biologische Fragestellungen zum Einsatz kommt – [PoSt00] oder [Kelk00] seien als Beispiele genannt – auf die Abnahme der Fluoreszenzintensität bei lange andauernder Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge hingewiesen wird. Die Quantifizierung dieses „Ausbleichens“ anhand der ausgewählten Fertigungshilfsmedien soll klären, ob dies als potentielle Fehlerquelle einer Oberflächenuntersuchung beachtet werden muss. Mittels Rakel wird von jedem Fertigungshilfsstoff eine unverdünnte, dünne Schicht auf ein mit Spüllösung, destilliertem Wasser und Cyclohexan gereinigtes Blech aus 1.4301 aufgetragen. Unter einem Winkel von $\alpha = 45^\circ$ und einem Abstand $h = 20$ mm wird das Probeblech jeweils 2 h durch das Anregungslicht bestrahlt und die Intensität aufgezeichnet. Durch die aufgezeichnete Wertemenge wird eine Regressionsgrade gelegt und die negative Steigung als Aus-

⁶ Z.B. erweisen sich silikonhaltige Substanzen oft als nicht fluoreszenzierend

bleichrate interpretiert. Außer bei dem Reiniger Surtec101 ist bei allen Medien ein Ausbleichen, also ein Nachlassen der Intensität mit der Zeit zu erkennen. In **Tabelle 2** sind die jeweiligen Zeiten in Minuten aufgelistet, in der die gemessene Intensität um 1% sinkt.

Tabelle 2: Zeiten einer Intensitätsabnahme um 1%

			Zeit [min]
1	Kühlschmierstoff	MSA LPC412B	7
2	Kühlschmierstoff	Sarol 470 EP	4
3	Umformöl	Metapress 962	14
4	Umformöl	Akalit CF 10	6
5	Reiniger	Neutrapon 5088	12
6	Reiniger	Surtec 101	/
7	Vielzweckfett	Centoplex 2	30

Wird das schnellste Ausbleichen bei Sarol 470 EP als Maßstab genommen, sollte also in einem Einsatzkonzept die Bestrahlung eines Messpunktes höchstens für wenige Minuten vorgesehen sein.

Anhand eines Datensatzes von 2000 Intensitätswerten aus der oben aufgenommenen Messreihe des Vielzweckfettes Centoplex 2 wird die in **Kapitel 3.1.5** beschriebene Vorhersagbarkeit der statistischen Streuung der Emissionsintensität durch die Gesetze der Poisson-Verteilung überprüft. Der Mittelwert ergibt sich zu $\bar{i}_G = 6683$. Nach **Gl. 3-8** ist die berechnete Wahrscheinlichkeit, dass ein Messwert in dem willkürlich gewählten, exemplarischen Intervall von jeweils 1,25% ober- und unterhalb des Mittelwerts, also im Intensitätsintervall von 6599 bis 6767 liegt,

$$\bar{P}_{6599,6767} = \sum_{i=6767}^{6599} \left(e^{-6683} \cdot \frac{6683^i}{i!} \right) = 0,70.$$

Bei der Auswertung der realen Datenreihe zeigt sich, dass 1582 der 2000 Werte, also 79% im relevanten Intervall liegen. Weiterhin errechnet sich für diesen Fall eine Standardabweichung von $\sigma_{theor.} = \sqrt{\lambda} = 81,7$, die realen Werte weisen einen geringeren Wert von $\sigma_{real} = 68,3$ auf. Aufgrund der Abhängigkeit der Verteilungsfunktion vom Erwartungswert λ ist eine zweite Überprüfung bei niedrigem Signal unumgänglich. Durch wiederholtes Abtragen der oben erzeugten Fettschicht kann ein Signal mit der durchschnittlichen Intensität von 128 Zählern bei

sonst gleichen Parametereinstellungen erzeugt werden, bei dem die 1,25%ige Abweichung dem Werteintervall [126,130] entsprechen würde. Die berechnete Wahrscheinlichkeit einen in diesem Intervall liegenden Intensitätswert zu erzeugen, beträgt

$$\bar{P}_{126,130} = \sum_{i=126}^{130} \left(e^{-128} \cdot \frac{128^i}{i!} \right) = 0,17.$$

Bei der realen Wertemenge liegen 371 von 2000 Werten in dem relevanten Intervall, also 19%. Die theoretische Standardabweichung von $\sigma_{theor.} = 11,3$ wird ebenfalls von realen Werten mit $\sigma_{real} = 10,9$ nicht überschritten.

Die Vorhersagbarkeit der statistischen Streuung der Intensität und damit des Messfehlers durch das Modell der Poisson-Verteilung scheint also grundsätzlich möglich und es kann auf eine zu messende Mindestphotonenzahl geschlossen werden, wenn eine bestimmte Messunsicherheit nicht überschritten werden soll. Die Betrachtung des Variationskoeffizienten der Poisson-Verteilung, also der Standardabweichung bezogen auf den Mittelwert, lässt hier durch den Zusammenhang

$$\begin{aligned} V &= \frac{\sigma}{\lambda} = \frac{\sqrt{\lambda}}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \\ \Leftrightarrow \lambda &= \frac{1}{V^2} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

[Kren91] einen Rückschluss auf den Erwartungswert λ der zu messenden mittleren Intensität $\overline{i_G}$ und damit auf die Anzahl der registrieren Photonen zu, wenn eine bestimmte Messunsicherheit vorgegeben ist. Beispielsweise würde eine erlaubte Messunsicherheit von 5% eine Zählrate von 400 erfordern. Eine deswegen notwendige Erhöhung der Zählrate bei einer Probe mit tendenziell niedriger Fluoreszenzausbeute, sei dies durch eine geringe Belegungsmenge oder ein nur schwach fluoreszenzierendes Medium verursacht, gelingt immer durch die Erhöhung der Messzeit für jeden Schritt t_v , also durch eine Erhöhung der Anzahl Laserimpulse und damit der Zeitfenster, in denen ein Photon gezählt werden kann.

Sollten zu vergleichende Messwerte bei unterschiedlichen Messzeiten aufgenommen worden sein, müssen zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit alle Ergebnisse auf eine einheitliche Anzahl von Laserimpulsen normiert werden, wodurch auch die in **Kapitel 4.2.2** beschriebene, durch die Laserquelle erzeugte Schwankung der Laserwiederholrate kompensiert werden

kann, die quasi eine ständige Veränderung der Messzeit mit sich bringt. Die Aufnahme der $i_{GN}(t_v)$ -Kurven einer Probe unter Variation der Messzeiten soll die Unabhängigkeit der Ergebnisse nach Normierung auf eine einheitliche Messzeit von 1000 ms belegen. Per Rakel wird wieder eine dünne Schicht des Vielseckfettes Centoplex 2 auf ein Edelstahlblech gestrichen und dieselbe Probenstelle mit Messzeiten zwischen 100 ms und 2000 ms untersucht, die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zu sehen.

Tabelle 3: Messergebnisse in Abhängigkeit der Messzeit

Messzeit [ms]	$\bar{i}_G$	$V(\bar{i}_G)$ [%]	S_τ	$V(S_\tau)$ [%]
100	50	13,0	27,2	5,0
500	266	5,4	25,9	2,8
1000	524	4,1	26,1	1,7
1500	789	3,4	26,8	1,4
2000	1088	3,2	26,7	1,1
$V_{\text{Messzeit}}(S_\tau) =$			2,0 %	

Die Intensität $\bar{i}_G$ steigt im Rahmen akzeptabler Toleranzen proportional zur Messzeit, die Messunsicherheit der Werte $V(\bar{i}_G)$ fällt. Die Abklingcharakteristik S_τ kann mit einem Variationskoeffizienten von 2% über die Messserie als stabil bezeichnet werden. Auch die Messunsicherheit von S_τ wird mit steigender Messzeit kleiner.

Dieses Ergebnis beweist zum einen die Verringerung des Messsignalrauschens und damit der Auswertbarkeit bei steigender Messzeit und zum anderen, dass eine proportionale Umrechnung von Intensitätswerten, die bei unterschiedlicher Messzeit aufgenommen werden, auf eine Referenzmesszeit angewendet werden kann.

5.3 Einfluss eines konstanten Untergrundlichtes

Die Forderung nach einem für eine industrielle Produktion einsatztauglichen Konzept wirkt bei Betrachtung der im Bereich des sichtbaren Lichtes liegenden Emissionsspektren die Frage auf, inwiefern Umgebungslicht die Ergebnisauswertung beeinflusst. Auch mit unterschied-

lich intensiven Umgebungslichtstärken sollte das ursprüngliche Fluoreszenzsignal mit Intensität und Zeitverhalten aus dem Gesamtssignal heraus zu filtern sein. Unter der in **Gl. 3-9** formulierten Annahme, dass sich das Tageslicht als eine zeitlich konstante Untergrundintensität I_U durch additive Überlagerung im Gesamtsignal zeigt, wäre eine Kompensation durch einfache Subtraktion des Signals I_U vom Gesamtsignal $I_{ges}(t)$ möglich, was im Folgenden bewiesen werden soll.

Im verwendeten Messaufbau ist dazu ein weiteres Zeitfenster mit der Verzögerung von $1\mu\text{s}$ zum Laserimpuls geschaltet, das bei jedem t_v die Messung des dann herrschenden Untergrundlichtes ermöglicht. Nach $1\mu\text{s}$ liegen keine Fluoreszenzsignale mehr vor [Bub96]. Zur experimentellen Bestimmung muss die zeitliche Konstanz eines Untergrundsignals in der für die Aufnahme einer $I_{ges}(t)$ -Kurve benötigte Messzeit vorausgesetzt werden. Zur Realisierung dieses konstanten und reproduzierbaren Untergrundlichtes kommt eine Kaltlichtlampe des Herstellers Leica zum Einsatz. Die „KL 1500 electronics“ emittiert zu 95 % im Wellenlängenbereich zwischen 400nm und 750nm, der übrige Teil liegt als Restlicht im Infrarot- und im UV-Bereich [Scho06], so dass sich veränderndes natürliches Umgebungslicht auf diese Art und Weise nachgebildet werden kann. Als Fertigungshilfsmedium für eine experimentelle Überprüfung der Kompensationsmethodik wird das Vielzweckfett Centoplex 2 gewählt. Analog zu den vorhergehenden Versuchen zum Ausbleichverhalten wird mittels Rakel eine dünne Schicht auf ein gereinigtes Edelstahlblech aufgetragen und die $i_G(t_v)$ -Kurve bei unterschiedlich starkem Untergrundlicht aufgenommen. Die Datenauswertung geschieht einmal mit den $i_G(t_v)$ -Daten, von denen das jeweils aktuelle Untergrundsignal subtrahiert wird und einmal mit den unkorrigierten Datensätzen. Bei einem idealen Verhalten ist zu erwarten, dass die Differenz der Intensitäten bei beiden Auswertemethoden dem jeweiligen Betrag des Untergrundlichtes entsprechen und auch der Wert S_r sollte sich aufgrund der Summenbildung mit steigendem Umgebungslicht einen linearen Anstieg aufweisen – die jeweils korrigierten Werte sollten jedoch unabhängig von der Intensität des Untergrundlichtes sein. Die gemessenen Intensitätswerte sind in **Abbildung 5-3** zu sehen. Auf der Abszisse sind die jeweils erzeugten Untergrundintensitäten nebst ihrer Standardabweichungen aufgetragen, an der Abszisse die Intensitäten. In der Grafik sind außerdem die Differenzen (Δ) aus korrigierten und nicht korrigierten Intensitäten zu sehen. Unter Beachtung der jeweiligen Standardabweichungen ist festzuhalten, dass in erster Näherung die Kompensation von variablem Untergrundlicht im Falle der Intensitätsmessung gelingt. Bei steigender Gesamtintensität wird jedoch systema-

tisch zu wenig Signal subtrahiert, so dass die korrigierten Werte nicht konstant verlaufen, sondern eine leichte Erhöhung zeigen. Die Erklärung hierfür liegt in geringen Restanteilen von UV-Licht im Spektrum der KL1500, die für eine sekundäre Fluoreszenzanregung sowohl im Medium als auch in den Glasfiltern sorgen, die der ursprünglichen durch das Laserlicht überlagert ist. Um diesen Effekt als vernachlässigbar ansehen zu können, muss bei einem realen Einsatz darauf geachtet werden, auch unter Verwendung der Kompensationsmethodik ein möglichst geringes, konstantes Untergrundlicht zu realisieren, da im Tageslicht ebenfalls UV-Anteile enthalten sind.

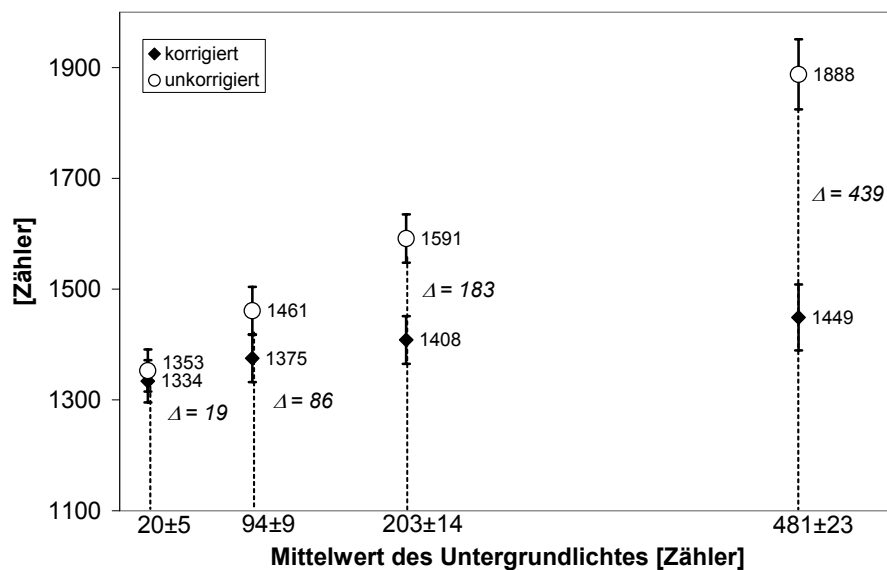


Abbildung 5-3: Intensitätswerte mit und ohne Kompensation des Untergrundlichtes

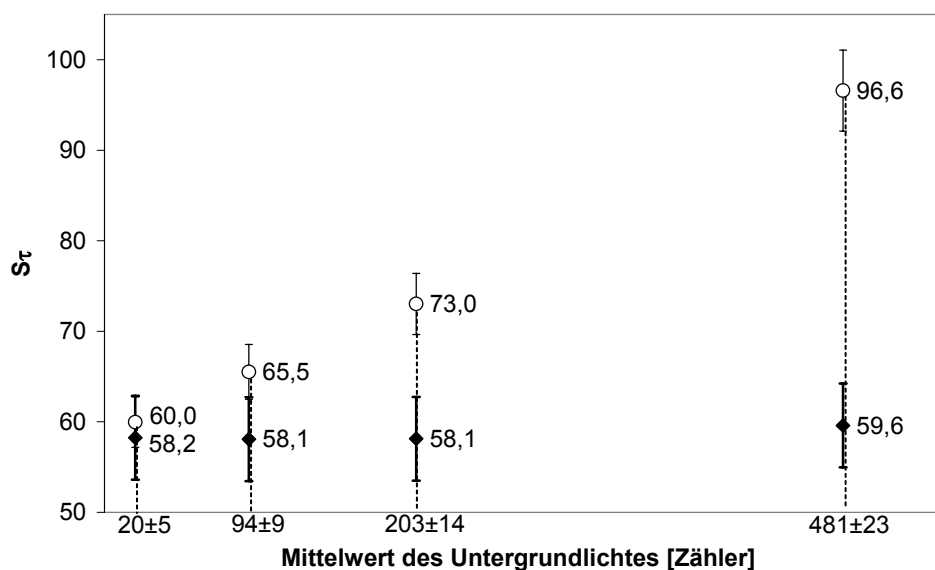


Abbildung 5-4: Abklingverhalten mit ohne Kompensation des Untergrundlichtes

Auch das in **Abbildung 5-4** anhand von S_τ gezeigte, korrigierte Abklingverhalten erhöht sich leicht bei großen Untergrundlichtintensitäten, verhält sich aber im Rahmen der Messunsicherheit des Untergrundlichtes unabhängig von diesem Störsignal.

Die Subtraktion des gemessenen Untergrundlichtes $i_U(t_v)$ von jedem der Werte der $i_G(t_v)$ -Kurve

$$i_{G,K}(t_v) = i_G(t_v) - \overline{i_U} \quad (\text{Gl. 5-2})$$

erlaubt also die Ermittlung einer um das Umgebungslicht korrigierte Datenkurve $i_{G,K}(t_v)$, an der die in **Kapitel 4.2.5** beschriebenen Algorithmen zur Datenauswertung angewendet werden. Diese Vorgehensweise wird zwar bei den weiter folgenden Datenauswertungen implementiert, trotzdem erfolgen die Messungen bei geschlossener Probenkammer.

5.4 Abklingverhalten von Fertigungshilfsmedien

Ob das Abklingverhalten S_τ als weitere Messgröße zur Verfügung steht, die bei der Durchführung einer Quantifizierung neue diagnostische Möglichkeiten eröffnet, führt zu der Frage, ob den Substanzen grundsätzlich unterschiedliches Zeitverhalten nach der Anregung zugeordnet werden kann. Aus den Überlegungen in **Kapitel 3.2.3** folgt jedoch, dass die Größe des mit Anregungslicht bestrahlten Volumens das Abklingverhalten wegen der Konkurrenzprozesse beeinflussen kann, was ohne weiteres von der Literatur bestätigt wird. Um zunächst ein reproduzierbares, konstantes und von Oberflächeneinflüssen möglichst unabhängiges Bestrahlungsvolumen realisieren zu können, wird eine Wanne aus Edelstahl mit den Abmessungen 40x50x60 mm verwendet, die eine unendliche Belegungsdicke annähern soll – die realen, endlichen Maße verursachen jedoch Reflexionen an den Wänden und dem Boden der Wanne, die die Reabsorptionswahrscheinlichkeit erhöhen. Die Wanne wird dann mit dem zu untersuchenden Fertigungshilfsstoff gefüllt. Trotz der offensichtlichen Fehleranfälligkeiten ist diese Anordnung eine Alternative zu dem schwer zu realisierenden Auftrag von dünnen, definierten Schichten von Substanzen unterschiedlicher Viskosität auf eine Oberfläche. Zudem sind lediglich Tendenzen hinsichtlich des Abklingverhaltens das Ziel dieser Untersuchung.

Als Referenzflüssigkeit, die kein nachleuchtendes Fluoreszieren erzeugen soll, wird destilliertes Wasser gewählt; es sei daran erinnert, dass immer ein gewisses Grundabklingverhalten

zugewiesen werden kann. Weiter stellt der Raman-Peak eine weitere Intensitätsquelle dar, auch wenn bei dem gewählten Bandpassfilter die Wahrscheinlichkeit dessen Detektion sehr gering ist. Die Einstellung der Bandpassfilter vor dem Photomultiplier geschieht entsprechend den Ergebnissen der spektralen Untersuchung. Der gewählte Filter 450FS40 öffnet mit einer Halbwertsbreite von 40 nm um die Mittelwellenlänge 450 nm. Da bei dieser Konstellation eine starke Intensität $\bar{i}_G$ zu erwarten ist, wird außerdem neben zwei Laserfiltern ein Graufilter mit der Transmission von 5% vorgeschaltet. Der Prüfkopf der mobilen Messeinrichtung wird in einem konstanten Winkel $\alpha = 40^\circ$ und mit einem konstanten Abstand $h = 20$ mm über der Flüssigkeit positioniert.

Für diese Versuchsserie wird eine mittlere Unsicherheit von 4,9 bei der Messung von S_r ermittelt, die Ergebnisse sind in **Abbildung 5-5** zu sehen.

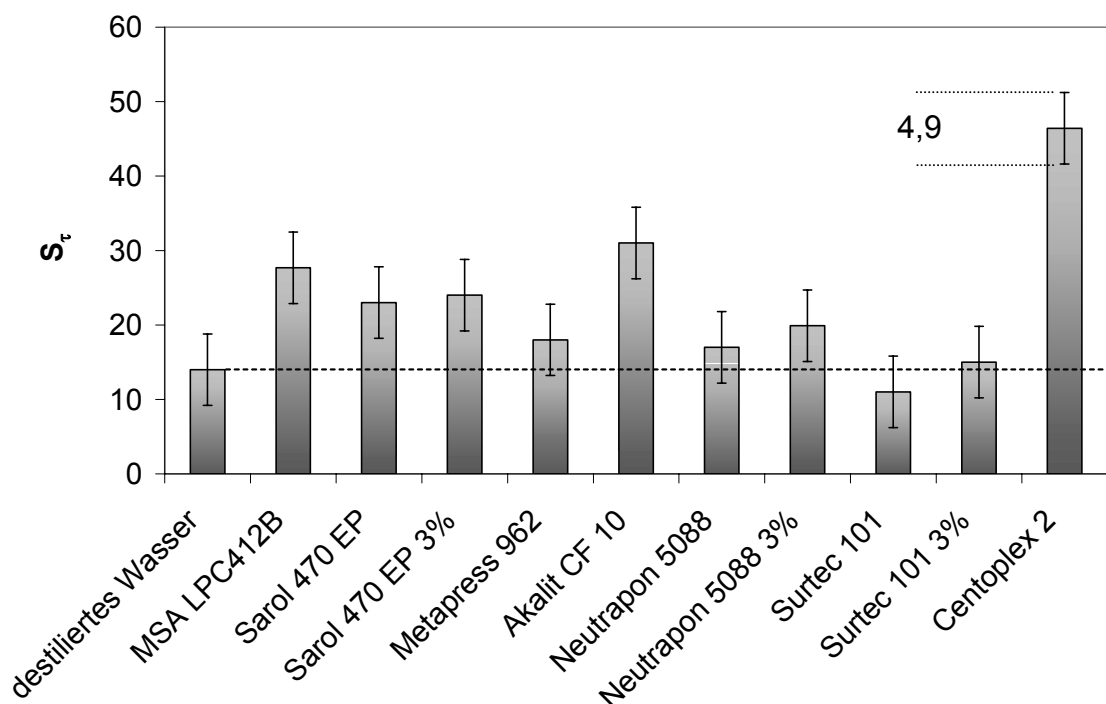


Abbildung 5-5: Abklingcharakteristika der Fertigungshilfsmedien

Auch wenn der Versuchsreihe nur eine eingeschränkte Aussagekraft eingeräumt wird, ist festzuhalten, dass außer dem Reiniger Surtec 101 jedes andere Fertigungshilfsmedium eine längere Abklingcharakteristik als das destillierte Wasser aufweist. Unter Einbeziehung der Messunsicherheit ist festzustellen, dass auch Neutrapon 5088 und Metapress 962 nicht signifikant länger nachleuchten als destilliertes Wasser. Trotz gleicher Größe des bestrahlten Volumens

ist – wie schon in **Kapitel 3.2.3** am Beispiel verschiedener Öle dargestellt – die Dauer des Abklingens probenspezifisch, eine direkte Zuordnung von Fluoreszenzlebensdauer zu einer substanzunabhängigen Belegungsmenge ist wie bei der Intensitätsmessung nicht zulässig. Später muss untersucht werden, ob ein solcher Zusammenhang für einen einzelnen Ferti-gungshilfsstoff zutrifft, d.h. ob die Mengen einer einzelnen Substanz die Nachleuchtdauer verändert.

5.5 Photometrische Charakteristik unbelegter Oberflächen

Das photometrische Verhalten von nicht mit Organik beschichteten Oberflächen soll erfasst werden, um diese Informationen als mögliches Grund- oder Referenzsignal für spätere Belegungsmessungen zu hinterlegen. Da reales Reflexionsverhalten immer als Mischform aus spiegelnder und diffuser Reflexion auftritt, ist es hilfreich, das photometrische Verhalten einer möglichst ideal spiegelnden und einer möglichst ideal diffusen Oberfläche aufzunehmen. Laut den Auswertungen in **Kapitel 2.2** treten stochastische Oberflächenprofile am häufigsten auf, die Reflexionseigenschaften diffuser Oberflächen sollten also eingehend untersucht werden. Ein in der Messtechnik anerkannter diffuser Probenkörper ist ein sandgestrahlter Aluminiumkörper, der zusätzlich galvanisch vernickelt und vergoldet ist. Diese von Bruker Optics GmbH zur Verfügung gestellte Probe wird im Folgenden als „Diffuser Standard“ bezeichnet. Ebenso wird als Annäherung an eine ideal spiegelnde Oberfläche von Bruker Optics GmbH ein planpolierter, galvanisch vernickelt und vergoldeter Aluminiumspiegel zur Verfügung gestellt, der im Folgenden als „Spiegelnder Standard“ bezeichnet wird. Die Oberflächen werden zunächst mit einer Seifenlösung gespült, mit destilliertem Wasser abgespült und anschließend mit Cyclohexan gereinigt, so dass von einer nahezu organikfreien Oberfläche ausgegangen werden kann. Dementsprechend setzt sich das erwartete Messsignal nur aus den Teilsignalen $I_L(t)$ der Laserrückstreuung und I_U des Hintergrundlichtes zusammen. Auch wenn kein Fluoreszenzsignal vorliegt, wird neben den beiden Laserfiltern GG400 des Herstellers Schott auch ein Bandpassfilter vorgeschaltet, so dass spätere Belegungsmessung zwecks Vergleichbarkeit mit dem gleichen Filtersatz vermessen werden können. Analog zu den Versuchen zum Abklingverhalten bietet der Filter 450FS40 die beste Möglichkeit zur Detektion der Referenzmedien.

Die photometrische Charakteristik des diffusen Standards wird mit den in **Tabelle 4** aufgelisteten Variationen der Einstellparameter ermittelt, wobei in abgeschlossener Probenkammer

gemessen wird, also theoretisch ohne Untergrundsignal, um die Beeinflussung durch weiteres UV-Licht zu minimieren.

Tabelle 4: Variation der Einstellparameter

Winkel α	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Abstand h								
10 mm	-	-	+	+	+	+	+	+
15 mm	-	+	+	+	+	+	+	+
20 mm	-	+	+	+	+	+	+	+

+ = wird durchgeführt - = wird nicht durchgeführt

Messreihen bei einem Winkel $\alpha = 90^\circ$ sind nicht sinnvoll, da in dieser Konstellation die hohe Intensität des rückgestreuten Laserlicht die Wirkung der Filter aufheben, die Fluoreszenz im Filterglas maximal und eine konstant hohe Zählrate gemessen würde. Die Aufnahme der $i_G(t_v)$ – Kurve bei kleinen Winkeln α ist aufgrund der Abmaße des Prüfkopfes gerade bei kleineren Abständen h nicht möglich. Die Ergebnisse von 3 Messreihen auf einem Messpunkt, der möglichst mittig auf der Probe gewählt wird, um Änderungen der Reflexion an den Rändern der Probe zu vermeiden, dienen zur Mittelwertbildung für ein Ergebnis. Die so ermittelten Intensitäten sind in **Abbildung 5-6** zu sehen.

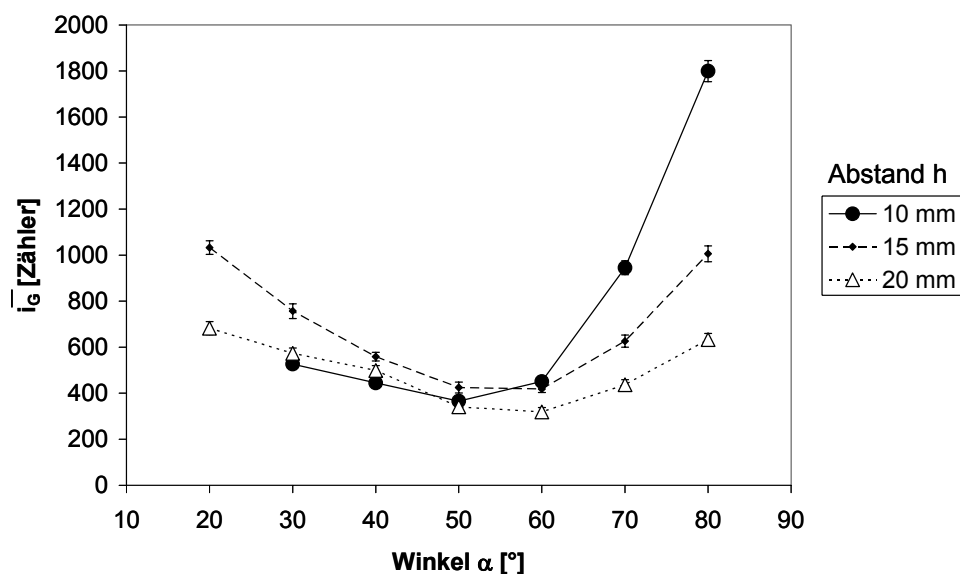


Abbildung 5-6: Diffuser Standard: Intensitätsmessung

Das generelle Intensitätsniveau, auf dem sich die drei Kurven bewegen, erscheint unter den Tatsachen, dass kein Untergrundlicht vorhanden ist und es sich um eine gereinigte Oberfläche handelt, relativ hoch, selbst der niedrigste Wert ($h = 20$ mm, $\alpha = 60^\circ$) beträgt 319 Zähler. Eine

diffuse Struktur streut folglich einen so hohen Betrag der Anregungsstrahlung des Lasers zurück in den Prüfkopf, dass die Laserfilter nur schwach wirken, bzw. eine Störfluoreszenz erzeugt wird. Der größte Wert des Signalrauschens, also der Standardabweichung σ_{60ms} , liegt mit 19 Zählern bei einem Absolutwert von 319 ($h = 20 \text{ mm}$, $\alpha = 60^\circ$), was einem Variationskoeffizienten von 6% entspricht. Einsichtig ist der genaue Verlauf der Intensitäten bei Veränderung des Winkels α , die in **Kapitel 3.2.2** geäußerten Vermutungen werden bestätigt. Nährt sich der Winkel α einer Einstellung von 90° , fällt ein großer Teil des vom Prüfkopf ausgesendeten Strahlkegels in den Bereich der Eintrittsapertur der Empfangsfaser und erhöht somit auch wegen der Signalselbstverstärkung durch das Versagen und Fluoreszieren der Filter die messbare Laserreflexion. Bei flachem Einstrahlwinkel vergrößert sich die bestrahlte Fläche auf der Probenoberfläche und gerade bei diffuser Struktur erhöht sich dadurch die Anzahl der infinitesimalen Flächenelemente, die wieder als gerichteter Reflektor fungieren. Die Entwicklung der Messwerte mit steigendem Abstand h erhält insbesondere im Bereich großer Winkel eine charakteristische Ausprägung.

Die nachfolgende **Abbildung 5-7** zeigt die in dieser Versuchsserie aufgenommenen Abklingwerte S_τ für die eine mittlere Messunsicherheit von 4,6 ermittelt wird.

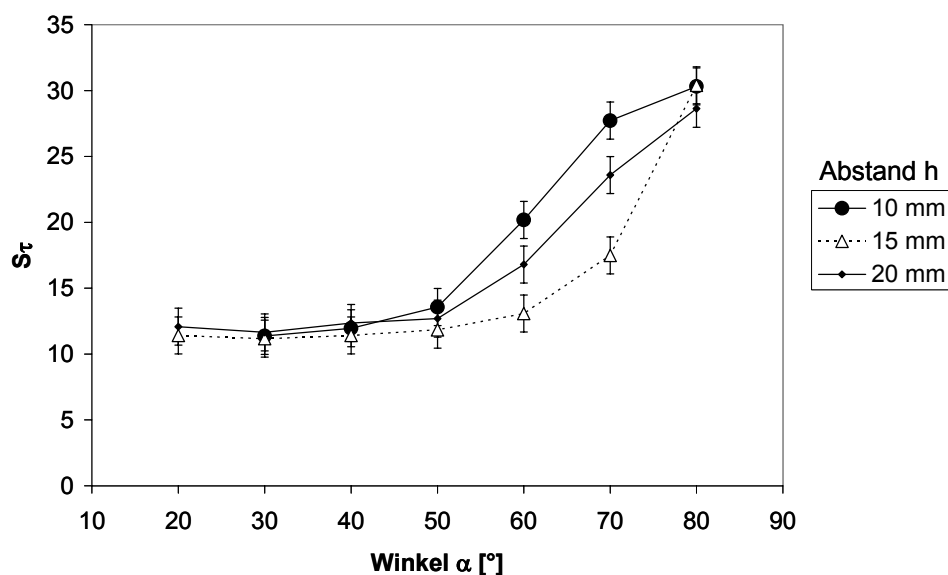


Abbildung 5-7: Diffuser Standard: Messung der Abklingcharakteristik

Tendenziell können zwei Bereiche unterschieden werden. Zwischen $\alpha = 20^\circ$ und $\alpha = 50^\circ$ sind die Abklingwerte S_τ , wie von den theoretischen Annahmen vorhergesagt, nahezu konstant

und unabhängig vom Winkel α und dem Abstand h . Bei weiter steigendem Winkel wird ein längeres Abklingverhalten gemessen, bei einem Abstand $h = 10$ mm im Mittel das Höchste. Ursache ist wiederum die Signalselbstverstärkung.

Die Variation der Einstellparameter für Untersuchung des spiegelnden Standards entsprechen exakt denen des diffusen Standards und sind daher ebenfalls der **Tabelle 4** zu entnehmen. Die analogen Ergebnisse sind in **Abbildung 5-8** und **Abbildung 5-9** dargestellt.

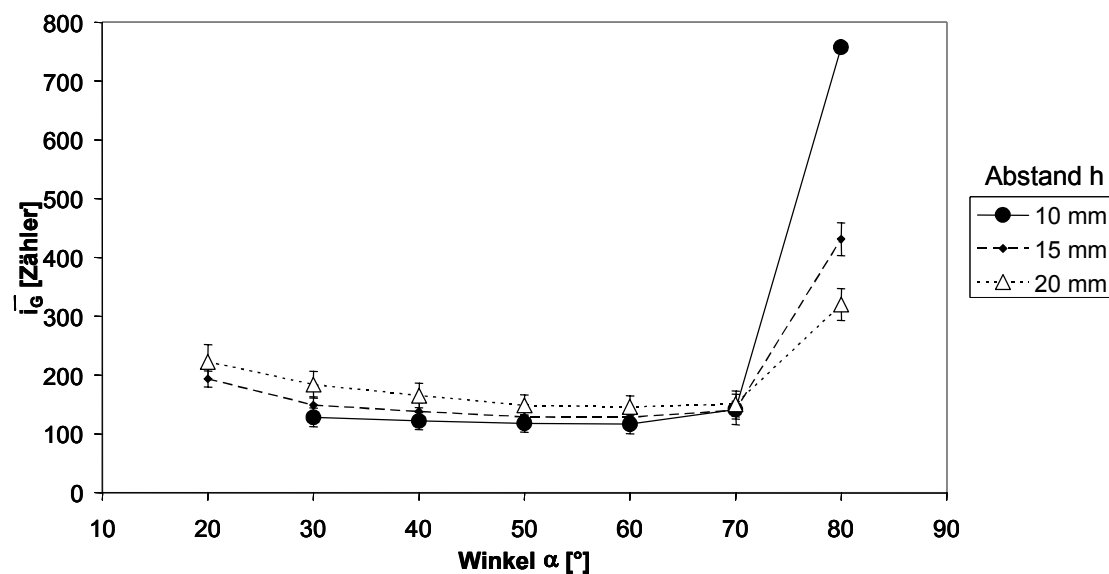


Abbildung 5-8: Spiegelnder Standard: Intensitätsmessung

Neben dem in Vergleich zu dem diffusen Standard insgesamt niedrigeren Intensitätsniveau fällt auf, dass eine übermäßige Erhöhung der Messwerte nur bei extrem großen Winkeln α , also bei einem steilen Einstrahlwinkel auftritt, da der Übergang der Eintrittsapertur der Empfangsfaser in den Reflexionsstrahlenkegel schärfer erfolgt als bei einer streuenden Reflexionscharakteristik. Im Bereich unterhalb $\alpha = 60^\circ$ verhält sich die Intensität bei einem Abstand von $h = 10$ mm tendenziell unabhängig vom Einstrahlwinkel, bei den Abständen $h = 15$ mm und $h = 20$ mm ist ein Anstieg mit flachen Winkeln zu verzeichnen. Auch wenn es sich um einen fast idealen Spiegel handelt, haftet der Mikrogeometrie immer ein leicht diffuses Verhalten an, dessen Einfluss auf die Winkelabhängigkeit sich aber erst bei Abständen $h = 15$ mm und $h = 20$ mm aufgrund der vergrößerten bestrahlten Fläche bemerkbar macht.

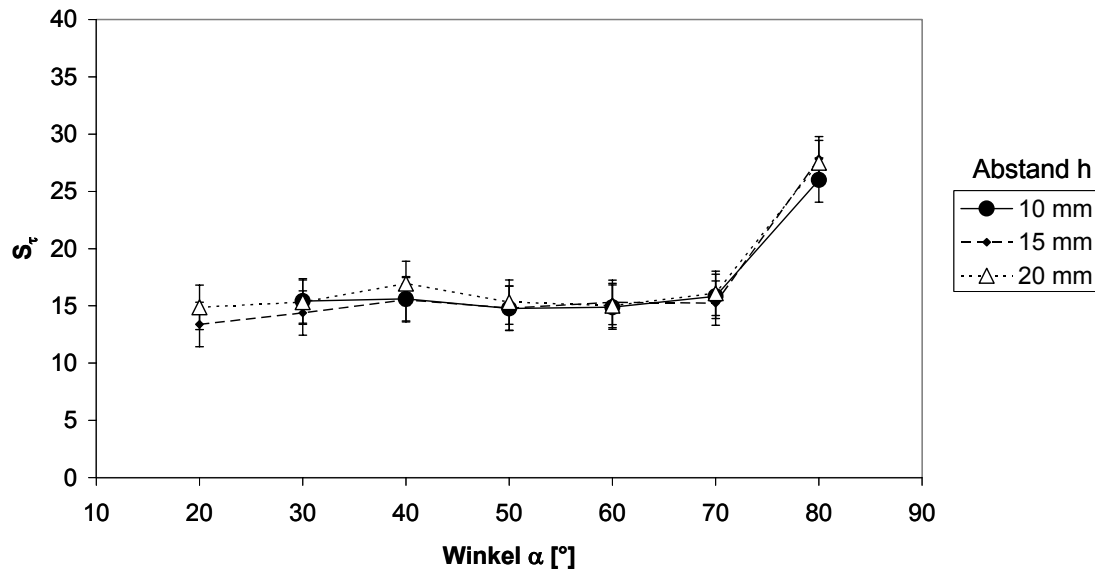


Abbildung 5-9: Spiegelnder Standard: Abklingverhalten

Während die Winkelunabhängigkeit der Abklingcharakteristik S_τ beim diffusen Standard lediglich bis zu einem Winkel von $\alpha = 40^\circ$ gilt, ist beim spiegelnden Standard erst ab $\alpha = 70^\circ$ eine Abweichung davon festzustellen. Eine Abhängigkeit vom Abstand h scheint auch hier nicht vorzuliegen.

Ein Vergleich der Mittelwerte aller Intensitäten und Abklingcharakteristika bei allen Abständen bis zu einem Winkel $\alpha = 60^\circ$ bei beiden Oberflächen zeigt, dass die gemessene Intensität bei dem diffusen Standard im Schnitt um das 3,5fache steigt. Die Abklingcharakteristik liegt jedoch beim spiegelnden Standard um den Faktor 1,25 höher als bei der diffusen Probe. Dieser Effekt wird plausibel, wenn die konkreten $i_{GN}(t_V)$ -Kurven beider Fälle betrachtet werden. Für **Abbildung 5-10** sind zwei Kurven exemplarisch ausgewählt worden.

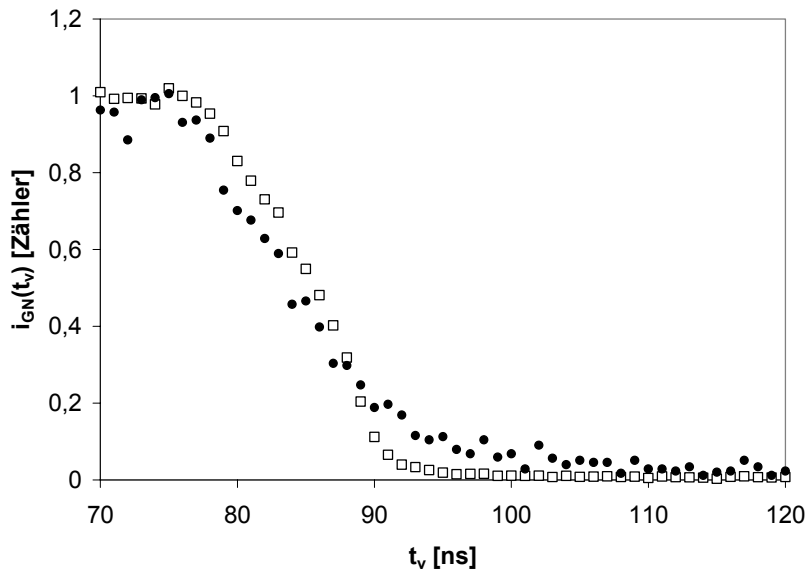


Abbildung 5-10: Einfluss der Schaltungsflanken der Zeitfenster in Abhängigkeit unterschiedlicher Signalstärken

Dass auch bei einer theoretischen Abklingdauer von 0 ns, wenn also kein zeitbehaftetes Signal vorläge – auch nicht durch eine Störfluoreszenz der Glasfilter – trotzdem ein Zeitverhalten zugeordnet werden kann, liegt, wie schon in **Kapitel 4.2.5** erläutert, an dem nicht idealen Schalten der Zeitfenster am Detektor. Das Aktivieren und Deaktivieren ist stets mit einer gewissen Flanke versehen. Liegt bei niedrigen Gesamtintensitäten ein hohes Rauschen im Signal vor, wird die Zeitfensterflanke – auch durch die zugrunde liegende Signalfaltung – unschärfer abgebildet, es kommt zu den im Bereich $t_v = 90..100$ ns zu erkennenden „unsauberen“ Übergängen. Diese beeinflussen die Berechnung von S_τ direkt, was für die weiteren Untersuchungen maßgebend ist, da die Zuverlässigkeit der Bestimmung von S_τ stark abhängig von der Zahl der registrierten Photonen ist.

Das Reflexionsverhalten einer realen Oberfläche wird immer eine Mischform aus einem spiegelnden und einem diffusen Reflexionsverhalten sein, daher können aus den hier gewonnenen Erkenntnissen aus beiden Extremfällen Regeln für ein Einsatzkonzept auf einer realen Oberfläche gezogen werden, wobei die Restriktionen hauptsächlich von den diffusen Anteilen verursacht werden – es sei daran erinnert, dass diffuse Reflexionscharakteristiken im praktischen Einsatz am häufigsten vorkommen. Ein Ziel im späteren Einsatz ist die größtmögliche Reduzierung der Störsignale, d.h. bei einem gemessenen Gesamtsignal $\overline{i_G}$ sollte der Anteil der Lerrückstreuung i_L möglichst gering sein. Laut **Abbildung 5-6** ist dies in einem Winkelbe-

reich zwischen $\alpha = 40^\circ$ und $\alpha = 60^\circ$ der Fall. Zur präziseren Bestimmung eines optimalen Detektionswinkels wird das Fluoreszenzsignal in dem Bereich $\alpha = 40^\circ \dots 65^\circ$ mit der höheren Auflösung von 1° bei einem konstanten Abstand $h = 15 \text{ mm}$ untersucht. Entsprechende Ergebnisse sind in **Abbildung 5-11** zu sehen.

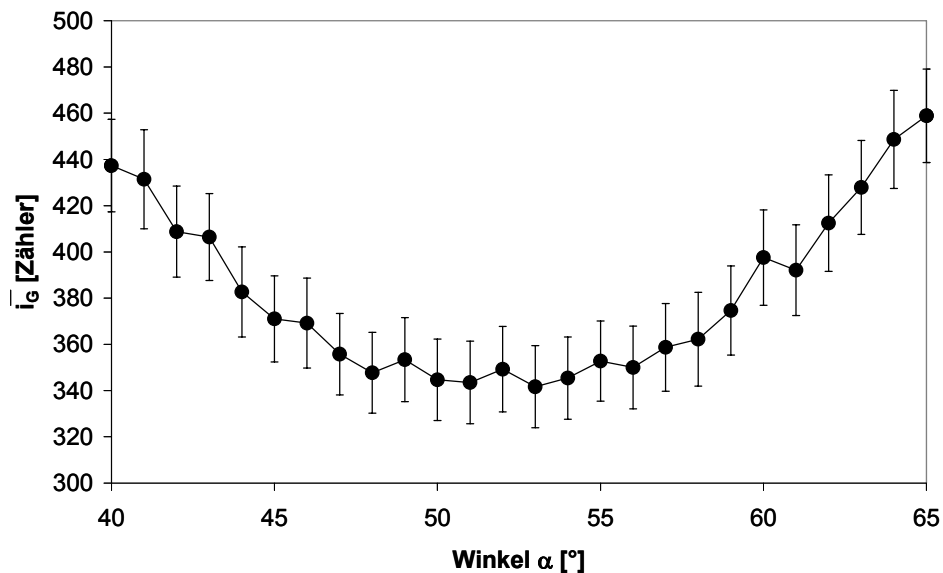


Abbildung 5-11: Diffuser Standard: Intensitätsmessungen zwischen $\alpha = 40^\circ$ und $\alpha = 65^\circ$ für $h = 15 \text{ mm}$

Die niedrigste Störintensität i_L durch gestreutes Laserlicht tritt im Bereich zwischen $\alpha = 50^\circ$ und $\alpha = 55^\circ$ auf.

Ein für einen praktischen Einsatz in einem fertigungstechnischen Umfeld nicht zu vernachlässigender Faktor, der nicht durch die hier verwendeten „idealisierten“ Proben des diffusen und des spiegelnden Standards abgedeckt wird, ist die Ausprägung von Vorzugsrichtungen. Durch Bearbeitungsverfahren wie Drehen, Fräsen oder Schleifen entstehen Oberflächenprofile, die aufgrund ihrer Mikrogeometrie eine optische Vorzugsrichtung aufweisen, deren Auswirkung auf das Leersignal im Folgenden untersucht werden soll. Exemplarisch wird dies an einer flachgeschliffenen Stahlprobe, deren Oberflächenstruktur in **Abbildung 5-12** abgebildet ist, durchgeführt. Die Oberfläche weist die gemittelten Rauheiten $R_z = 0,94$ in Schleifrichtung und $R_z = 2,86$ 90° zur Schleifrichtung auf.



Abbildung 5-12: a) Schleifprobe b) 50fache Vergrößerung der Oberfläche

Indem jeweils 10 Messpunkte bei einem Winkel $\beta = 0^\circ$ und 10 Messpunkte bei einem Winkel $\beta = 90^\circ$ zur Schleifrichtung auf der gereinigten Probe aufgenommen werden, wird nicht nur eine eventuelle Richtungsabhängigkeit festgestellt, sondern auch die Homogenität der Laserrückstreuung auf einer realen Oberfläche erfasst. Es wird nicht die gesamte Winkel- und Abstandsabhängigkeit aufgezeichnet, sondern auf Basis der vorangegangenen Ergebnisse wird ein Einstellwinkel von $\alpha = 50^\circ$ und ein Abstand von $h = 15 \text{ mm}$ gewählt. Die Ergebnisse für jeden Messpunkt, die Mittelwerte M und die Variationskoeffizienten V über alle Messpunkte einer Richtung sind in **Abbildung 5-13** und **Abbildung 5-14** zu sehen.

Sofort fällt der deutliche systematische Unterschied der Ergebnisse beider Detektionsrichtungen auf; eine Beleuchtung der Flanken der Schleifriefen bei der 90° -Einstrahlung erzeugt ein nahezu doppelt so hohes Untergrundsignal. Die Variation der Intensität über die verschiedenen Messstellen hat ihre Ursache in der unterschiedlichen Ausprägung der bei jedem Messfleck beleuchteten Mikrogeometrie. Auch die Abklingcharakteristik zeigt einen systematischen Unterschied, obwohl hier die richtungsabhängige Steigerung und die Variation über die Messstellen geringer ausfallen als bei der Intensitätsmessung.

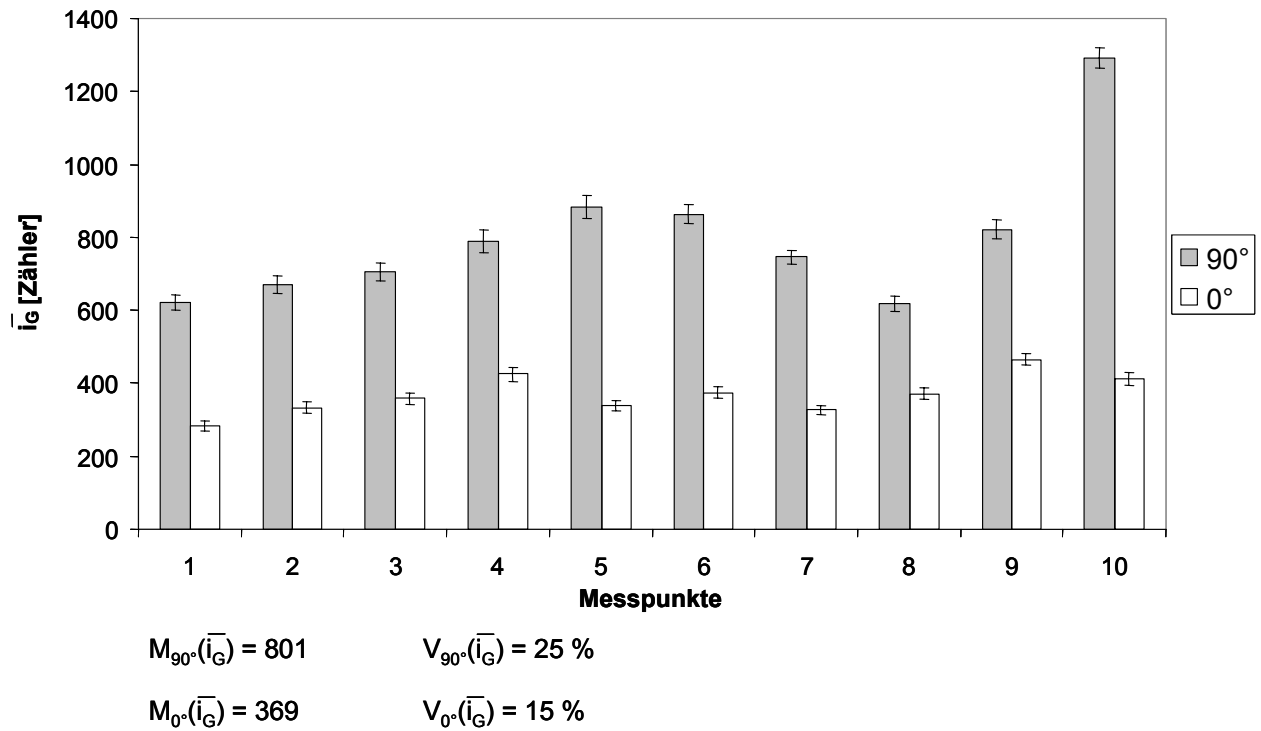


Abbildung 5-13: Intensität in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen Stahloberfläche

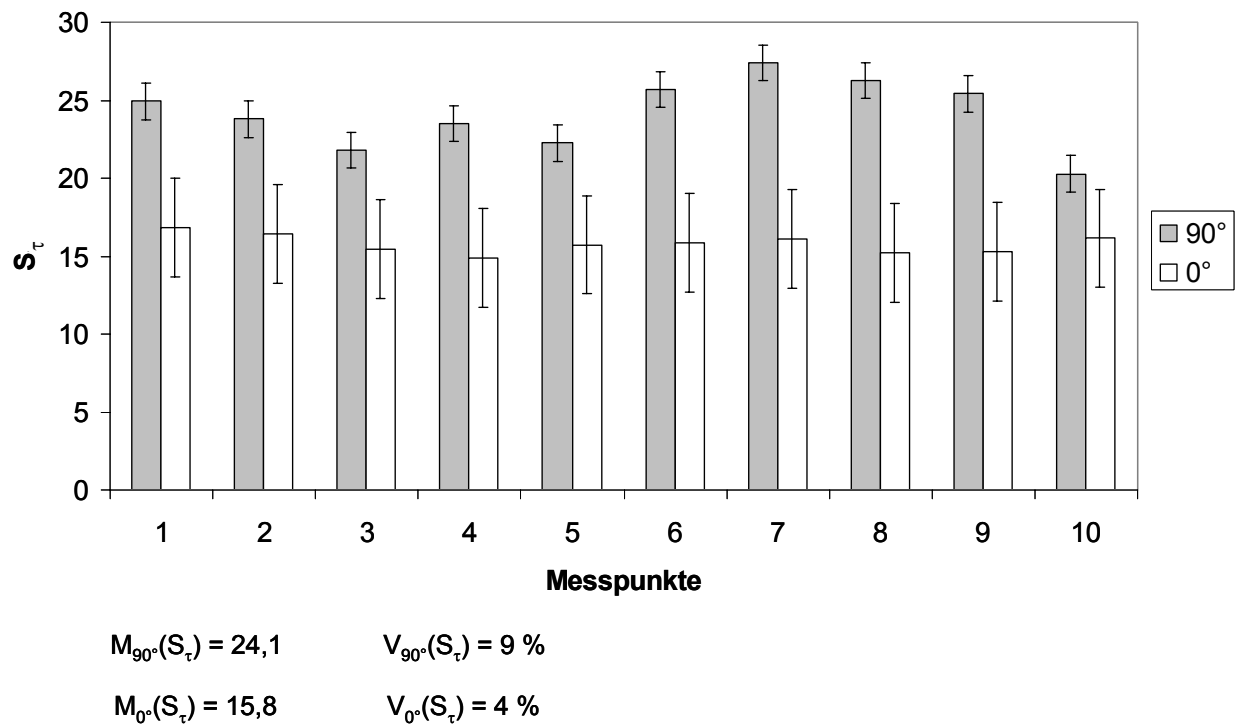


Abbildung 5-14: Abklingcharakteristik in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen Stahloberfläche

5.6 Photometrische Charakteristik belegter Oberflächen

Im nächsten Schritt wird überprüft, ob die oben gewonnenen Erkenntnisse über das Reflexionsverhalten der Oberflächen sowie die Abhängigkeit der Intensität und des Abklingverhaltens in gleicher Weise für belegte Oberflächen gelten, inwieweit sich also die Überlagerung des Signalanteils durch die Laserstreustrahlung und das Untergrundlicht $I_L(t) + I_U$ durch ein gewünschtes Fluoreszenzsignal $I_F(t)$ auf die durch das System messbaren Werte auswirkt.

Die Aufgabe, eine möglichst gleichmäßige Schicht eines Fertigungshilfsmediums auf eine Oberfläche aufzutragen, wird schon ausführlich in [Fisc05] diskutiert. Dort werden Verfahren wie Aufsprühen, Rollen, Spin-Coating oder Dip-Coating aufgrund diverser Schwierigkeiten wie etwa die mangelnde Vorhersagbarkeit der tatsächlich erzeugten Schichtdicke oder der begrenzten Anwendbarkeit für flüssige Medien verworfen und auf eine Auftragemethodik mit Hilfe von Lösungsmittel zurückgegriffen. Durch das Aufbringen des Fertigungshilfsstoffs in Mischung mit einer leicht flüchtigen Substanz soll eine möglichst gleichmäßige Verteilung auf der Probeoberfläche gewährleistet werden; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt nur das aufzutragende Medium zurück. Das notwendige Mischungsverhältnis ergibt sich aus der zu benetzenden Fläche, der gewünschten Belegungsmenge und der Dichte des Fertigungshilfsstoffs. Da sich das Verfahren in [Fisc05] bewährt hat und mit der Anwendung in dieser Arbeit auch eine direkte Vergleichbarkeit zwischen der Infrarotspektroskopie und der Fluoreszenzmessung hinsichtlich der Nachweisgrenze gegeben ist, werden in den weiteren Experimenten die Fertigungshilfsmittel in einer Mischung mit Isopropylalkohol aufgetragen. Aus einer Vielzahl von Fehlermöglichkeiten wie das Abmessen der Mischanteile und das Auftragen der Mischung mittels Mikroliterpipette errechnet [Fisc05] die auftragsmengenabhängige Unsicherheit dieser Methode. Bei der kleinsten dort verwendeten und für die hier durchgeführten Untersuchungen maßgeblichen Auftragsmenge von $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ beträgt die Unsicherheit durch systematische Fehler 23%.

Die Wahl des Fertigungshilfsstoffs für die photometrischen Untersuchungen fällt aus zwei Gründen auf das Umformöl Akalit CF 10. Zum einen kann hinsichtlich einer zu ermittelnden Nachweisgrenze ein direkter Vergleich zu den infrarotspektroskopischen Untersuchungen bei [Fisc05] getroffen werden. Andererseits weist Akalit CF 10 laut **Abbildung 5-5** ein relativ langes Abklingverhalten auf, so dass ein eindeutiges Abklingsignal detektierbar sein sollte. Es

wird erneut das in **Tabelle 4** aufgelistete Versuchsprogramm jeweils mit dem mit $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Akalit CF 10 belegten diffusen Standard und dem belegten spiegelnden Standard durchgeführt und die Richtungsabhängigkeit im Verhältnis zur Bearbeitungsrichtung an der Schleifprobe untersucht. Die mikroskopische Aufnahme der beschichteten Spiegeloberfläche in **Abbildung 5-15** zeigt ein zentrales Problem dieser Versuchsreihe, nämlich die laterale Ungleichmäßigkeit der Belegung aufgrund von Tropfenbildung. Ein gemessenes Signal ist immer ein integraler Wert der Fluoreszenz der einzelnen Tropfen über den mit Anregungslicht beleuchteten Messfleck. Anhand des Maßstabes kann die Tropfengröße mit etwa 1/10-Millimeter angegeben werden, die Fläche des Messfleckes kann durch einen Kegelschnitt berechnet werden. Bei der angegebenen Apertur der Glasfaser von 13° , einem Faserdurchmesser von 1 mm, einem exemplarischen Winkel von $\alpha = 50^\circ$ und einem Abstand von $h = 15$ mm ergibt sich eine beleuchtete Fläche von 70 mm^2 , so dass bei einer gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Tropfen über der gesamten Probenoberfläche von einer quasihomogenen Benetzung ausgegangen werden kann.

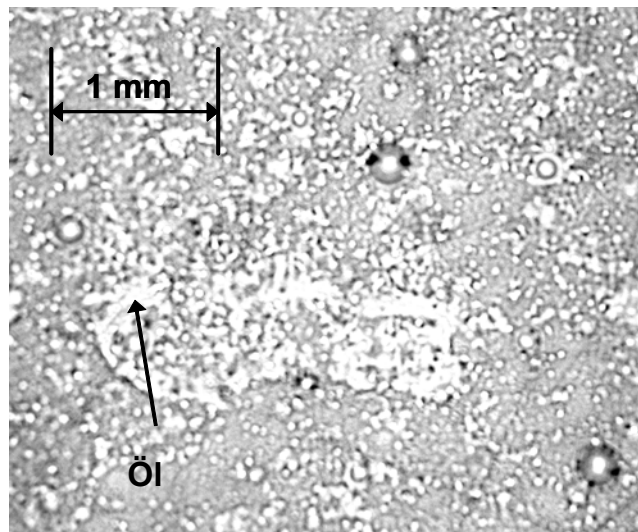


Abbildung 5-15: Aufnahme der belegten Oberfläche des spiegelnden Standards

Aufgrund der relativ kleinen Abmaße des diffusen und des spiegelnden Standards wird hier nur ein einzelner Messfleck in der Mitte der Probe untersucht. Einer möglichen Ungleichverteilung des Öls in diesem Messfleck wird durch dreifache Versuchswiederholung inklusive dreifachem Mischungsauftrag vorgebeugt. Trotzdem sei betont, dass die Versuchsserie nur zum Aufzeichnen der Winkel- und Abstandsabhängigkeit der Messwerte dient und nicht zum Abschätzen der Nachweisgrenze herangezogen werden kann, dies wird erst in **Kapitel 5.7**

beschrieben. **Abbildung 5-16** zeigt die Intensitätswerte, die auf dem diffusen Standard in Abhängigkeit von h und α aufgenommen werden.

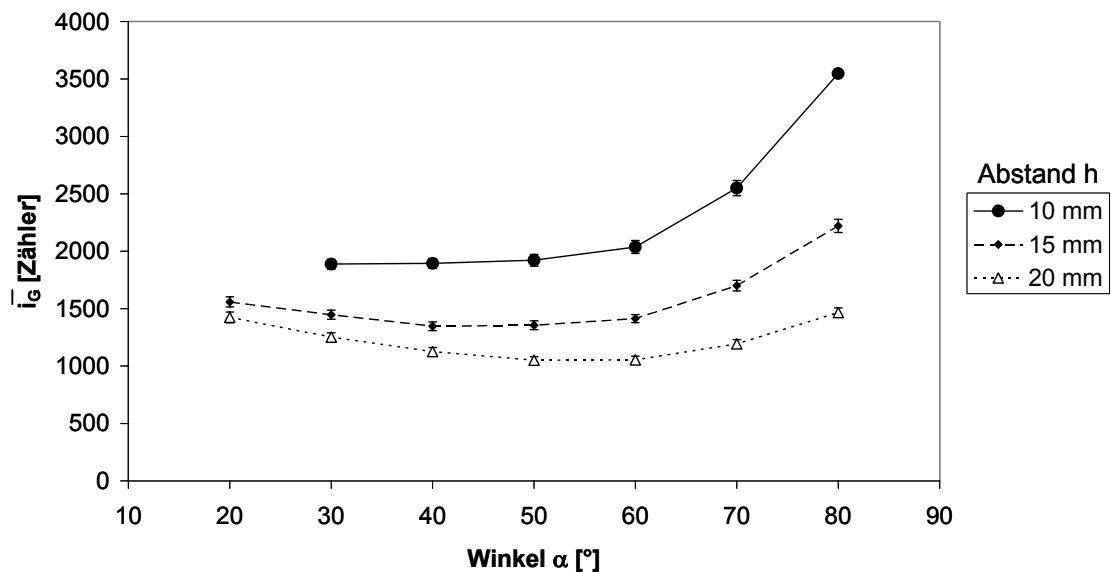


Abbildung 5-16: Diffuser Standard: Intensitätsmessung mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10

Neben dem im Vergleich zu den unbelegten Oberflächen angestiegenen Intensitätsniveau fällt auf, dass der Anstieg der Intensitäten bei flacher werdenden Einstrahlwinkeln nicht mehr so ausgeprägt auftritt wie bei der gereinigten diffusen Probe, insgesamt ist der Winkелеinfluss geringer. Außer bei den Positionseinstellungen mit hoher Störfluoreszenz entsprechen die Werte näherungsweise einer Lambert-Verteilung des idealen Diffusors. Bei größeren Abständen ist jedoch die Vergrößerung des Messfleckes durch die leichte Erhöhung erkennbar. Diese Effekte weisen darauf hin, dass die betragsmäßig höhere Intensität, die jetzt in der Belegung induziert wird, die Störfluoreszenz überlagert. Bei Betrachtung der Abklingcharakteristika dieser Messreihe – vgl. **Abbildung 5-17** – ist auch eine generelle Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer festzustellen: Das Abklingen der Belegungsfluoreszenz überlagert das Abklingen der Störfluoreszenz der Filter. Durch die Dominanz der Belegungsfluoreszenz ist auch die Abhängigkeit des Abklingverhaltens vom Detektionswinkel reduziert – die theoretischen Herleitungen, die ein richtungsunabhängiges Nachleuchtverhalten der Fluoreszenz vorhersagen, werden bestätigt. Die insbesondere im Winkelbereich $\alpha = 50^\circ..60^\circ$ zu vernachlässigende Abstandsabhängigkeit belegen diese Vorhersagen ebenso.

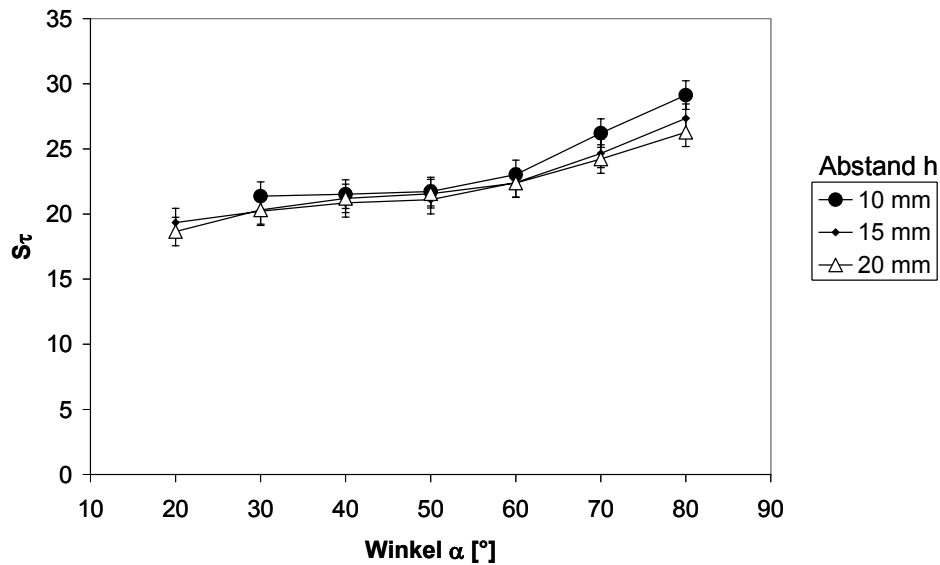


Abbildung 5-17: Diffuser Standard: Abklingcharakteristik mit $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Akalit CF10

Eine vergleichbare Änderung der Messwerte durch den Belegungsauftrag ergibt sich bei der Untersuchung des belegten spiegelnden Standards. Sowohl die Steigerung des mittleren Intensitätsniveaus als auch deren stärkere Abhängigkeit vom Abstand h sind auch hier zu erkennen. Zu bemerken ist lediglich, dass im Falle des Abstandes $h = 10$ mm eine deutliche Veränderung im Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Winkel festgestellt werden kann. Während sich bei größeren Abständen die Abnahme der Strahlungsdichte und die Vergrößerung des Messflecks gegenseitig aufheben, überwiegt beim kleineren Abstand die Vergrößerung der flächenbezogenen Anregungsintensität. Außer in dem Bereich der direkten Rückkopplung bei $\alpha > 70^\circ$ ist ein nahezu linearer Anstieg der Intensität mit dem Winkel zu verzeichnen.

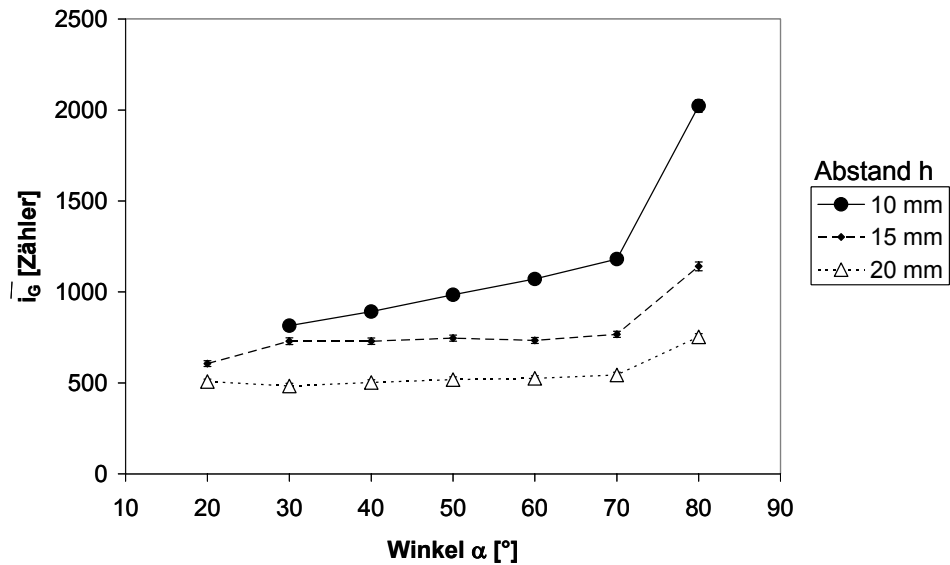


Abbildung 5-18: Spiegelnder Standard: Intensitätsmessung mit $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Akalit CF10

Das Abklingen der Fluoreszenz wird auch bei dem spiegelnden Standard durch den Ölauftrag verlängert – siehe **Abbildung 5-19**. Die bei dem unbelegten Spiegel festgestellte Erhöhung der Abklingwerte S_τ gegenüber einer diffusen Oberfläche zeigt sich auch bei den belegten Oberflächen, die Effekte durch das Schalten der Zeitfenster kann auch auf dem hier vorliegenden Zählerniveau nicht vernachlässigt werden.

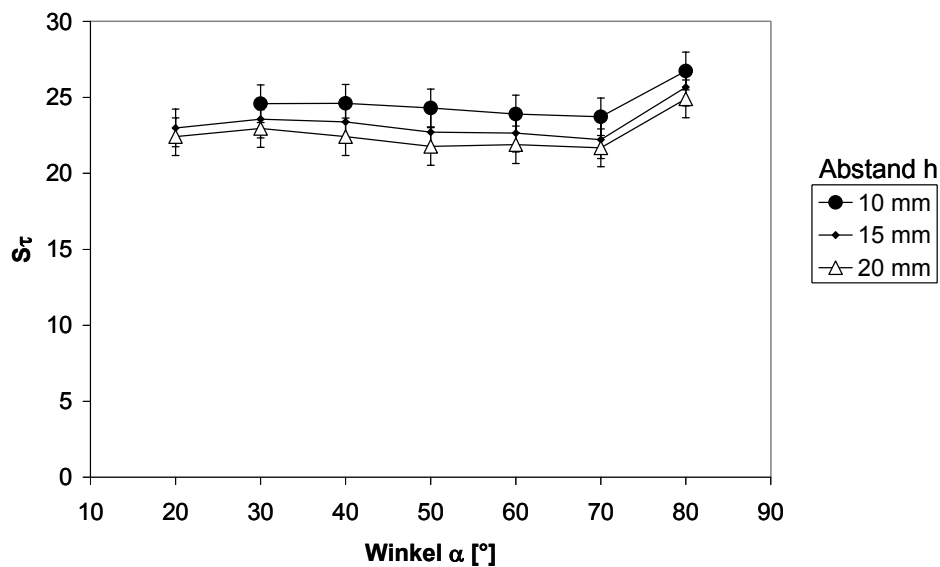


Abbildung 5-19: Spiegelnder Standard: Abklingcharakteristik mit $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Akalit CF10

Auffallend ist hier die vergleichsweise hohe Abhängigkeit des Zeitverhaltens vom Abstand.

Abschließend müssen die Intensität und das Abklingverhalten hinsichtlich ihrer Änderung bezüglich einer optischen Vorzugsrichtung untersucht werden. Das bei der gereinigten Schleifprobe durchgeführte Versuchsprogramm wird auch mit der belegten Probe durchgeführt. Dass auch hier eine grundsätzliche Abhängigkeit besteht, wird in **Abbildung 5-20** und **Abbildung 5-21** deutlich.

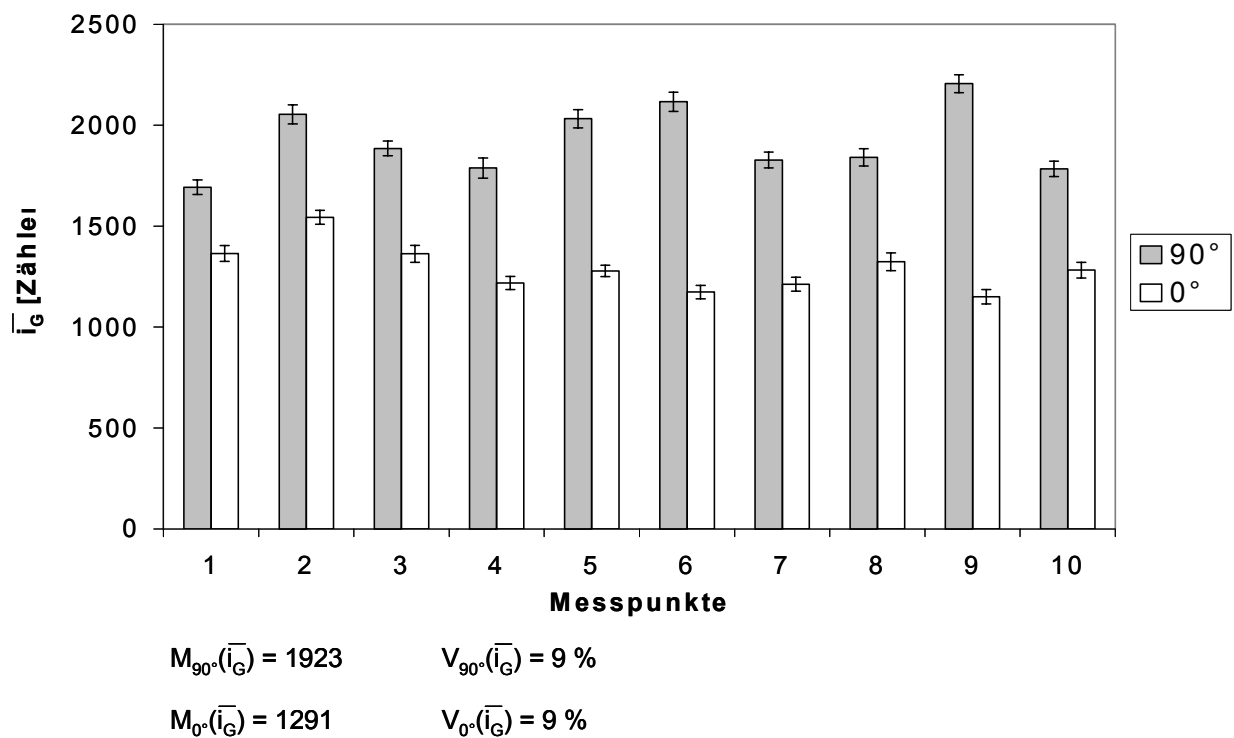


Abbildung 5-20: Intensität in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen, belegten Stahloberfläche

Erwartungsgemäß liegt das Intensitätsniveau höher als im unbelegten Fall. Die Variation der Werte über die Messstellen ist reduziert, die jetzt dominierende Fluoreszenz aus der Belegung scheint einer gleichmäßigeren Verteilung zu unterliegen als die Störsignale. Dieser Effekt ist noch deutlicher beim Abklingverhalten zu sehen. Die Variation kann mit 3% als fast vernachlässigbar eingestuft werden, da sie schon innerhalb der Messunsicherheit der Werte liegt. Auch hier ist im Vergleich zur unbelegten Schleifprobe eine deutliche Steigerung des gesamten Abklingniveaus zu sehen.

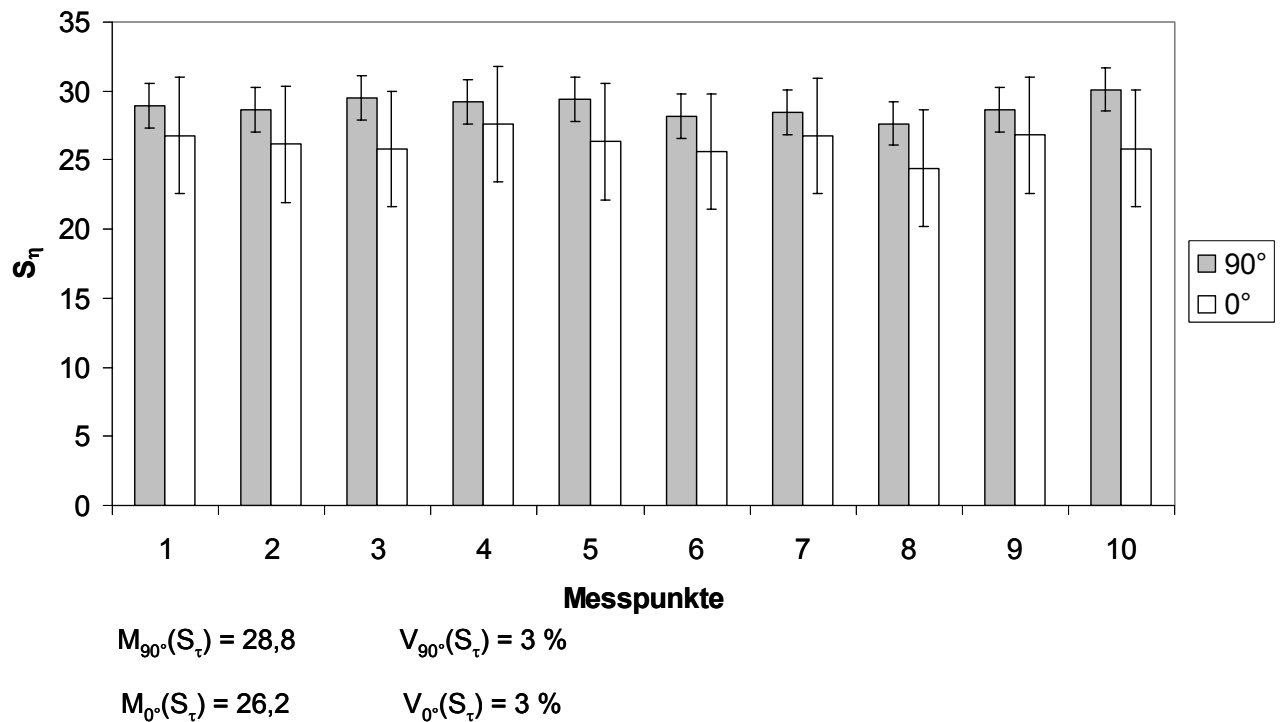


Abbildung 5-21: Abklingcharakteristik in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen, belegten Stahloberfläche

Die oben dargestellten Ergebnisse ermöglichen in erster Linie eine Abschätzung der Intensitäts- und Abklingwerte unter Berücksichtigung bestimmter Detektionswinkel und -abstände und in Abhängigkeit von Oberflächenstrukturen. Trotz der zuvor erwähnten hohen Fehleranfälligkeit der Auftragsmethodik für eine Belegung hinsichtlich der tatsächlichen Menge weist insbesondere die Entwicklung des Intensitätsniveaus auf einen hohen Signalabstand der mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10 verschmutzten Probe zu einer unbelegten Probe hin. Ebendies wird im folgenden Kapitel eingehender untersucht.

5.7 Nachweisgrenze und Änderung der Messwerte mit der Belegungsmenge

Die größte Unsicherheit bei der Bestimmung der Nachweisgrenze, nämlich die unbekannte, und ungleichmäßige Verteilung des Öls wird durch zwei Ansätze kompensiert. Zum einen wird als Probenoberfläche ein polierter Aluminiumspiegel mit spiegelnder Charakteristik gewählt, so dass das Fließen des Öl/Lösemittelgemischs durch möglichst geringe Rauheiten

behindert wird. Zum Anderen wird eine relativ große Oberfläche gewählt. Der Aluminiumspiegel hat einen Durchmesser von 40,6 mm und einen Flächeninhalt von 1294,6 mm², so dass eine Untersuchung an mehreren Messpunkten nach folgender Strategie möglich wird: Da die Verteilung der Tropfen über die Probenoberfläche ungleichmäßig ist, erfasst eine Bedeckung der Probenoberfläche mit mehreren aneinander gereihten Messstellen die lokale Verteilung des Ölfilms. Eine anschließende Mittelung der Werte der verschiedenen Messpunkte ergibt ein dieser Belegungsmenge im statistischen Mittel zuzuordnendes Ergebnis.

Die Untersuchungen werden unter dem optimalen Winkel von $\alpha = 50^\circ$ und mit einem Abstand von $h = 15$ mm durchgeführt. Wie oben berechnet, weist in dieser Konfiguration ein Messfleck eine Fläche von 70 mm² pro Messstelle, eine Aufteilung der gesamten Fläche der Aluminiumprobe in 12 Messstellen deckt also ca. 65% der Probenoberfläche ab. Das reproduzierbare Anfahren der Messpunkte, deren Verteilung schematisch in **Abbildung 5-22** gezeigt ist, wird durch einen verstellbaren X-Y-Positioniertisch realisiert. In jedem Messpunkt wird durch Aufnahme der $i_G(t_v)$ – Kurve die mittlere Intensität $\overline{i_G}$ und die Abklingcharakteristik S_τ ermittelt.

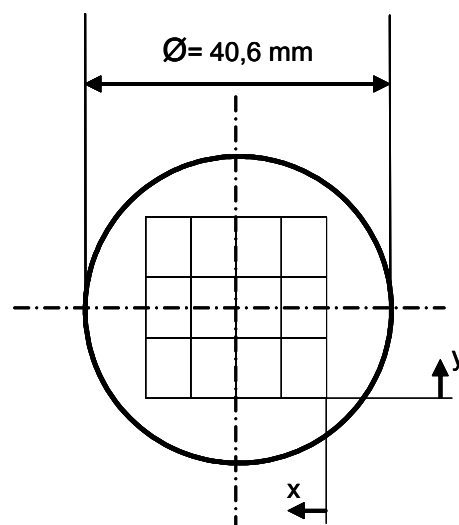


Abbildung 5-22: Lage der Messpunkte auf dem Aluminiumspiegel

Hinsichtlich des Ölauftrags ergibt sich bei Fischer [Fisc05] für den beschriebenen Aluminiumspiegel eine Auftragsmenge von 100 µl Öl-/Lösungsmittelgemisch. Die dort festgestellte Tatsache, dass das zum Auftragen des Öls verwendete Lösungsmittel Isopropylalkohol rückstandsfrei verdampft, gilt streng genommen nur im Rahmen der Nachweisgrenze der Infrarotspektroskopie. Neben der Untersuchung des gereinigten Aluminiumspiegels als „saubere“

Referenzprobe mit der theoretischen Belegungsmenge $0,0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ werden daher die Messwerte des Aluminiumspiegels auch nach dem Auftrag von 100 μl Isopropylalkohol (Reinheitsgrad: 99,98%) ohne Ölbeimischung aufgezeichnet. Die Auswahl der weiterhin untersuchten Auftragsmengen zwischen $0,0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ und $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ werden vor allem mit Hinblick auf die Unsicherheit bei deren Erzeugung und Auftragung getroffen. Basierend auf den dazu von [Fisc05] durchgeführten Berechnungen werden die in **Tabelle 5** aufgelisteten Belegungsmengen weiter untersucht.

Tabelle 5: Untersuchte Belegungsmengen nebst maximaler Abweichung

Belegungsmenge [g/m^2]	0,025	0,05	0,075	0,1
max. Abweichung [%]	32	28	25	23

Aufgrund des relativ großen Fehlers beim Erzeugen definiert belegter Proben ist eine feinere Einteilung des Belegungsbereichs nicht sinnvoll.

Jede zur Messung benötigte Probe (Ölbelegungen, gereinigter Aluminiumspiegel, Aluminiumspiegel mit verdampftem Isopropylalkohol) wird 3mal unabhängig voneinander erzeugt. Eventuelle Ungleichmäßigkeiten beim Reinigen und Pipettieren sollen dadurch ausgeglichen werden, die zufälligen Fehler sollen minimiert werden. Jede Probe wird nach einer Verdunstungszeit von mindestens 5 min [Fisc05] „gescannt“, das endgültige Ergebnis besteht folglich aus der Messung von 36 unterschiedlichen Belegungspunkten. Bei der Darstellung der Ergebnisse ist nicht wie bisher üblich die Messunsicherheit jedes einzelnen Wertes angegeben, sondern die Standardabweichung über alle 36 Messwerte einer Belegungsmenge, um den fehlerbehafteten Belegungsauftrag in eine Bewertung mit einfließen zu lassen. Die Messunsicherheit der Einzelwerte ist für alle Einzelmessungen kleiner 5%.

Die in dieser Messreihe ermittelten Intensitätswerte zur Abschätzung der Nachweisgrenze sind in **Abbildung 5-23** zu sehen.

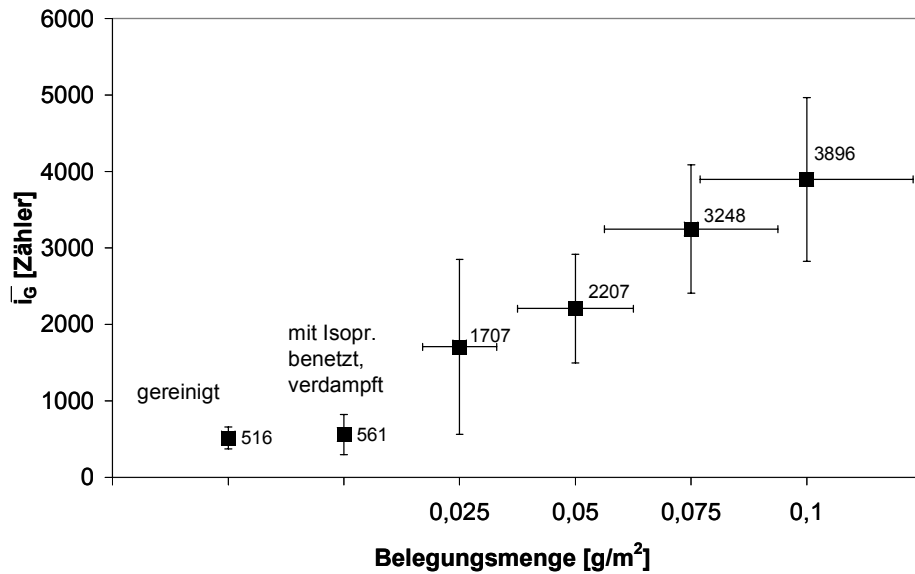


Abbildung 5-23: Intensitätsmessung an verschiedenen Belegungsmengen

Zunächst ist aufschlussreich, dass ein geringer Intensitätsunterschied zwischen der gereinigten und der mit Isopropylalkohol benetzten Probe messbar ist. Bei Anwendung der Fluoreszenz-Messung mit UV-Anregung verdunstet dieses Lösungsmittel also nicht rückstandsfrei, geringste fluoreszierende Verunreinigungen bleiben zurück. Auch wenn die konkrete Steigerungsrate gering ist, muss dieser Effekt als weiterer Unsicherheitsfaktor der Auftragemethodik hingenommen werden. Dass die messstellenabhängigen Schwankungen durch diese Unsicherheiten sehr hoch sind, belegen die hohe Variation der Messwerte über alle Messstellen. Die Entwicklung der Intensitätsmittelwerte mit steigender Belegungsmenge kann als nahezu linear bezeichnet werden. Die Aussage, dass die „Intensität proportional zu der Menge an vorhandener, aktiver Substanz“ [RaGr54] ist, ist hiermit auch für eine mit einem Fertigungshilfsstoff belegte Oberfläche bewiesen. Die in **Kapitel 3.2.2** beschriebenen intermolekularen Konkurrenzprozesse, wie etwa die Reabsorption, verursachen bei diesem Fertigungshilfsstoff und bei diesen Belegungsmengen keine Abweichung von der Proportionalität. Der Mittelwert aller 36 Fehler der einzelnen Messungen beträgt bei der Belegungsmenge $0,025 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ 47 Zähler, was einer Messunsicherheit von ca. 3% entspricht. Die Unsicherheit im Falle der mit Isopropylalkohol beaufschlagten Probe beträgt 4%. Unter Beachtung der Mittelwerte 561 und 1707 wird deutlich, dass die untere Nachweisgrenze für diese Konstellation an Fertigungshilfsmittel und Oberfläche noch nicht erreicht ist.

Abbildung 5-24 zeigt die belegungsabhängige Entwicklung der Abklingcharakteristika.

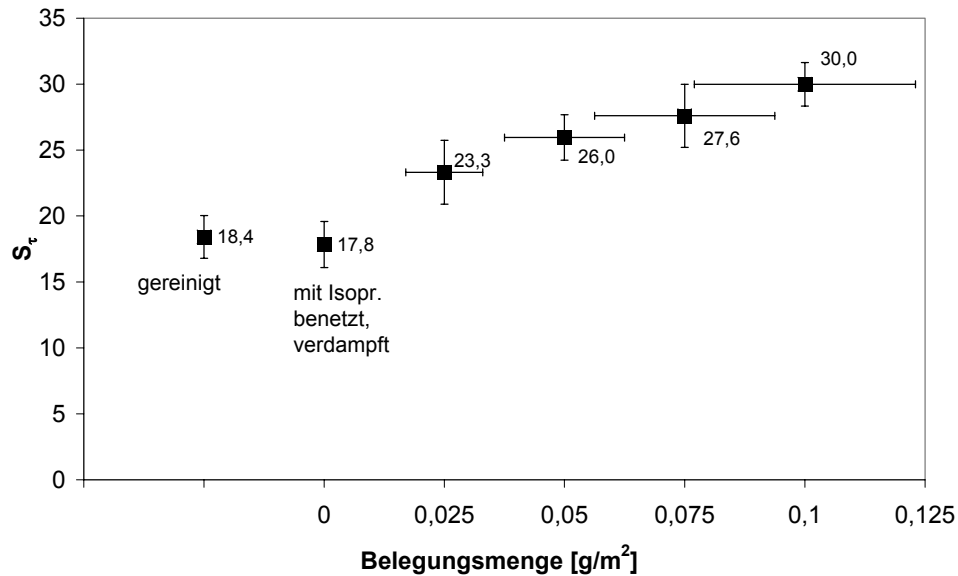


Abbildung 5-24: Abklingverhalten bei verschiedenen Belegungsmengen

Die Unterschiede zwischen den gereinigten und den vorher mit Isopropylalkohol benetzten Proben sind auch hier zu vernachlässigen, obwohl das Zeitverhalten des Signals hier kürzer wird. Die Änderung über die wachsende Belegungsmenge zeigt analog zu der Intensität ein lineares Verhalten.

5.8 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Die sich aus den physikalischen und chemischen Grundlagen und den in der Literatur beschriebenen bisherigen Einsatzmethoden ergebenden Potentiale der laserinduzierten, zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung sind in den vorangegangenen Kapiteln experimentell validiert worden. Die zu Anfang durchgeführte Aufzeichnung der jeweiligen Fluoreszenzspektren einer repräsentativen Auswahl an Fertigungshilfsmedien bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm zeigt die Detektierbarkeit der verwendeten Substanzen bei dieser Wellenlänge, so dass eine grundsätzliche Einsatzmöglichkeit des Messprinzips bestätigt werden kann. Die tatsächliche Ausprägung der Emissionsbanden ist spezifisch für jede Substanz, aber innerhalb bestimmter Klassen (z.B. mineralölbasierter Fertigungshilfsstoffe) wiederum so ähnlich, dass eine spektrale Unterscheidung kaum möglich ist. Hinsichtlich der emittierten Gesamtintensität ist festzustellen, dass diese bei gleicher Menge und gleicher Anregungsintensität ebenfalls substanzspezifisch ist, auch die Lebensdauer des Fluoreszenzlichtes ist substanzabhängig.

Ohne Kenntnis der Emissionseigenschaften eines Fertigungshilfsstoffes kann also aus der Messung der Intensität oder des Abklingverhaltens nicht auf eine Belegungsmenge geschlossen werden.

Weiterhin unterliegt die Fluoreszenz bei lang andauernder Bestrahlung einem leichten Ausbleichen, was aber im Sinne einer produktionstauglichen Messstrategie mit geringen Messzeiten als unkritisch bewertet werden kann. Die Messunsicherheit eines aufgezeichneten Intensitätswertes hängt beim angewendeten Photonenzählverfahren von der Absolutzahl der Photonen ab, eine Abschätzung des Messfehlers kann auf Basis der Poisson-Verteilung durchgeführt werden. Wenn zum Erreichen einer notwendigen Mindestintensität dafür eine Verlängerung der Messzeit notwendig ist, sind die Ergebnisse nach einer entsprechenden proportionalen Rückrechnung auf eine Referenzmesszeit weiterhin vergleichbar, ebenso kann eine Subtraktion eines konstanten Hintergrundlichtes vorgenommen werden, solange die Absolutintensität dieses Untergrundlichtes nicht zu groß wird. Wenn bei einer Messung diese Faktoren beachtet werden, kann den gemessenen Intensitätswerten eine geringe Messunsicherheit und eine hohe Stabilität attestiert werden.

Die Aufnahme der photometrischen Charakteristik von unbelegten Oberflächen zeigt zunächst, dass durch die Streuung des anregenden Laserlichtes an der Mikrogeometrie der Oberfläche und die damit verbundene Detektion von Störfluoreszenz aus den Glasfiltern und von geringen Anteilen des originären Laserlichtes ein nicht unerhebliches Messrauschen entsteht, dessen Absolutbetrag stark von der Oberflächenstruktur und der Orientierung des Prüfkopfes zur untersuchten Oberfläche abhängt. Je diffuser die Oberfläche streut, desto größer das Messrauschen; ungünstig sind sehr steile oder flache Detektionswinkel. Die geringste Störbeeinflussung durch gestreutes Laserlicht tritt bei einem Detektionswinkel im Bereich von $\alpha \approx 50^\circ$ zur Oberfläche auftritt. Die Werte der Abklingcharakteristiken erweisen sich ebenfalls als abhängig von der Oberflächenstruktur und der Orientierung des Prüfkopfes zur Oberfläche. Der Einfluss der Oberflächenstruktur auf das Messrauschen macht sich vor allem bei der Untersuchung von Oberflächenprofilen mit einer fertigungsbedingten Profilverzugsrichtung bemerkbar. Sowohl die Intensität als auch die Fluoreszenzlebensdauer hängen bei einer gereinigten Schleifprobe von der Messrichtung im Verhältnis zum Oberflächenprofil ab.

Die gleichen Messreihen auf den mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Ziehöl belegten Oberflächen lassen im Allgemeinen eine Erhöhung des Intensitätsniveaus und eine Verlängerung des Abklingverhaltens

erkennen, wobei die Intensität eine stärkere prozentuale Steigerung erfährt. Die aufgezeichneten Messwerte zeigen sich – wie auch bei den unbelegten Proben – sensibel hinsichtlich der Oberflächenstruktur und des Detektionswinkels und -abstandes. Die Fluoreszenz aus der Belegung überlagert jetzt aufgrund ihrer höheren Intensität die durch Laserrückstreuung induzierte Störfluoreszenz. Liegen Einstellparametern vor, bei denen diese gering ist, kann annähernd von einer Lambertcharakteristik, also von einer Winkelunabhängigkeit, ausgegangen werden. Bei flachen Winkeln hat jedoch die Messfleckvergrößerung wiederum steigenden Einfluss. Durch die fluoreszierende Belegung verändern sich die Werte weiterhin stärker mit dem Abstand. Unterschiedliche Detektionsrichtungen bei Oberflächen mit optischen Vorzugsrichtungen verändern auch bei belegten Proben die Ergebnisse; jedoch ist eine verringerte Variation der Messwerte über mehrere Messstellen einer Probe festzustellen.

Zusammenfassend gilt, dass analog zum Wissen über das Emissionsverhalten der untersuchten Belegung, auch die Kenntnis über die Mikrogeometrie und damit über das Reflexionsverhalten der zu untersuchenden Oberflächen und die aktuelle Orientierung des Prüfkopfes unabdingbar sind, um aus Intensitäts- bzw. Abklingwerten auf eine bestimmte Belegungsmenge schließen zu können. Im Idealfall gehorcht eine fluoreszierende Belegung den Gesetzen eines Lambertstrahlers, die Einflüsse durch die darunter liegende Oberfläche und die Störquellen der verwendeten Messanordnung, also die Veränderung der Messfleckgröße und die induzierte Störfluoreszenz sind zu groß, als dass sie vernachlässigt werden könnten.

Die Untersuchungen zur Nachweisgrenze zeigen eine hohe Sensitivität der Fluoreszenzmessung gegenüber Änderungen der Belegungsmenge auf Oberflächen. Die nicht zu vermeidende hohe Ungleichmäßigkeit des Ölauftrages wird durch eine starke Variation der Messwerte über eine Vielzahl an Messstellen direkt abgebildet. Die Betrachtung der entsprechenden Mittelwerte beweist, dass selbst eine Belegungsmenge von $0,025 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ von einer organikfreien Oberfläche getrennt werden kann. Dies gilt sowohl für die Intensitäts- als auch für die Abklingwerte, wobei sowohl die Variation der Abklingwerte über die Messstellen als auch deren Steigung mit wachsender Belegungsmenge verhältnismäßig zur Intensität deutlich geringer ist.

6 Synthese eines Einsatzkonzeptes

Die Entwicklung eines zur Infrarotspektroskopie komplementären Messkonzeptes, das auf der laserinduzierten Fluoreszenzmessung basiert und zur umfassenden Beschreibung des Oberflächenzustandes dient, kann nun auf Basis der bis hierhin erarbeiteten Erkenntnisse erfolgen. Einleitend soll noch einmal erwähnt werden, dass unter dem Begriff des Oberflächenzustandes aus der Sicht der hier behandelten Thematik die Menge und die Verteilung von Fertigungshilfsmedien inklusive ihrer qualifizierenden Beschreibung verstanden wird. Zu großen Teilen kann diese Größe schon durch die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie beschrieben werden, neben der Strukturaufklärung und Identifizierung gelingt auch eine Mengenbestimmung. Ebendort zeigt sich aber die ungenügende Empfindlichkeit für geringste Belegungen als ein wesentlicher Nachteil der Infrarotspektroskopie und diese Lücke muss durch die Informationen, die aus einer Fluoreszenzmessung an der Oberfläche gewonnen werden, geschlossen werden. Die Kernaufgabe eines Einsatzkonzeptes für die Fluoreszenzanalyse ist also die lateral aufgelöste Quantifizierung von organischen Belegungen unter den Randbedingungen einer nicht laborgebundenen Messung. Die folgenden Betrachtungen sollen dazu nun ein umfassendes Konzept hinsichtlich der Vorarbeiten, der zu verwendenden Messtechnik, der Datenaufnahme, Datenverarbeitung und Interpretation vorstellen.

6.1 Messtechnik

Die Entscheidung, welche Eigenschaft der Fluoreszenzstrahlung als Messgröße herangezogen wird, muss aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Eigenschaften im Hinblick auf die zu bewältigende Aufgabe getroffen werden. Laut den Anforderungen ist ein seriennaher Einsatz oft der zielführendere für eine Prozessanalyse. Ist keine hochauflösende Quantifizierung gefordert – müssen z.B. nur die Zustände „sauber“ und „verschmutzt“ oder „belegt“ und „unbelegt“ voneinander getrennt werden, ist die Aufzeichnung des Zeitverhaltens wegen dessen etwas höheren Stabilität gegen Störeinflüsse vorzuziehen. Eine sensible Quantifizierung, etwa im Rahmen einer Stichprobenprüfung in einem betriebsinternen Qualitätslabor, gelingt besser durch Messung der Intensität.

Unabhängig davon, ob dann der Intensitätswert $\overline{i_G}$ oder die Abklingcharakteristik S_τ zur Beschreibung des Oberflächenzustandes herangezogen wird, beide Modi basieren auf der Messung von Intensitäten. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich das schon in einer Vielzahl von Anwendungen etablierte „zeitintegrierte Photonenzählen“, also die Registrierung einzelner Photonenereignisse mit Hilfe eines Fotomultipliers und einer Diskriminatorschwelle, auch für Intensitätsmessungen auf Oberflächen bewährt. Neben der hohen Empfindlichkeit auch für geringe Intensitäten kann eine geringe Messunsicherheit der Werte erreicht werden. Auch der etablierte Einsatz eines UV-Lasers zur Anregung ist geeignet. Neben der guten Anregbarkeit der meisten Fertigungshilfsstoffe in diesem Spektralbereich spricht vor allem die unaufwändige Leitfähigkeit dieser Wellenlängen in Quarzfasern eine entscheidende Rolle.

Als kritisch wird allerdings der Einsatz von Glasfiltern zur Unterdrückung des Laserstreulichtes gesehen, da diese je nach Transmissionscharakteristik eine erhebliche Störfluoreszenz erzeugen können, eine Verwendung weiterer Interferenzfilter wäre zu prüfen.

6.2 Vorgehensweise und Datenauswertung

Beim Einsatz der Fluoreszenzanalyse zur Detektion von Verschmutzungen oder Belegungen durch organische Fertigungshilfsstoffe auf Oberflächen müssen eine Vielzahl an Einflussfaktoren beachtet werden, um reproduzierbare und vergleichbare Aussagen treffen zu können.

Grundlegend ist eine vorhergehende Klärung der exakten Aufgabe der Fluoreszenzmessung für ein bestimmtes Einsatzprojekt. Die Frage, ob es sich um eine „Relative Quantifizierung“ oder um eine „Absolute Quantifizierung“ handelt, ist entscheidend für die durchzuführenden Vorarbeiten. Ist eine Datenausgabe in absoluten Werten etwa in $[\frac{g}{m^2}]$ gefordert, muss das

Messsystem durch Erzeugen definiert belegter Referenzproben kalibriert werden. Diese Referenzproben lassen sich grundsätzlich durch den von Fischer [Fisc05] entwickelten und hier angewendeten Auftrag mittels Lösemittel realisieren. Zu beachten sind dabei jedoch Einflüsse wie die gegenseitige Löslichkeit, das rückstandsfreie Verdampfen und die unvermeidbaren Fehler der Methode durch die Unsicherheiten beim Erzeugen der Fertigungshilfsstoff/Lösemittel-Mischungen und den Auftrag mittels Mikroliter-Pipette. Für eine Prozessbewertung oft ausreichend und einfacher zu realisieren ist ein relativer Vergleich der Messwerte

verschiedener Messpunkte ohne Beachtung der Absolutwerte. Rudimentäre Kalibrierung mit Referenzproben in prozessrelevanten Zuständen wie „genügend gereinigt/belegt“ oder „ungenügend gereinigt/belegt“ können auch hier den Messwerten bestimmte Interpretationen zuordnen. Solch eine „Ampelentscheidung“ ist auch für das Bedienpersonal eines Fertigungsprozesses unaufwändig und schnell zu deuten.

Als weiterführender Schritt nach der Festlegung der eigentlichen Messaufgabe bedarf es einer ausführlichen Betrachtung des relevanten Fertigungsprozesses hinsichtlich der Frage, welche Fertigungshilfsstoffe vorkommen und welche detektiert werden sollen. Vorteilhaft ist dann eine Aufnahme des Emissionsspektrums bei der Anregungswellenlänge von 355 nm. Dementsprechend müssen Bandpassfilter gesetzt oder Markerstoffe eingesetzt werden. Denkbar ist grundsätzlich auch eine Anwendung der Fluoreszenzmessung ohne vorherige Medienuntersuchung und unter Einsatz eines breiten Bandpassfilters im Wellenlängenbereich 400 nm bis 600 nm, so dass die Wahrscheinlichkeit der Messung einer eventuell entstehenden Fluoreszenzmission sehr groß wird. Auch wenn die Aussagekraft der Ergebnisse dann stark eingeschränkt ist, kann dieses Vorgehen z.B. bei der oben beschriebenen „Ampelentscheidung“ zielführend sein.

Unabhängig davon, welche Datenausgabe gewünscht wird, eine Betrachtung der Beschaffenheit und der Struktur der zu vermessenden Oberfläche ist unerlässlich. Sämtliche Referenzproben müssen auf dem gleichen Werkstoff, der nach den gleichen Fertigungsprozessen wie die tatsächlich zu vermessenden Proben bearbeitet wird, aufgetragen werden. Außerdem müssen die Referenzmessungen und die Prozessmessungen bei gleichem Detektionswinkel und bei gleichem Detektionsabstand durchgeführt werden.

Die Entscheidung, ob die Gesamtintensität oder die Lebensdauer der Fluoreszenz gemessen wird, kann ebenfalls nur fallabhängig getroffen werden. Im Allgemeinen erweist sich die Auswertung der Gesamtintensität als die sensiblere Größe, dadurch jedoch auch anfälliger gegen Störeinflüsse. Anzumerken ist, dass das in den Untersuchungen verwendete Akalit CF10 ein vergleichsweise langes Abklingverhalten aufweist.

Mit Rücksicht auf die Anforderung einer Inline-Messung direkt im Fertigungsprozess, wie sie in immerhin 24 von 47 Industrieprojekten das Ziel war (s. **Kapitel 2.2**), ist der wesentliche beschränkende Faktor für eine Datenaufnahme die Messzeit. Ist aufgrund einer geringen Belegungsmenge oder einer nur schwach fluoreszierenden Substanz eine hohe Einzelmesszeit

bei jedem t_v notwendig, ist die Aufnahme einer gesamten $i_G(t_v)$ -Kurve in jedem Fall zu zeitaufwändig. Eine Messung weniger Intensitätswerte bei einigen festgelegten Aktivierungszeiten t_v ist vor allem dadurch effektiv, dass unter Berücksichtigung der minimalen Fensterlänge nach einem Laserimpuls mehrere Zeitfenster geöffnet werden können, wie dies in [ScBu95] und [Bubl96] vorgeschlagen und umgesetzt wird. Dort wird jedoch lediglich das Abklingverhalten zur Messung von Ölkonzentrationen bestimmt, indem zwei Zeitfenster im Abklinggebiet des Fluoreszenzsignals gesetzt werden und der Quotient der beiden dort gemessenen Intensitäten i_1 und i_2 in den Zeitfenstern w_1 und w_2 als Maß für das zeitliche Abklingverhalten interpretiert wird. **Abbildung 6-1** erläutert die für diesen Messmodus verwendete Schaltung der Zeitfenster.

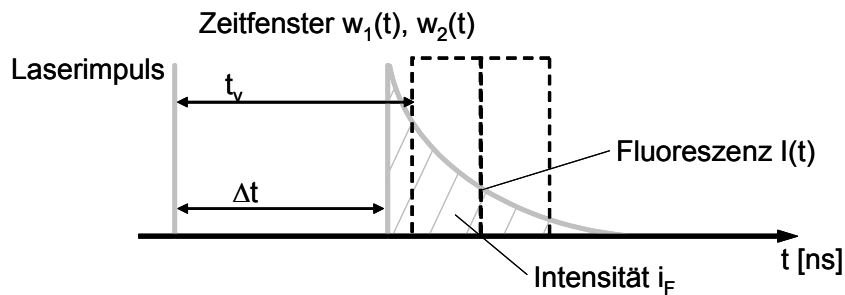


Abbildung 6-1: Prinzip der hintereinander geschalteten Zeitfenster nach [Bub96]

Eine Modellrechnung soll den Messmodus hinsichtlich eines Einsatzes für Oberflächenmessungen validieren. Die Schaltung zweier Zeitfenster im Abklinggebiet des Fluoreszenzsignals heißt, dass die Intensität an zwei verschiedenen $t_v > 80$ ns gemessen wird. Wie schon in **Kapitel 4.2.5** bei den Konzepten zur Datenauswertung erwähnt, lässt sich die $i_G(t_v)$ -Kurve im Bereich $t_v > 80$ ns durch eine doppelte Exponentialfunktion darstellen. Eine Funktion der Form

$$i_{G,MODELL}(t_v) = A \cdot e^{-\left(\frac{t_v}{100 \cdot (1-A)}\right)} + (1-A) \cdot e^{-\left(\frac{t_v}{100 \cdot A}\right)} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

bildet solch eine doppelte Exponentialfunktion nach, mit dem Vorteil, dass lediglich ein einzelner Parameter A die Abklingdauer festlegt und damit eine Modellrechnung gut zu bewältigen ist. Die Abschätzung, in welchen Grenzen A für eine Modellrechnung variiert werden muss, erfolgt anhand zweier realer $i_G(t_v)$ -Kurven aus den Versuchen zur Nachweisgrenze. Je eine typische, normierte Kurve aus der Probenreihe „ $0,0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ “ und „ $0,1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ “ nebst den ent-

sprechend angepassten Modellfunktionen ab einem $t_v = 80$ ns sind in **Abbildung 6-2** zu sehen⁷.

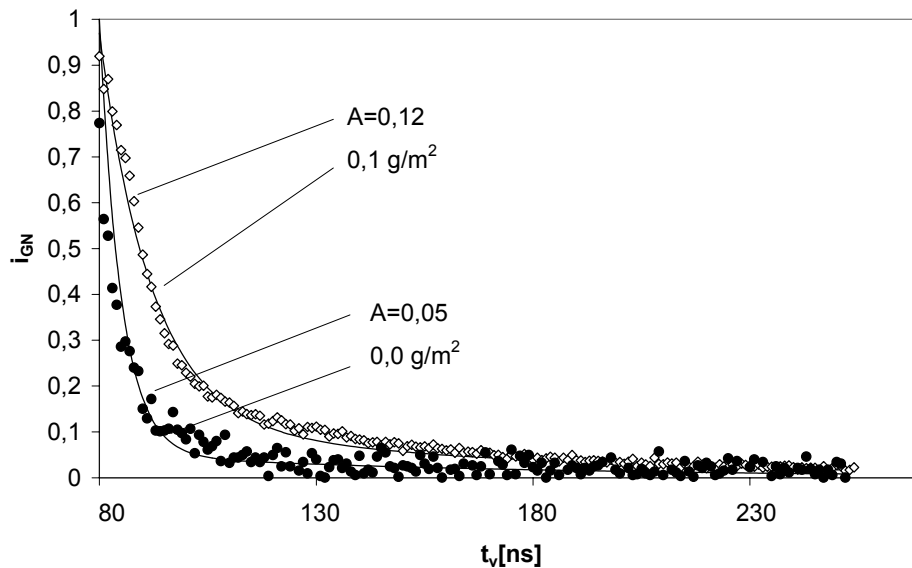


Abbildung 6-2: Parameterbestimmung der Modellfunktion

Für eine Anwendung des Ansatzes aus [Bub96] ist also weiterhin zu prüfen, wie sich der Quotient $Q = \frac{i_2}{i_1}$ verhält, wenn A in den Grenzen $A = 0,05$ bis $A = 0,12$ variiert. Maßgeblich ist dabei die Wahl der zeitlichen Position der Zeitfenster, also der Wahl zweier Aktivierungszeitpunkte $t_{v,1}$ und $t_{v,2}$. Die exemplarischen Ergebnisse der Modellrechnung in **Abbildung 6-3** machen den Nachteil der Methode deutlich. Bei einer ungünstigen Wahl der Zeitfenster ist die resultierende Funktion für Q im betrachteten Wertebereich nicht eindeutig, es liegt ein Maximum vor. Eine weitere Verschiebung des Zeitfensters sorgt zwar dafür, dass Q im Wertebereich nur monoton steigend ist, jedoch verliert die Auswertung aufgrund der geringen Steigung erheblich an Empfindlichkeit.

Insgesamt ist also die Auswertung des Abklingverhaltens nach dieser Methodik als aufwändiger zu beurteilen. Es sollte aber nicht ausgeschlossen werden, dass diese für eine Messaufgabe zielführend sein kann. Nach den Ergebnissen der experimentellen Validierung wäre z.B. ein Einsatz denkbar, in dem lediglich eine „Ampelentscheidung“ über das Vorhandensein

⁷ Es ist nachgewiesen, dass diese Approximation für eine Auswertung der Messdaten (vgl. Kap. 4.2.5) ein zu geringes Bestimmtheitsmaß aufgewiesen hätte. Eine abschätzende Modellrechnung kann durchgeführt werden.

einer Belegung notwendig ist, das Medium ein langes Nachleuchten aufweist und an den höhere Anforderungen an die Robustheit gestellt werden, etwa durch veränderliches Untergrundlicht oder durch ungenaue Positioniermöglichkeiten.

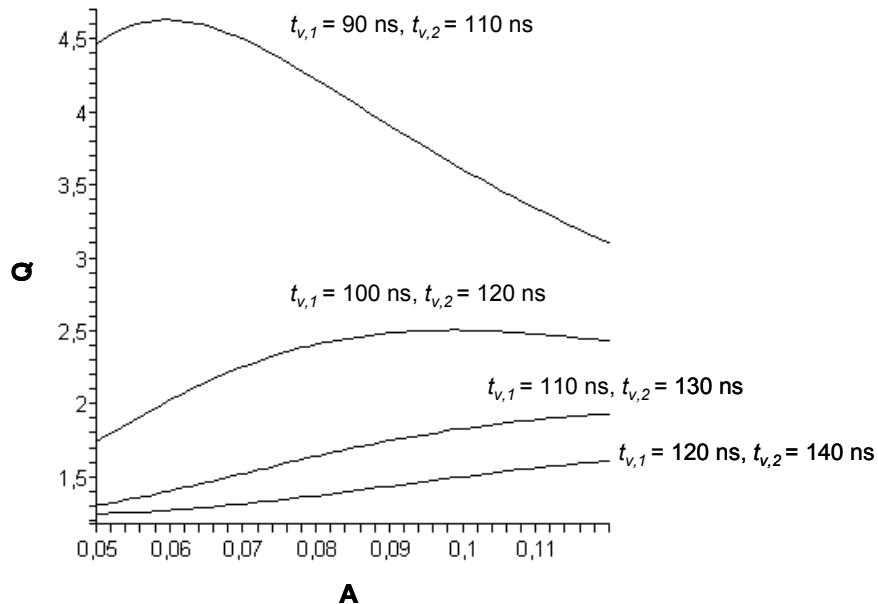


Abbildung 6-3: Exemplarische Ergebnisse der Modellrechnung für Q

Die nachfolgend vorgeschlagene Methode zur Datenaufnahme soll sowohl die Aufnahme der Gesamtintensität als auch eine Aussage über das Zeitverhalten ermöglichen. Sie basiert auf den Erkenntnissen der experimentellen Validierungen, auf dem Vorgehen nach [Bub96] und [ScBu95] und integriert darin eine Messung der Gesamtintensität.

Das in **Abbildung 6-1** gezeigte Konzept sieht eine direkt aufeinander folgende Aktivierung des Fotomultipliers in zwei Zeitfenstern vor. Ein beschränkender Wert ist dabei die in diesem Messkonzept kleinst mögliche Länge der Zeitfenster von 47 ns. Ein im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten Zeitfensterlänge von 329 ns zeitlich verkürztes Zeitfenster würde u.U. nicht die komplette Fluoreszenzkurve $I(t)$ abdecken und außerdem wären die Werte von $\overline{i_G}$ aufgrund der kleineren Detektionswahrscheinlichkeit bei kurzem Zeitfenster verringert, was wiederum der statistischen Forderung nach einer Mindestphotonenzahl und eine erneute Erhöhung der Messzeit nach sich zöge. Daher wird von diesem Ansatz Abstand genommen und die Schaltung von 3 langen Zeitfenstern bei 3 verschiedenen Aktivierungszeiten t_v vorgeschlagen, da die gleiche Photonenzahl in geringerer Messzeit registriert werden kann. Wei-

terhin wird die Wahl der jeweiligen t_v unabhängig von dem Mindestabstand durch die kleinste Zeitfensterlänge – jedoch bedarf diese Wahl einer vorhergehenden Optimierung.

Unter Hinzunahme eines Zeitfensters zur Registrierung des Umgebungslichtes liegen nach einem Messzyklus, der dann aus 4 Einzelmessungen bei verschiedenen Aktivierungszeitpunkten besteht, die entsprechenden Werte vor:

$$\begin{aligned} i_1 &= i(t_{v1}) \\ i_2 &= i(t_{v2}) \\ i_3 &= i(t_{v3}) \\ i_4 &= i(t_{v4}) \end{aligned}$$

Der Aktivierungszeitpunkt t_{v1} sollte so gewählt werden, dass die gesamte Abklingkurve $I_{ges}(t)$ erfasst wird, t_{v2} und t_{v3} müssen an den Wertebereich der jeweiligen Messaufgabe angepasst werden und t_{v4} sollte größer sein als 1000 ns, **Abbildung 6-4** stellt das Schaltungsprinzip dar. Als weitere Größe wird bei jeder Messung die von der Laserwiederholrate und der Messzeit abhängige Gesamtzahl der geschalteten Zeitfenster A_{ZF} ausgegeben, womit die Korrektur auf eine im Grunde beliebige, in dieser Arbeit jedoch auf 7000 festgelegte Fensteranzahl $A_{ZF,Soll}$ durchgeführt wird.

$$i_{nK} = i_n \cdot \frac{A_{ZF}}{A_{ZF,Soll}} \quad n = 1..4 \quad (\text{Gl. 6-2})$$

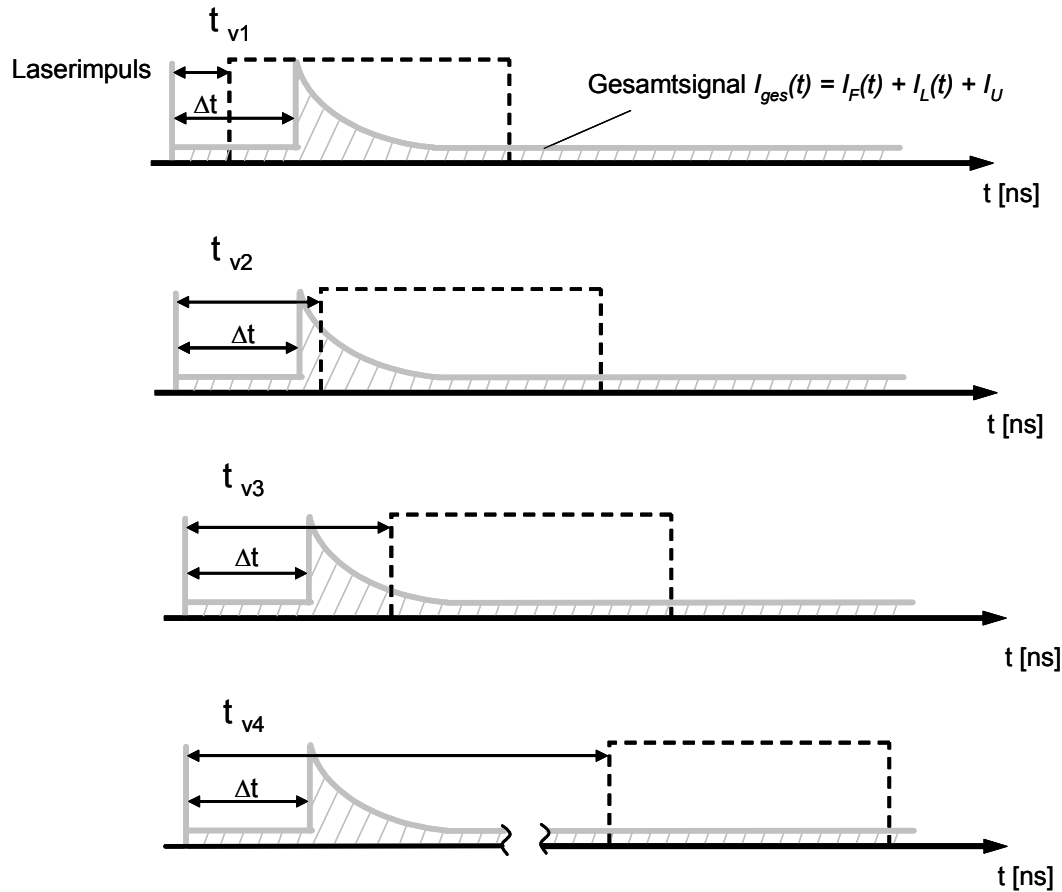


Abbildung 6-4: Prinzip der Zeitfenster bei verschiedenen Aktivierungszeitpunkten

Unter Berücksichtigung der Untersuchungen zur Kompensation des Untergrundlichtes lauten die Berechnungsvorschriften für eine gemessene Gesamtintensität $\overline{i_G}$ und ein durch Quotientenbildung charakterisiertes Abklingverhalten Q :

$$\overline{i_G} = i_{1K} - i_{4K} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

$$Q = \frac{i_{3K} - i_{4K}}{i_{2K} - i_{4K}} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta f(x_1, \dots, x_n) = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \cdot \Delta x_1 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \cdot \Delta x_n \quad (\text{Gl. 6-5})$$

ermöglicht damit die Vorhersage des Gesamtfehlers, die Messfehler der einzelnen $\Delta i_{1..4}$ sind bekannt. Es ergibt sich:

$$\Delta \overline{i_G} = \Delta i_{1K} + \Delta i_{4K} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

$$\Delta Q = \left| \frac{1}{i_{2K} - i_{4K}} \right| \cdot \Delta i_{3K} + \left| \frac{i_{3K} - i_{4K}}{(i_{2K} - i_{4K})^2} \right| \cdot \Delta i_{2K} + \left| \frac{-i_{2K} + i_{3K}}{(-i_{2K} + i_{4K})^2} \right| \cdot \Delta i_{4K} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Das Konzept wird einer Überprüfung mit realen Daten unterzogen. Auf dem in **Kapitel 5.7** verwendeten, belegten Aluminiumspiegel wird bei jeder Belegung ein Messfleck gesucht, der ungefähr den $\overline{i_G}$ - Wert liefert, der als Mittelwert für diese Belegungsmenge laut den Untersuchungen zur Nachweisgrenze vorliegen sollte. Um die Umgebungsbedingungen denen eines industriellen Einsatzes möglichst ähnlich zu gestalten, wird die Abdeckung des Metallgehäuses in zufällig ausgewählte Öffnungszustände gebracht, um schwankendes Untergrundlicht zu simulieren. Basierend auf den Ergebnissen der Modellrechnung werden bei den dann aufgenommenen $i_G(t_v)$ -Kurven zur Bestimmung des Quotienten Q die Intensitäten bei den Zeitpunkten $t_{v2} = 110$ ns, $t_{v3} = 130$ ns und zur Bestimmung von $\overline{i_G}$ der Zeitpunkt $t_{v1} = 60$ ns gewählt. Als Wert des Untergrundlichtes bei $t_{v4} > 1000$ ns wird hier der Wert des in diesem Gerätekonzept geschalteten Zeitfensters zum Aufzeichnen des Untergrundlichtes gewählt. Die Fehler der Intensitätswerte $\Delta i_{1..4}$ ergeben sich bei i_1 aus der Standardabweichung σ_{60ns} , bei i_2 und i_3 wird die Abweichung von einer Sollkurve, die mit einer Anpassungsrechnung nach **Gl.4-3** berechnet wird, ermittelt und Δi_4 ergibt sich aus der Standardabweichung des Untergrundlichtes. **Tabelle 6** zeigt die einzelnen Messwerte, **Abbildung 6-5** und **Abbildung 6-6** stellen die ermittelten Ergebnisse für $\overline{i_G}$ und Q nebst Fehler dar.

Tabelle 6: Messwerte der Konzeptüberprüfung

Belegungsmenge [g/m ²]	i_1	Δi_1	i_2	Δi_2	i_3	Δi_3	i_4	Δi_4	$\overline{i_G}$	$\Delta \overline{i_G}$	Q	ΔQ
0	672	19	137	6	112	5	110	8	562	27	0,074	0,4760
0,025	1936	52	399	7	348	21	274	16	1662	68	0,592	0,2534
0,05	2336	45	407	20	295	14	111	11	2225	56	0,622	0,1034
0,075	3193	55	474	17	302	23	9	3	3184	58	0,630	0,0749
0,1	3867	49	632	12	452	43	110	10	3757	59	0,655	0,1040

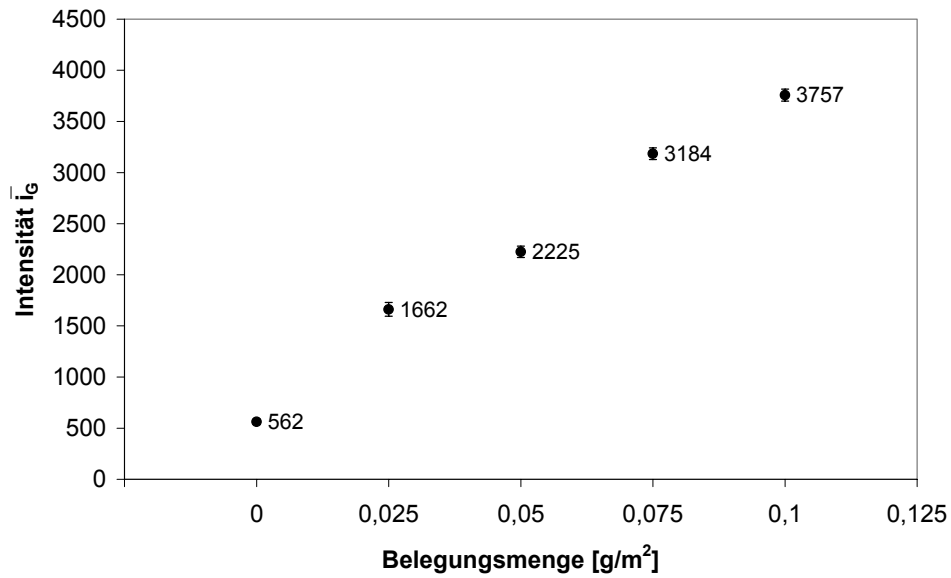


Abbildung 6-5: Intensitätswerte der Konzeptüberprüfung

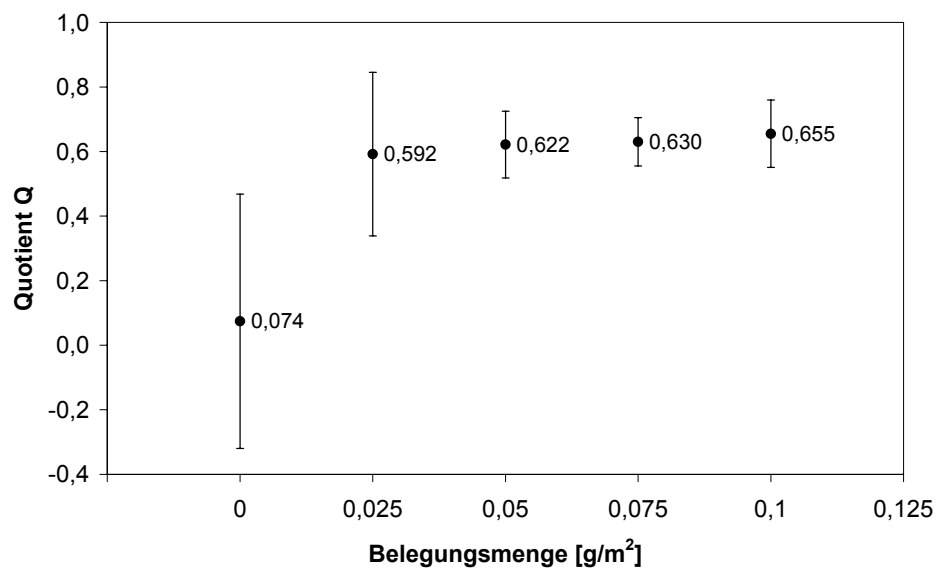


Abbildung 6-6: Q-Werte der Konzeptüberprüfung

Die Intensitätswerte⁸ zeigen das erwartete lineare Verhalten und die sehr hohe Empfindlichkeit des Messprinzips gegenüber Mengenänderungen von Belegungen, auch das Untergrund-

⁸ Es sei darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu Abbildung 5-23 nicht die Variation der Messwerte über eine Gesamtfläche, sondern die Fehler der Einzelmessung als Fehlerbalken angegeben sind

licht wird wirkungsvoll kompensiert. Die Entwicklung des Quotienten Q (s. **Abbildung 6-6**) bestätigen jedoch die Nachteile dieser Auswertemethodik. Eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen den Zuständen „sauber“ und „belegt“ ist zwar möglich, zwischen den einzelnen Belegungsmengen ist die Steigerung des Q -Wertes, wie von der Modellrechnung vorhergesagt und insbesondere bei Betrachtung des Messfehlers, zu gering, als dass eine Trennung der Belegungsmengen durchgeführt werden könnte.

Auch verschiedene Anpassungen der Rechenvorschriften für Q , wie etwa die Potenzierung des Zählers zur Verstärkung „später Photonen“ oder eine andere Wahl der Verzögerungswerte t_{v2} und t_{v3} bestätigen, dass eine abklingzeitbasierte Trennung der Belegungsmengen lediglich durch die Messung von zwei Intensitätswerten im Abklinggebiet hier nicht möglich ist.

Mit dem vorgeschlagenen Konzept zur Datenauswertung können Gesamtintensitätswerte fluoreszierender Belegungen in geringer Messzeit aufgenommen werden. Die tatsächlich notwendige Messzeit ist vom Niveau der Intensitätswerte und damit vom zu untersuchenden Medium abhängig. Die Abbildung der Abklingcharakteristik gelingt nur insofern, als das durch die Registrierung „später Photonen“ bei hohen Verzögerungszeiten t_v eine grundsätzliche Entscheidung über das Vorhandensein eines fluoreszierenden Mediums entschieden werden kann.

6.3 Fazit und weiterführende Ansätze

Beim Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenzmessung zur Detektion organischer Rückstände auf Oberflächen unter produktionstechnischen Bedingungen stehen sich zwei Aspekte gegenüber. Auf der einen Seite kann dem Messprinzip eine hohe Sensitivität hinsichtlich Quantifizierungen bescheinigt werden, diese zieht jedoch einen starken Einfluss verschiedenster Randbedingungen nach sich, ohne deren Beachtung eine sinnvolle Dateninterpretation nicht möglich ist. Dem stehen eine Vielzahl unterschiedlichster Messaufgaben, verwendeter Fertigungshilfsstoffe, Oberflächenstrukturen und Bauteilgeometrien entgegen; die Erfahrungen aus den Industrieprojekten, die als Datenbasis für die Ableitung der Anforderungen in **Kapitel 2** dienen, sind Beweis dafür. Das Messprinzip kann zunächst einmal nicht als anwendungsunabhängig beschrieben werden, es müssen aufgabenspezifische Überlegungen und Vorarbei-

ten getätigt werden. Auch wenn sich die hier vorgestellte und eingesetzte Gerätetechnik als gut einsetzbar und praktikabel erwiesen hat, eine Interpretation des Intensitätswertes $\bar{i}_G$ oder des Abklingwertes Q setzt Kenntnisse über das Fluoreszenzverhalten der zu detektierenden Substanz, das Streuverhalten der untersuchten Oberfläche, die Orientierung des Prüfkopfes zur Oberfläche – abgebildet durch den Winkel α und den Abstand h – und der Detektionsrichtung β in Verhältnis zu eventuellen optischen Vorzugsrichtungen voraus. Obwohl das konkrete Vorgehen sehr aufgabenspezifisch festgelegt werden muss, empfiehlt **Abbildung 6-7** eine Strategie zum grundsätzlichen Vorgehen, wenn die in dieser Arbeit vorgestellten Messsystemmodule verwendet werden.

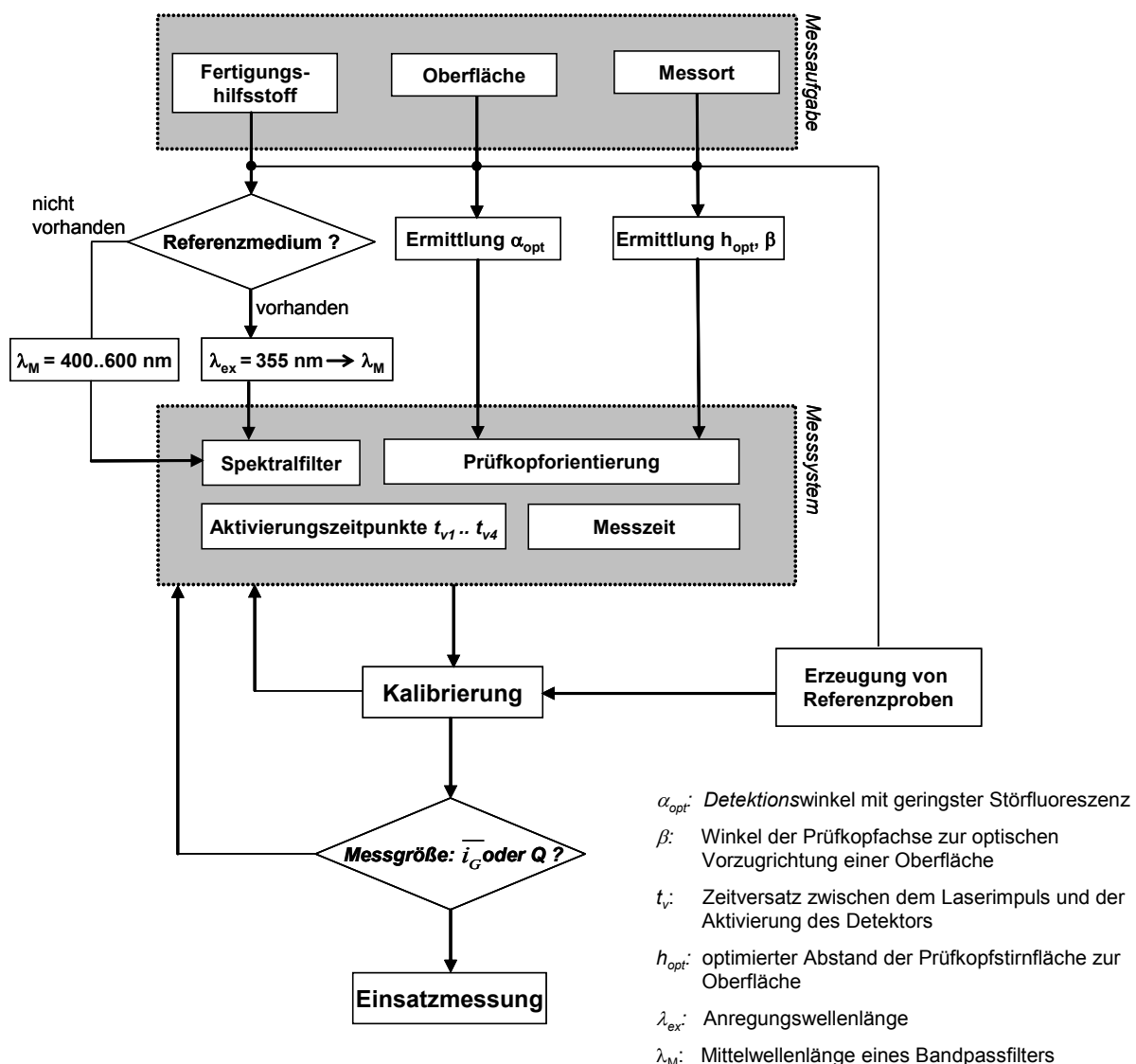


Abbildung 6-7: Empfehlung zum grundsätzlichen Vorgehen beim Einsatz der Fluoreszenzmessung auf Oberflächen

Es wird deutlich, dass der Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenzmessung mit maximaler Leistungsfähigkeit verschiedene Vorarbeiten notwendig macht: Zuerst muss der zu untersuchende Fertigungshilfsstoff in einem spektral auflösenden Spektrometer untersucht werden, der Detektionswinkel mit dem niedrigsten Störsignal muss ermittelt werden, Referenzproben müssen erzeugt werden und Kalibrierungen müssen stattfinden.

Der Ansatz, dass das System auf bestimmte Kombinationen von Oberflächen, Fertigungshilfsstoffen und Prüfkopforientierungen kalibriert und „trainiert“ werden muss, führt zu einer Datenverarbeitung durch künstliche neuronale Netze (KNN). Dieser aus den Forschungen zur künstlichen Intelligenz stammende Ansatz hat heute ein breites Einsatzfeld in fast allen Bereichen der Naturwissenschaft und Technik [SchHG90]. Auch in spektroskopischen Analysen werden künstliche neuronale Netze zur Verarbeitung komplexer Datensätze herangezogen [RDFG02],[BaPK95],[HDPJ01], so dass eine Anwendung zur Analyse des Oberflächenzustandes grundsätzlich möglich erscheint. Eine vollständige Darstellung der Grundlagen, Funktionsweisen und Anwendungen der künstlichen neuronalen Netze geht weit über den Umfang dieser Arbeit hinaus, einen guten Überblick gibt neben [SchHG90] auch [RuNo03]. Die Basis einer Weiterentwicklung der Fluoreszenzmessung auf Oberflächen im industriellen Einsatz kann aber die grundlegende Eigenschaft der Netzwerke sein, aufgrund bestimmter Kombinationen von Eingangsdaten und der Vorgabe gewünschter Ausgangsinformationen die dazu notwendige Datenverknüpfung selbstständig zu erarbeiten.

Die Literatur spricht explizit von einer „Trainingsphase“. Die schon erwähnte Kalibrierung des Systems mittels definierter Proben könnte so erweitert werden, dass sämtliche in einem fertigungsprozessüberwachenden Einsatz vorkommenden Kombinationen aus Fertigungshilfsstoffen, Oberflächeneigenschaften, Detektionspositionen und Belegungszustände unter Angabe des gewünschten Ausgabewertes der als Netzwerk geschalteten Auswerteelektronik als Referenzproben vorgegeben werden. Im späteren automatisierten Einsatz könnte nach Abfrage der Randbedingungssituation und den gemessenen Intensitäts- und Abklingwerten die gewünschte Information über die Belegungsmenge erzeugt werden. Wird die Größe „Belegungsmenge“ auf den Begriff des Oberflächenzustandes ausgeweitet, erscheint eine Erweiterung der netzwerkbasierten Datenverarbeitung auf die Infrarotspektroskopie interessant. Ein umfassendes Analysesystem zur Messung des Oberflächenzustandes könnte zur Verfügung stehen, wenn nicht nur die Datenauswertung, sondern auch die gerätetechnische Umsetzung beider Messprinzipien integriert würde.

7 Zusammenfassung

Die qualitäts-, kosten- und auch im Sinne eines Life-Cycle-Managements immer wichtiger werdende umweltorientierte Optimierung von Produktionsprozessen bedarf einer umfassenden Kenntnis aller Einflussgrößen der organisatorischen und technologischen Abwicklung von Fertigungsabläufen sowie über deren wechselseitige Zusammenhänge. Ein technologisches Themenfeld in der Produktion, bei dem eine komplexe Vielfalt an Wechselwirkungen auftritt, das jedoch oft eher als „notwendiges Übel“ denn als wertschöpfender Faktor gesehen wird, ist der Aspekt einer reinheitsgerechten Produktion und dem damit direkt zusammenhängenden Einsatz von Fertigungshilfsstoffen. Die Verwendung von Kühlschmierstoffen etwa in der Zerspanung oder die Beölung von Blechen vor dem Umformen beeinflussen nicht nur direkt und maßgeblich die Qualität dieses einen Zerspan- oder Umformprozesses, sondern wirken sich durch ihren Verbleib auf den Bauteiloberflächen auch auf die nachfolgende Prozessgestaltung aus. Um anschließende Fertigungs- oder Montageoperationen stabil betreiben zu können, müssen meist kosten- und zeitaufwändige Reinigungs- und Waschprozesse in die Fertigungslinie integriert werden. Wird eine Größe „Oberflächenzustand“ definiert und beschreibt diese die Art, die Menge und die laterale Verteilung der Rückstände von Fertigungshilfsstoffen auf Bauteilen, wird deutlich, dass die Messung und Rückführung dieser Größe enormes Potential hat. Zum einen können direkt die Fertigungsprozesse hinsichtlich des Hilfsstoffseinsatzes optimiert werden, zum anderen können Reinigungsprozesse validiert, damit Anlagen ausgelegt und im Endeffekt Qualität und Kosten beeinflusst werden.

Dass eine Analyse von Fertigungsprozessen hinsichtlich des Oberflächenzustandes der Werkstücke ein realer Bedarf der produzierenden Industrie ist, zeigt die Anzahl der am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM in Zusammenarbeit mit dem TÜV Saarland durchgeführten Industrieprojekte. Fast 50 Projektdaten dienen daher im ersten Schritt dieser Arbeit dazu herzuweisen, welche konkreten Aufgaben in Betrieben hinsichtlich der vorliegenden Thematik auftreten, welche Randbedingungen zu beachten sind und was ein Messsystem leisten muss, um im Fertigungsprozess den Oberflächenzustand möglichst prozessnah zu erfassen. Die Aufschlüsselung der Projektdaten kommt zu dem Ergebnis, dass vier wesentliche Aufgaben unterschieden werden können: Chemische Strukturaufklärung und Analyse einer vollständig unbekannten Belegung, Identifizierung und Zuordnung einer Belegung zu im Fertigungsprozess vorkommenden Hilfsstoffen, absolute Quantifizierungen und relative Quantifizierungen. Lässt man die Frage der Verschmutzung durch Metallpartikel außen vor, zeigen die Projekt-

daten, dass ein Großteil der Verschmutzungen oder Belegungen organischer Natur sind. Hinsichtlich des Einsatzortes einer möglichen Messtechnik ist eine Installation direkt im Fertigungsprozess das häufigste Projektziel, hinsichtlich der Dauer kann meist ein temporärer Einsatz die Aufgabe lösen. Als Beispiel sei das Anfahren eines Waschprozesses mit direkter Reinigungskontrolle am Linienende genannt.

Die Anwendung von berührungslosen Messverfahren wäre vorteilhaft, frühere Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM identifizieren daher die Infrarotspektroskopie als eine optische Methode, einen Teil der Größe Oberflächenzustand unter diesen Randbedingungen beschreiben zu können [Schm96], [Behr01]. Die Stärken dieses Messprinzips liegen in der chemischen Strukturaufklärung und der Identifizierung. Bei einer Quantifizierung wird bei Belegungen $< 0,1 \frac{g}{m^2}$ eine Nachweisgrenze für Oberflächenmessungen erreicht, zudem zeigen sich nicht unerhebliche Restriktionen durch die zu untersuchende Oberflächenstruktur [Behr01],[Fisc05]. An diesem Punkt setzt die laserinduzierte Fluoreszenzanalyse an, für die die Fotophysik eine höhere Sensitivität vorhersagt und die außerdem in einer Vielzahl von technischen Anwendungen ebendies beweist. Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, deren Informationsgewinn auf der Auswertung von frequenzabhängiger Absorption beruht und damit auf die Rückkopplung wechselgewirkter Strahlung angewiesen ist, wird bei der Fluoreszenzmessung die in einem zur Anregungswellenlänge rotverschobenen Spektralbereich liegende Emission ausgewertet. Fluoreszenzlicht entsteht durch schrittweises Erreichen des energetischen Grundzustandes eines Moleküls, neben der Intensität der Emission steht daher auch die Dauer des „Nachleuchtens“, das so genannte Abklingverhalten, als weitere diagnostische Größe zur Verfügung. Die weiteren Eigenschaften der Fluoreszenzstrahlung werden dann hinsichtlich ihrer Bedeutung für eine zu entwickelnde Messtechnik analysiert: Besonders in organischen Verbindungen lässt sich mittels gut leitbarem UV-Licht Fluoreszenz induzieren, verschiedene intermolekulare Prozesse können jedoch die emittierte Intensität und das Abklingverhalten beeinflussen. Die photometrischen Eigenschaften einer strahlenden Belegung sollten denen eines idealen Diffusors gehorchen, das Nachleuchten sollte unabhängig von der Raumrichtung sein und die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Intensität bei gleichbleibender Anregungsintensität zu erzeugen sollte mittels der Poisson-Verteilung beschrieben werden können. Für die Ausprägung von Emissionsspektren sagt die Theorie eine hohe Ähnlichkeit für organikbasierte Fertigungshilfsmedien voraus, da ein Großteil dieser Substanzen mineralölbasiert ist.

Die Überprüfung dieses grundlegenden spektralen Verhaltens findet an einer Auswahl von Kühlschmierstoffen, Ziehölen, Industriereinigern und einem Fett statt, die Aufzeichnung der Emissionsspektren bei einer Anregung mit 355 nm Lichtwellenlänge geschieht mit einem Laborspektrometer. Alle untersuchten Substanzen zeigen eine Fluoreszenzaktivität, zwar mit unterschiedlicher, jedoch teilweise so ähnlicher spektraler Charakteristik, dass eine Trennung und damit eine identifizierende Aussage nicht möglich sind. Neben den mineralölbasierten Fertigungshilfsstoffen liefern auch die Reinigungsmedien auswertbare Spektren, alle Spektren liegen in dem Bereich 400 nm bis 600 nm. Bedeutend für eine spätere Quantifizierung ist jedoch die Tatsache, dass die gleichen Mengen unterschiedlicher Substanzen unterschiedliche Intensitätsbeträge emittieren.

Der Messaufbau für alle weiteren Untersuchungen wird aus Komponenten zusammengesetzt, die prädestiniert für einen handlichen, mobilen Messaufbau und damit für einen industriellen Einsatz sind. Ein Mikrochip-Laser liefert das anregende UV-Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm, das mittels Quarzfaser an einen Prüfkopf geleitet wird. Die Rückleitung des Fluoreszenzlichtes an die Detektoreinheit geschieht über eine zweite Quarzfaser, vor dem Eintritt in einen Photomultiplier passiert das Signal einige Filter, die die Gesamtsignalintensität regulieren, eventuell gestreutes Laserlicht unterdrücken und bestimmte Teile des Spektrums herausfiltern. Die eigentliche Intensitäts- und Abklingmessung basiert auf dem so genannten zeitintegrierten Photonenzählen, das in verschiedenen Zeitverzögerungen zum anregenden Laserimpuls gestartet wird. Eine für diese Arbeit entwickelte Datenauswertung gibt dann den Wert $\overline{i_G}$ als Maß für die Gesamtintensität und den Wert S_τ als Maß für die Abklingcharakteristik aus. Zum reproduzierbaren Positionieren des Prüfkopfes in definierten Abständen und Winkeln zur Oberfläche kommt eine eigens gefertigte Positioniereinheit zum Einsatz.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit zur Validierung der hergeleiteten Einsatzmöglichkeiten und Merkmale beginnt mit einer Untersuchung zum Ausbleichen, also zum Nachlassen der Fluoreszenzintensität mit einer lang andauernden Bestrahlung, wobei festzustellen ist, dass die ermittelten Ausbleichraten für eine industrielle Einsatzmessung mit möglichst kurzen Messzeiten zu vernachlässigen ist. Weiterhin kann mit Hilfe der Poisson-Verteilung die Messungenauigkeit berechnet werden, wenn ein bestimmter Intensitätsbetrag erwartet wird. Die dann folgende Versuchsreihe gibt Auskunft darüber, wie Untergrundlicht die Messergebnisse beeinflusst, bzw. wie es zuverlässig kompensiert werden kann. Als Untergrundlicht wird in diesem Zusammenhang die Intensität des Tageslichtes verstanden, die

wegen des gleichen Spektralbereichs die Fluoreszenzstrahlung überlagert. Eine getrennte Messung des Untergrundlichtes bei einer sehr langen Zeitverzögerung, wenn sämtliche Fluoreszenzsignale abgeklungen sind, und die einfache Subtraktion dieses Wertes stellen sich als zuverlässig heraus. Um analog zu den Emissionsspektren der unterschiedlichen Fertigungshilfsmedien zu klären, inwieweit unterschiedlich langes Nachleuchten tatsächlich eine weitere Messgröße darstellt, werden die Abklingcharakteristiken der ausgesuchten Fertigungshilfsstoffe aufgezeichnet, indem ein großes Volumen bestrahlt wird, so dass möglichst wenig Effekte einer darunter liegenden Oberfläche zum Tragen kommen. Die Ergebnisse sind ähnlich denen der Spektrenuntersuchung: Bis auf ein Medium zeigen alle ein im Vergleich zu destilliertem Wasser als Referenzmedium längeres Abklingverhalten, jedoch gestaltet sich dieses betragsmäßig sehr unterschiedlich. Eine substanzunabhängige Quantifizierung durch die einfache Interpretation der Fluoreszenzlebensdauer ist folglich nicht möglich.

Die dann durchgeführten Versuchsreihen zielen auf Merkmale von Oberflächenmessungen ab. Neben der photometrischen Charakteristik einer fluoreszierenden Belegung ist zunächst das optische Verhalten unbelegter Oberflächen von Interesse. Insbesondere muss geklärt werden, wie das zur Anregung verwendete Laserlicht von verschiedenen Oberflächenstrukturen in den Detektor zurückreflektiert wird, da dies ein nicht unerhebliches Störsignal erzeugt. Die Störsignale eines „spiegelnden Standards“ und eines „diffusen Standards“ werden bei Abständen zwischen 10 und 20 mm des Prüfkopfes zur Oberflächen und in Neigungswinkeln von 20° bis 80° des Prüfkopfes aufgezeichnet. Erwartungsgemäß maximiert eine diffus reflektierende Oberfläche das Störsignal, bei der Winkeleinstellung von etwa 50° kann ein Minimum des Störeinflusses ermittelt werden. Reale technische Oberflächen weisen oftmals eine optische Vorzugsrichtung auf, die Untersuchung einer Schleifprobe zeigt die Abhängigkeit des Störsignals auch davon. Bei allen Ergebnissen zeigt sich die Auswertung von S_r als die unempfindlichere Größe, der tendenzielle Verlauf beider Größen ist bis auf das Verhalten bei flachen Einstrahlwinkeln ähnlich.

Die Wiederholung der Versuchsserien auf denselben Probekörpern, die jedoch mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ des Ziehöls Akalit CF10 belegt sind, bringt zum einen eine generelle Erhöhung des Intensitätsniveaus und eine Verlängerung des Abklingverhaltens mit sich, zum anderen ändern sich die Empfindlichkeiten gegenüber Lage- und Orientierungsänderungen des Prüfkopfes, der Einfluss des Abstandes wird stärker, der des Winkels – wie von den Gesetzen eines Lambertstrahler vorhergesagt – geringer.

Die Belegungsmenge mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ des Ziehöls Akalit CF10 ist die von [Fisc05] ermittelte Nachweisgrenze des Infrarotsystems. Die dort validierte Methode zum Aufbringen eines Ölfilms durch die Pipettierung eines Öl/Lösungsmittel-Gemisches wird hier verwendet, um die Belegungsmengen $0,025 \frac{g}{m^2}$, $0,05 \frac{g}{m^2}$, $0,075 \frac{g}{m^2}$ und $0,1 \frac{g}{m^2}$ auf einen Aluminiumspiegel zu geben. Die Ergebnisse des Abscannens der Oberfläche zeigt zum einen die hohe Variation der Messwerte über die Probenoberfläche und damit die Ungleichmäßigkeit der Auftragemethodik, belegen zum anderen aber durch eine Mittelwertbildung den nahezu linearen Anstieg der Intensität mit steigender Belegungsmenge. Das Abklingverhalten steigt ebenso linear an, jedoch mit geringerer Steigung. Auch bei der geringsten Belegung von $0,025 \frac{g}{m^2}$ Ziehöl ist immer noch ein erheblicher Signalabstand bei einem geringen Maximalfehler der Messung festzustellen; die absolute Nachweisgrenze ist also noch nicht erreicht. Für eine weitere Untersuchung wird jedoch die Unsicherheit der Auftragemethodik zu hoch; geringere Belegungsmengen können schlecht erzeugt werden.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit der laserinduzierten, zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung durch zeitintegriertes Photonenzählen und den konkreten Ergebnissen der experimentellen Validierungen wird zum Abschluss der Arbeit ein Konzept vorgestellt, wie dieses Messprinzip im industriellen Umfeld eine sensible Quantifizierung organischer Belegungen durchführen kann. Weitestgehend können die hier verwendeten messtechnischen Komponenten als tauglich bezeichnet werden. Lediglich die Realisierung der Signalfilterung ist aufgrund der Erzeugung von Störfluoreszenz kritisch zu bewerten. Hinsichtlich des generellen Vorgehens gilt grundlegend, dass sowohl das Zeitverhalten als auch die Intensität sehr stark von dem zu untersuchenden Fertigungshilfsstoff und der Struktur der Bauteiloberfläche abhängt; ein Messsystem muss also immer unter Beachtung der jeweiligen Randbedingungen kalibriert werden. Unter der Prämisse eines Inline-Einsatzes einer möglichst kurzen Messzeit, wird die Erweiterung eines von [Bub96] vorgestellten Konzeptes zur Datenaufnahme vorgestellt, das eine Messung der Gesamtintensität und der Abklingcharakteristik durch die Messung von vier Intensitätswerten in unterschiedlichem zeitlichem Abstand zum anregenden Laserimpuls vorsieht. Die Auswertung der Intensität $\overline{i_G}$ gelingt dadurch sehr zuverlässig, die Bestimmung des Zeitverhaltens aus der reduzierten Anzahl der Messwerte ist nur beschränkt aussagefähig. Abschließend wird ein unter Berücksichtigung der eingesetzten Messtechnik, der einstellbaren

Messparameter und der gewonnenen Erkenntnisse über die Einflüsse durch die Messaufgabe, die zu untersuchende Oberfläche und den relevanten Fertigungshilfsstoff eine Vorgehensweise zur Systemeinstellung und -kalibrierung empfohlen.

Insgesamt kann das Messprinzip der laserinduzierten Fluoreszenzmessung als geeignet für eine Quantifizierung geringster organischer Belegungen angesehen werden, es kann zu einer umfassenden Beschreibung des Oberflächenzustandes und damit zu einer umfassenden Prozessoptimierung beitragen. Eine mittelfristige Weiterentwicklung sollte auf eine Reduzierung der spezifischen Abhängigkeit der Messwerte von konkreten Fertigungshilfsstoffen und Oberflächen abzielen. Längerfristig sollte eine Integration der infrarotbasierten Analysen und der fluoreszenzbasierten Analysen umgesetzt werden, sowohl gerätetechnisch als auch hinsichtlich der Datenverarbeitung.

Literaturverzeichnis

- [Alal01] Alaluf, A.: Leiterplatteninspektion durch laserinduzierte Fluoreszenz
in: Leiterplatten, Nr. 11, 2001
- [BaPK95] Babichenko, S.; Poryvkina, L.; Kaitala S.: Multiple-wavelength remote sensing
of Phytoplankton
in: EARSel Advanced Remote Sensing, Nr.3, S.78-83, 1995
- [BCMP83] Burlamacchi, P.; Cecchi, G.; Mazzinghi, P.; Pantani, L.: Performance evaluation
of UV sources for lidar fluorosensing of oil films
in: Applied Optics, Ausgabe 22, Nr.1, 1983
- [Behr01] Behrning, S.: Messungen von Belegungen durch Fertigungshilfsstoffe an metallenen
Werkstücken mittels mIR-Fasersonde
Dissertation am Lehrstuhl für Fertigungstechnik, Saarbrücken, Schriftenreihe
Produktionstechnik, Band 23, 2001
- [BiDy63] Birks, J.B.; Dyson, D.J.: The relations between the fluorescence and absorption
properties of organic molecules
in: Proceedings of the Royal Society A, Nr. 275 S.135-142, 1963
- [Birk72] Birks, J.B.: Photophysics of aromatic molecules
Wiley & Sons Verlag, 1972
- [BKDG95] Bublitz, J.; Knaack A.; Dickenhausen M.; Grätz M.: Fiber Optic Lif-Sensors
for the Trace Analysis of Environmental Pollutants in Water and in the Soil
in: Advances in Remote Sensing, Nr. 3, 1995
- [BlBe99] Bley, H.; Behrning S.: Innovative High-Performance Process for Dry Manufacturing
of Sheet Metal Armatures and their Integrated On-Line Cleanliness Examination
in: Proceedings of the 7th International Conference on Sheet Metal 1999, p.229
- 238, Erlangen-Nuremberg, Germany, 1999

- [BIBB00] Bley, H.; Behrning, S.; Braun, P.: Method for Acquiring Values Describing Surface Cleanliness
in: Proceedings of the 10th International Colloquium for Surfaces. S.230-238, Chemnitz, 2000
- [BIFi05] Bley, H.; Fischer N.: Process Reliability by Using a Contamination Monitoring System
in: Proceedings of the 38th CIRP International Seminar on Manufacturing Systems, Florianopolis, 2005
- [BIOB05] Bley, H.; Oberhausen, M.; Behrning, S.: Cleaning and Coating Control of Technical Surfaces - State of the Art and New Developments
in: Proceedings of the 42nd wfk Detergency Conference, Düsseldorf, 2005
- [BrFG90] Brückner, V.; Feller, K.-H.; Grummt, U.-W.: Applications of time-resolved optical spectroscopy
Elsevier Science Publisher, 1990
- [Bubl96] Bublitz, J.: Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzmessungen zur quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in mineralölbelasteten Wasserproben
Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 1996
- [CCKO91] Camagni, P.; Colombo, A.; Koechler C.; Omenetto, N.: Fluorescence response of mineral oils: spectral yield vs. absorption and decay time
in: Applied Optics, Vol. 30, Nr.1, 1991
- [Coat68] Coates, P.B.: The correction for photon 'pile-up' in measurement of radiative lifetimes
in: Journal of Scientific Instrumentation, Nr. 1, S.878-879, 1968
- [DiBa78] DiBartolo, B.: Luminescence of Inorganic Solids
in: Proceedings of a Course on Luminescence of Inorganic Solids, Erice, Italien, 1977

- [Ever97] Eversheim, W.: Prozeßorientiertes Qualitätscontrolling – Qualität messbar machen
Springer Verlag, 1997
- [Fisc05] Fischer, N.: Messungen geringster organischer Belegungen auf diffus reflektierenden Oberflächen mit einem mIR-faseroptischen Prüfkopf
Dissertation am Lehrstuhl für Fertigungstechnik, Saarbrücken, Schriftenreihe Produktionstechnik, Band 32, 2005
- [Fitz76] Fitzgerald, J.M.: Digital and Analoge Measurements
in: Modern Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1976
- [FWHA04] Freickart, S.; Weingold, M.; Hermenau, U., Abele, E.: Technologie und Umwelt – Widerspruch oder Ergänzung
in: VDI-Z Integrierte Produktion, Nr. 146 Ausgabe 9, 2004
- [GüGr03] Günzler H.; Gremlich, H.-U.: IR-Spektroskopie. Eine Einführung
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [Gros98] Grossmann, A.: Anforderungsprofile bei der Reinigung
in: Schriftenreihe Praxisforum Metallbearbeitung, Band 6, 1998
- [Haas97] Haase, B.: Wie sauber muss eine Oberfläche sein?
in: Journal für Oberflächentechnik, Band 37, S. 46-48, 1997
- [HDPJ01] Henning, K.; de Vries, T.; Paetzold, R.; Jantos, K.: Multi-sensor system for fast analysis in environmental monitoring with application in waste water treatment
in: EARSel Proceedings, Nr.1, S.61-67, Paris, 2001
- [HoWe04] Höppner O.; Wentzien, S.: Gepflegt schmieren hilft Kosten sparen
in: Betrieb und Meister, Nr. 5, S.50, 2004
- [IPAF06] N.N.: Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderungen für den Produktionsprozess
Tagungsband Fraunhofer IPA Workshop, 2006

- [Jabl38] Jabłoński, A.: Über den Mechanismus der Photolumineszenz in Farbstoffphosphoren
in: Zeitschrift der Physik, Band 94, S.38-46, 1938
- [Kelk00] Kelch, A.: Nahfeldoptische Untersuchungen an biologischen Systemen im ultraviolett und sichtbaren Wellenlängenbereich
Dissertation des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg, Hamburg, 2000
- [KHLL66] Klein, J.; Heisel, F.; Lami, H.; Laustriat, G.: Influence of dilution on fluorescence lifetime and intensity of aromatic solvents
in: Proceedings of the International Conference on Luminescence, S.205-211, 1966
- [KlMi89] Klessinger, M.; Michl, J.: Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle
VCH Verlag, 1989
- [Kren91] Krenzel, U.: Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik
Vieweg-Verlag, 1991
- [Krin06] Krines, P.: Festlegung von Sauberkeitsgrenzwerten am Beispiel von ABS-Systemen
in: Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderungen für den Produktionsprozess
Tagungsband Fraunhofer IPA Workshop, 2006
- [KSSL03] Killinger, D.K.; Sivaprakasam, V.; Shannon, R.F.; Luo, C.; Coble, P.G.; Boehme J.R.: Development and initial calibration of a portable laser-induced fluorescence system used for in situ measurements of trace plastics and dissolved organic compounds in seawater and the Gulf of Mexico
in: Applied Optics, Vol.42, Nr.33, 2003
- [KuIt76] Kung, R.T.V.; Itzkan, I.: Absolute oil fluorescence conversion efficiency
in: Applied Optics, Vol.15, Nr. 2, 1976
- [Loto06] Lot-Oriel GmbH & Co. KG: Datenblätter zu Standard-Bandpassfiltern. Stand November 2006

- [MGHS75] Measures, R.M.; Garlick, J.; Houston W.R.; Stephenson D.G.: Laser induced spectral signatures of relevance to environmental sensing
in: Canadian Journal of Remote Sensing, Nr.1(2), S.95-102, 1975
- [Münn06] Münnich, R.: Maschinennahe Qualitätsregelkreise für das Einfahren und Optimieren von NC-Zerspanprozessen
Dissertation am Laboratorium für Werkzeugmaschinen und Betriebslehre, Aachen, Berichte aus der Produktionstechnik, Band 6/2006, 2006
- [Otto87] Otto, A.: Infrarotspektroskopie mit diffus reflektierender Strahlung: in-situ Messungen an schwach absorbierenden Proben.
Fortschrittsberichte Reihe 8, Nr. 146. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987.
- [PoSt00] Porwol, T.; Strohmaier, A.-R.: Fluorescence Lifetime Imaging als neues Kontrastverfahren in der Konfokalen Laser-Raster-Mikroskopie
in: Biospektrum, Band 5/2000, S.412, 2000
- [RaGr54] Radley, J.A.; Grant, J.: Fluorescence Analysis in ultra-violet light
Monographs on applied chemistry, Vol. 7, Capman & Hall, 1954
- [RaSz78] Rayner, D.M.; Szabo A.G.: Time-resolved laser fluorosensors: a laboratory study of their potential in the remote characterization of oil
in: Applied Optics, Vol. 17, Nr.10, S. 1624-1630, 1978
- [RDFG02] Reuter, R.; Dolenko, T.A.; Fadeev, V.V.; Gerdova, I.V.; Dolenko, S.A.: Fluorescence diagnostics of oil pollution in coastal marine waters by use of artificial neural networks
in: Applied optics, Vol. 41, No. 24, 2002
- [Rich86] Richard, D.C.: The measurement of steel sheet surface cleanliness
in: Steel Times International, Band 10, S.50-55, 1986
- [RoKr04] Rochowicz, M.; Krieg M.C.: Auf hohem Niveau – Anforderungen der Automobilindustrie an die Reinigungstechnik
in: Metalloberfläche, Band 58/5, S.29-31, 2004

- [Romp95] Römpp, H.: Lexikon der Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [RuNo03] Russel, S.J.; Norvig, P.: Artificial Intelligence. A modern approach
Pearson Education, New York, 2003
- [ScBu97] Schade, W.; Bublitx J.: Patentschrift DE 19507119 C2: Vorrichtung zur Bestimmung von Verunreinigungen
Deutsches Patentamt, 11.09.1995
- [ScDy03] Schmidt, J.; Dyck M.: Mit Wissenstransfer die Fertigung trockenlegen
in: Werkstatt und Betrieb, Nr.1-2, S.44-47, 2003
- [SchHG90] Schöneburg, E.; Hansen, N.; Gawelczyk, A.: Neuronale Netzwerke. Einführung, Überblick und Anwendungsmöglichkeiten
Markt&Technik-Verlag, 1990
- [Schm96] Schmidt, J.: Untersuchungen zur Reinheit spanend bearbeiteter Oberflächen unter besonderer Berücksichtigung des erzeugenden Prozesses
Dissertation am Lehrstuhl für Fertigungstechnik, Saarbrücken, Schriftenreihe Produktionstechnik, Band 12, 1996
- [Scho06] N.N.: Datenblätter zur Kaltlichtlampe Leica KL-1500. Zur Verfügung gestellt durch die Schott AG, Mainz, September 2006
- [ScNM00] Schraft, R.D.; Neugebauer, J.-G.; Modrich, K.-U.: Reinigungsprozesse in produzierenden Betrieben
in: ZWF: Zeitschrift für wirtschaftlichen Fabrikbetrieb, Ausgabe 3, 2000
- [Smit79] Smith, A.L.: Applied Infrared Spectroscopy
Chemical Analysis, Band 54, Verlag John Wiley and Sons, 1979
- [Sprin75] Spring, S.: Industrial Cleaning
in: Electroplating and Metal Finishing, Band 28, S.11-15, 1975
- [StBe62] Strickler, S.J.; Berg, R.A.: Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules
in: The Journal of Chemical Physics, Nr. 37, S.814-822, 1962

- [Stein01] Steiner-Ander A.: Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern in der Metall verarbeitenden Industrie
Dissertation der Universität Chemnitz, Chemnitz, 2001
- [StVo19] Stern, O.; Volmer M.: Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz
in: Physikalische Zeitschrift, Nr.20, S.183-188, 1919
- [Syst03] N.N.: Schulungsunterlagen der Systektum GmbH, Kiel, 2002
- [TNAA92] Theriault, G.A.; Newberry R.; Andrews J.M.; Apitz S.E.: Fiber optic fluorometer based on a dual wavelength laser excitation
in: Proceedings of SPIE, Nr. 1796, S.115-123, 1992
- [ViBN05] Vinzelberg G.; Bayer A.; Nienhaus K.: Der Fingerabdruck der Kohle
in: CLB Chemie in Labor und Biotechnik, Jg. 56, Nr. 1, 2005
- [WaMu94] Wang, X.; Mullins, O.C.: Fluorescence lifetime studies of Crude Oils
in: Applied Spectroscopy, Nr. 48, S.977-984, 1994
- [WeAA00] Westkämper, E.; Alting L.; Arndt G.: Life Cycle Management and Assessment: Approaches and Visions Towards Sustainable Manufacturing
in: Annals of the CIRP, Band 49/2, S.501-522, 2000
- [Wink87] Winkler, P.: Fertigungstechnische Einflüsse auf die Qualität von Oberflächenbehandlungsprozessen
in: Metall – Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft, Band 41, S.262-267

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Mobiles IR-System mit Strahlungsquelle, Steuerung und Auswerteeinheit (a), Lichtleitfasern (b), Prüfkopf (c) und Rechner zur Datenauswertung [BIFi05]	12
Abbildung 2-2: Reflexionsverhältnisse bei spiegelnden und diffusen Oberflächen	14
Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau des Prüfkopfes von [Fisc05] mit Sendefaser (a), Planspiegel (b), Ellipsoidspiegel (c), Positioniereinheit (d), Empfangsfaser (e) und Probenoberfläche (f)	14
Abbildung 2-4: Mischform beider Reflexionsarten auf realen Oberflächen [Fisc05]	14
Abbildung 3-1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm.....	18
Abbildung 3-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Perylens in Benzol [KlMi89].....	20
Abbildung 4-1: Prinzipskizze des Messaufbaus.....	32
Abbildung 4-2: Verwendeter Prüfkopf mit Lichtleitfasern (a), Konfektionierung (b) und einer zur untersuchenden Oberfläche (c)	34
Abbildung 4-3: Signalverlauf und Diskriminatorschwelle am Photomultiplier nach [Syst03]	36
Abbildung 4-4: Versuchsaufbau: a) Zu realisierende Einstellmöglichkeiten b) Zusammenbauzeichnung c) Realer Versuchsaufbau.....	37
Abbildung 4-5: Prinzip der Grundverzögerung und des Zeitfensters	38
Abbildung 4-6: Berechneter Verlauf von $i_F(t_v)$	39
Abbildung 4-7: Beispiel einer real aufgenommenen $i_G(t_v)$ – Kurve.....	40
Abbildung 5-1: Ergebnisspektren nach Anregung mit 355nm Laserwellenlänge – Teil I.....	47
Abbildung 5-2: Ergebnisspektren nach Anregung mit 355nm Laserwellenlänge Teil II	49
Abbildung 5-3: Intensitätswerte mit und ohne Kompensation des Untergrundlichtes	55
Abbildung 5-4: Abklingverhalten mit ohne Kompensation des Untergrundlichtes.....	55
Abbildung 5-5: Abklingcharakteristika der Fertigungshilfsmedien.....	57
Abbildung 5-6: Diffuser Standard: Intensitätsmessung	59
Abbildung 5-7: Diffuser Standard: Messung der Abklingcharakteristik	60

Abbildung 5-8: Spiegelnder Standard: Intensitätsmessung	61
Abbildung 5-9: Spiegelnder Standard: Abklingverhalten.....	62
Abbildung 5-10: Einfluss der Schaltungsflanken der Zeitfenster in Anhängigkeit unterschiedlicher Signalstärken	63
Abbildung 5-11: Diffuser Standard: Intensitätsmessungen zwischen $\alpha = 40^\circ$ und α $= 65^\circ$ für $h = 15$ mm.....	64
Abbildung 5-12: a) Schleifprobe b) 50fache Vergrößerung der Oberfläche	65
Abbildung 5-13: Intensität in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen Stahloberfläche	66
Abbildung 5-14: Abklingcharakteristik in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen Stahloberfläche.....	66
Abbildung 5-15: Aufnahme der belegten Oberfläche des spiegelnden Standards.....	68
Abbildung 5-16: Diffuser Standard: Intensitätsmessung mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10.....	69
Abbildung 5-17: Diffuser Standard: Abklingcharakteristik mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10.....	70
Abbildung 5-18: Spiegelnder Standard: Intensitätsmessung mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10	71
Abbildung 5-19: Spiegelnder Standard: Abklingcharakteristik mit $0,1 \frac{g}{m^2}$ Akalit CF10.....	71
Abbildung 5-20: Intensität in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen, belegten Stahloberfläche.....	72
Abbildung 5-21: Abklingcharakteristik in Abhängigkeit der Messpunkte auf einer geschliffenen, belegten Stahloberfläche	73
Abbildung 5-22: Lage der Messpunkte auf dem Aluminiumspiegel	74
Abbildung 5-23: Intensitätsmessung an verschiedenen Belegungsmengen.....	76
Abbildung 5-24: Abklingverhalten bei verschiedenen Belegungsmengen	77
Abbildung 6-1: Prinzip der hintereinander geschalteten Zeitfenster nach [Bub96].....	84
Abbildung 6-2: Parameterbestimmung der Modellfunktion	85
Abbildung 6-3: Exemplarische Ergebnisse der Modellrechnung für Q	86
Abbildung 6-4: Prinzip der Zeitfenster bei verschiedenen Aktivierungszeitpunkten.....	88

Abbildung 6-5: Intensitätswerte der Konzeptüberprüfung.....	90
Abbildung 6-6: Q-Werte der Konzeptüberprüfung.....	90
Abbildung 6-7: Empfehlung zum grundsätzlichen Vorgehen beim Einsatz der Fluoreszenzmessung auf Oberflächen.....	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswahl an Fertigungshilfsstoffen	45
Tabelle 2: Zeiten einer Intensitätsabnahme um 1%	51
Tabelle 3: Messergebnisse in Abhängigkeit der Messzeit	53
Tabelle 4: Variation der Einstellparameter	59
Tabelle 5: Untersuchte Belegungsmengen nebst maximaler Abweichung.....	75
Tabelle 6: Messwerte der Konzeptüberprüfung.....	89

Verzeichnis der Abkürzungen und der verwendeten Größen

α	Winkel der Prüfkopfmittelachse zur Oberfläche
α_{opt}	Winkel der Prüfkopfmittelachse, bei dem die geringste Störfluoreszenz auftritt
A_{ZF}	Anzahl der geschalteten Zeitfenster
β	Winkel der Prüfkopfachse zur optischen Vorzugrichtung einer Oberfläche
CAM	Computer Aided Manufacturing
Δt	Signallaufzeit in der Faser
Φ	Strahlungsfluss
F^*	Anzahl der angeregten Moleküle
h	Abstand der Prüfkopfstirnfläche zur Oberfläche
I	Intensität (allg.)
I_F	Intensität der Fluoreszenzstrahlung
i_F	zeitliches Integral über I_F
I_{ges}	Gesamtintensität aus allen Signalteilen
i_G	zeitliches Integral von I_{ges}
$i_{G,K}$	hinsichtlich des Untergrundlichtes korrigiertes i_G
$\overline{i_G}$	Mittelwert von i_G im Bereich $0 < t_v < 60$ ns
i_{GN}	normierter Wert von i_G
i_U	zeitliches Integral von I_U
I_L	Intensität der Laserstrahlung

I_U	Intensität des Untergrundlichtes
ic	Internal conversion
IR	Infrarot
isc	Intersystem crossing
J	Strahlstärke
k_f	Zeitkoeffizient der Fluoreszenz
k_{ic}	Zeitkoeffizient der internal conversions
k_{isc}	Zeitkoeffizient der intersystem crossings
λ	Wellenlänge, Erwartungswert der Intensität
λ_M	Mittelwellenlänge eines Bandpassfilters
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
P	Wahrscheinlichkeitsfunktion nach Poisson
$\bar{P}$	mittlere Wahrscheinlichkeit nach Poisson in einem Intervall
Q	Strahlungsenergie, Quotient verschiedener Intensitätswerte
$S_{n,m}$	Singulettzustand n im Vibrationsniveau m
S_τ	Abklingcharakteristik
τ	Abklingkonstante
t_v	Zeitversatz zwischen dem Laserimpuls und der Aktivierung des Detektors
$T_{n,m}$	Tripletzustand n im Vibrationsniveau m
UV	Ultraviolett
V	Variationskoeffizient

V_n	Vibrationsniveau n
w	Zeit, in der der Detektor aktiv ist
Ω	Raumwinkel

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Michael Oberhausen
Geburtsdatum	24.09.1976
Geburtsort	Saarbrücken
Familienstand	verheiratet

Schulische Ausbildung

09/83 – 07/87	Grundschule Holz
09/87 – 06/96	Illtalgymnasium Illingen

Studium

10/97 – 07/03	Studium der Konstruktions- und Fertigungstechnik an der Universität des Saarlandes, Abschluss als Diplom-Ingenieur
---------------	--

Berufstätigkeit

01/99 – 12/02	Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM der Universität des Saarlandes
08/03 – 06/05	Innovationsassistent bei TÜV Saarland Holding GmbH
07/05 – 03/07	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Fertigungstechnik/CAM der Universität des Saarlandes
seit 05/07	Technischer Angestellter im Bereich Fertigungstechnik bei Federal-Mogul GmbH, Wiesbaden

Universität des Saarlandes

Schriftenreihe Produktionstechnik
Herausgeber: H. Bley und C. Weber

ISSN 0945-6244

Verzeichnis der bisher erschienenen Bände (Stand: Juni 2007)

- Band 1** Schulte, Michael: *Grundlagen der automatischen funktionsorientierten Klassifizierung technischer Gegenstände im Rahmen intelligenter Konstruktionsunterstützungssysteme (CAD-Systeme)*.
ISBN 3-930429-30-6 (1993)
- Band 2** Schulte, Michael; Stark, Rainer: *Definition und Anwendung höherwertiger Konstruktionselemente (Design Features) am Beispiel von Wellenkonstruktionen*.
ISBN 3-930429-31-4 (1993)
- Band 3** Mischo, Armin: *Modellbasierte Akquisition und Implementierung des technologischen Wissens für die NC-Detailplanung*.
ISBN 3-930429-32-2 (1993)
- Band 4** Rech, Karsten: *Regelungsmodell zur Konzipierung der Informationsverarbeitung in der Produktionslogistik*.
ISBN 3-930429-33-0 (1994)
- Band 5** Stark, Rainer: *Entwicklung eines mathematischen Toleranzmodells zur Integration in (3D-) CAD-Systeme*.
ISBN 3-930429-34-9 (1994)
- Band 6** Dietz, Stefan: *Wissen zur Auswahl von Montagemitteln, seine Aufbereitung und Verarbeitung in CA-Systemen*.
ISBN 3-930429-35-7 (1994)
- Band 7** Muth, Michael: *Repräsentation von Konstruktionswissen unter Verwendung des objektorientierten Paradigmas*.
ISBN 3-930429-36-5 (1994)
- Band 8** Stadelmeyer, Volker: *Entscheidungsunterstützung zur technischen Planung im Fertigungsbereich*.
ISBN 3-930429-37-3 (1994)
- Band 9** Jostock, Jürgen: *Aufbau eines hierarchisch organisierten, wissensunterstützten Fertigungsregelungssystems*.
ISBN 3-930429-38-1 (1994)
- Band 10** Müller, Andreas: *Leitlinie zur Problemdefinition bei der Entwicklung von komplexen Montagesystemen*.
ISBN 3-930429-39-X (1994)

- Band 11** Labisch, Susanna: *Untersuchung des Kaltpressens pulverförmiger Stoffe mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung der Trockenpressung von Sekundärkornmassen.*
ISBN 3-930429-40-3 (1995)
- Band 12** Schmidt, Jürgen: *Untersuchung zur Reinheit spanend bearbeiteter Oberflächen unter besonderer Berücksichtigung des erzeugenden Prozesses.*
ISBN 3-930429-41-1 (1996)
- Band 13** Cuber, Michael: *Entwicklung einer Strategie zur qualitätsgerechten Modellierung des Entwicklungs-/Konstruktionsprozesses.*
ISBN 3-930429-42-X (1996)
- Band 14** Avgoustinov, Nicolay: *Minimizing the Labour for Exchange of Product Definition Data Among N CAx-Systems.*
ISBN 3-930429-43-8 (1997)
- Band 15** Bär, Thomas: *Einsatz der Feature-Technologie für die Integration von Berechnungen in die frühen Phasen des Konstruktionsprozesses.*
ISBN 3-930429-44-6 (1998)
- Band 16** Seel, Uwe: *Roboterassistierte Zellenkalibrierung als Basis einer Feature-basierten Montageplanung.*
ISBN 3-930429-45-4 (1999)
- Band 17** Britten, Werner: *CAD-basierte Übersetzung geometrischer Toleranzen in vektorielle Darstellungen.*
ISBN 3-930429-46-2 (1999)
- Band 18** Jung, Dieter: *Praxis- und Prozessnahes Optimierungsmodell (PPO-Modell) zur systematischen, kontinuierlichen Verbesserung komplexer industrieller Prozesse.*
ISBN 3-930429-47-0 (2000)
- Band 19** Muth, Michael: *CAD-M(COMPUTER AIDED DESIGN using MULTIMEDIA)-Repräsentation und Nutzung von Konstruktionswissen in verteilten Entwicklungsumgebungen.*
ISBN 3-903429-48-9 (2000)
- Band 20** Wuttke, Claas Christian: *Mehrfachnutzung von Simulationsmodellen in der Produktionslogistik.*
ISBN 3-930429-49-7 (2000)
- Band 21** Oltermann, Ralf: *Systematik zur Abschätzung von Fertigungstoleranzen auf Grundlage einer Auswertung der laufenden Fertigung.*
ISBN 3-930429-50-0 (2000)
- Band 22** Werner, Horst: *Integration von CAx-Funktionalitäten in einem neuartigen Konstruktionssystem.*
ISBN 3-930429-51-9 (2001)
- Band 23** Behrning, Stefan: *Messungen von Belegungen durch Fertigungshilfsstoffe auf metallenen Werkstücken mittels mIR-Fasersonde.*
ISBN 3-930429-52-7 (2001)

- Band 24** Thome, Oliver: *Durchgängige Erfassung und Verarbeitung von Toleranzinformationen.*
ISBN 3-930429-53-5 (2001)
- Band 25** Junk, Stefan: *Inkrementelle Blechumformung mit CNC-Werkzeugmaschinen: Verfahrensgrenzen und Umformstrategien.*
ISBN 3-930429-54-3 (2003)
- Band 26** Braun, Peter: *Entwicklung einer Methodik zur Untersuchung des Einflusses von Kühlschmierstoffen auf das Härteverhalten von Einsatzstählen am Beispiel des Kühlschmierstoffs ARAL Sarol 470 EP und der Einsatzstähle C15, 16MnCr5, 9SMnPb28.*
ISBN 3-930429-55-1 (2003)
- Band 27** Rattay, Bernd: *Untersuchung der Einflußgrößen auf die Formfüllung und die Werkzeugbelastungen beim Prägen von Mikrokanalstrukturen in Metallische Bleche.*
ISBN 3-930429-56-X (2003)
- Band 28** Franke, Christina: *Feature-basierte Prozesskettenplanung in der Montage als Basis für die Integration von Simulationswerkzeugen in der Digitalen Fabrik.*
ISBN 3-930429-57-8 (2003)
- Band 29** 36th CIRP International Seminar on Manufacturing Systems
ISBN 3-930429-58-6 (2003)
- Band 30** Korne, Thomas: *Fertigungsorientierte Analyse und Optimierung von Gruppenarbeit in der Automobil-Endmontage unter besonderer Berücksichtigung von Informationstechnologie und Digitaler Fabrik.*
ISBN 3-930429-59-4 (2004)
- Band 31** Fischer, Nikolaus: *Messungen geringster organischer Belegungen auf diffus reflektierenden Oberflächen mit einem mIR-faseroptischen Prüfkopf.*
ISBN: 3-930429-60-8 (2005)
- Band 32** Bernardi, Markus: *Gestaltung eines mechatronikorientierten Entwicklungsprozesses für mobile Arbeitsmaschinen und des dazugehörigen Entwicklungsumfeldes.*
ISBN 3-930429-61-6 (2005)
- Band 33** Ryu, Shi-Bok: *Development of a Microklystrode Vacuum Tube: A Focus on the Improvement of Modeling and Manufacturing Processes.*
ISBN 3-930429-62-4 (2005)
- Band 34** Vielhaber, Michael: *Zusammenbauorientiertes Konstruieren im Produktentstehungsprozess der Automobilindustrie am besonderen Beispiel des Karosserierohbaus.*
ISBN 3-930429-63-2 (2005)
- Band 35** Steinbach, Michael: *Systematische Gestaltung von Product-Service Systems.*
ISBN 3-930429-64-0 (2005)
- Band 36** Blumenau, Jean-Claude: *Lean Planning unter besonderer Berücksichtigung der Skalierung wandlungsfähiger Produktionssysteme.*
ISBN 3-930429-65-9 (2006)

- Band 37** Zenner, Christian: Durchgängiges Variantenmanagement in der Technischen Produktionsplanung.
ISBN 3-930429-66-7 (2006)
- Band 38** Bossmann, Marc: *Feature-basierte Produkt- und Prozessmodelle in der integrierten Produktentstehung*
ISBN 978-3-930429-67-7 (2007)
- Band 39** Deubel, Till: *Anforderungs-, kosten- und wertgetriebene Steuerung des Produktentwicklungsprozesses*
ISBN 978-3-930429-68-4 (2007)
- Band 40** Oberhausen, Michael: *Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenzmessungen zur Detektion geringster organischer Belegungen auf Oberflächen*
ISBN 978-3-930429-69-1 (2007)