

Diss. ETH No 13856

Part A:

Influence of Minerals on the Chemical Decomposition of Carbamate Pesticides

Part B:

UV Laser Induced Microstructuring of Novel Polymers

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

Presented by

Jiang Wei

Master Chem.-Eng. China Institute of Atomic Energy

born the 11th April 1966
citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, *examiner*

Prof. Dr. Rainer Schulin, *co-examiner*

Dr. Thomas Lippert, *co-examiner*

Dr. Gerhard Furrer, *co-examiner*

Zürich 2000

12. Summary and Outlook

In the first part of the thesis, the degradation of carbamate pesticides and other organic compounds under environment-relevant conditions is discussed. The degradation kinetics of carbosulfan in aqueous solutions were found to depend on many factors, e.g. pH, initial carbosulfan concentration, acetonitrile concentration, temperature and ion strength. Due to its low water solubility, it is necessary to study the degradation kinetics in the presence of a cosolvent. The cosolvent may accelerate or inhibit the degradation rates of carbosulfan, depending on the concentrations of the cosolvent used in the experiments. Though the degradation was strongly promoted by protons, the reaction is not acid-catalyzed in the strict sense, because the protons are partially consumed during the reaction. The suggested reaction mechanism shows that the degradation can not be classified as hydrolysis.

The degradation experiments of a group of carbamate pesticides, i.e. carbosulfan, carbofuran, aldicarb, pirimicarb and chlorpropham, in the presence of various clay minerals, i.e. montmorillonite, beidellite, illite and vermiculite, suggest that montmorillonite exhibits the strongest influence on the degradation reactions. The degradation of carbosulfan and aldicarb was catalyzed by montmorillonite, while the hydrolysis of chlorpropham was inhibited by the mineral. Montmorillonite has no influence on the degradation of pirimicarb and carbofuran. In case of the degradation of carbosulfan, surface acidity of montmorillonite and/or formation of surface chelates are probably responsible for the observed surface catalysis, although further experiments are necessary to clarify the mechanisms. Montmorillonite may be applied as a “catalyst” in soils and waters to accelerate the degradation of certain pesticides.

12. Summary and Outlook

Titanium oxides, i.e. anatase, rutile and P25 (a mixture of anatase and rutile), and Na-montmorillonite exhibited different catalytic effects on the hydrolysis of phenyl picolinate. Anatase showed the strongest catalytic activity, while rutile had no effect on the reaction. P25 and Na-montmorillonite exhibit some catalytic effect. The hydrolysis was also strongly catalyzed by Cu^{2+} , and the reaction rates were directly proportional to the concentrations of Cu^{2+} . IR studies indicate that chelate complexes were formed between Cu^{2+} and phenyl picolinate. However, the results of the IR studies probably do not support the surface chelate formation between surface bound Ti and phenyl picolinate. The hydroxyl groups acting as nucleophiles may catalyze the hydrolysis in case of titanium oxides and Na-montmorillonite, though further work is necessary to prove this hypothesis.

In the second part of the thesis an excimer laser is applied to study the ablation of novel photoresists and glassy carbon. Introducing a functional group, i.e. $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}-$, into polyestercarbonates does not impede the structuring of the polymers by laser ablation. Besides being used as resists where reactive ion etching is one of the processing steps, Si-containing polyestercarbonates could be used as resists for laser ablation lithography. In contrast, Si-containing polycarbonates are not suitable for laser structuring at 308 nm, though it is possible to structure the polymers at shorter laser wavelengths.

Novel polymers, based on cinnamylidenemalonyl groups, were studied with respect to the applications as combined positive-negative resists. Negative structuring can be realized through crosslinking by irradiation at $\lambda > 395$ nm, while high resolution structuring by laser ablation serves as the positive structuring step. No preferred order of the two processing steps, i.e. negative development and laser structuring, was found from the experiments. The concept of combined positive-negative resists was hence experimentally demonstrated.

Laser ablation of two groups of combined positive-negative resists, i.e. triazene containing and non-triazene containing polymers, was studied with different approaches.

12. Summary and Outlook

Triazene groups are known as photosensitive units. The ablation experiments were performed at low ($10 - 400 \text{ mJ cm}^{-2}$) and high fluences (up to 10 J cm^{-2}). Triazene containing polymers exhibit higher etch rates at low fluences than non-triazene containing polymers. Triazene containing polymers exhibit threshold fluences as low as $\approx 30 \text{ mJ cm}^{-2}$. In contrast, the etch rates of triazene containing polymers and non-triazene containing polymers are comparable at high fluences, indicating that the influence of triazene groups on the etch rates is fluence dependent. The polymers were structured before and after photo-crosslinking, revealing that photo-crosslinking has almost no effect on the ablation behaviour. The gaseous ablation products was measured with a modified quadrupole mass spectrometer at a low fluence, i.e. 130 mJ cm^{-2} . N_2 is the dominant gaseous product for the triazene containing polymers, while CO_2 and C_2H_2 are the main gaseous products of the non-triazene containing polymer (CM1). Well defined structures with clean surfaces can be created in both group of polymers at high fluences. However, conical structures were formed at fluences close to the threshold. Impurities in polymers are probably responsible for the formation of these conical structures. In case of the triazene containing polymer, no carbonization was observed upon laser irradiation. With respect to the stability towards solvents for etching of the substrate, e.g. acids, the CM polymers are more suitable due to their stability in this chemical environment. The experimental results imply that a photochemical pathway may be dominant at low fluences, while at high fluences other processes are more important.

Laser structuring of glassy carbon for fuel cell applications was studied in this work. Laser structuring of bipolar plates allows the applications of special flow fields which can not be produced by standard mechanical techniques, such as microsawing. With a pin hole mask, deep channels ($> 150 \mu\text{m}$) with complex patterns, e.g. meander structures, can be created in glassy carbon using a scanning beam mode. However, the depth of channels is limited if a slit mask is applied. This is probably due to the reflection of laser beam by the side walls of the channels. The performance of a

12. Summary and Outlook

complete micro fuel cell, with laser structured parallel channels, was tested. The results show that this fuel cell is a functional unit, though further improvements are necessary. With laser structured bipolar plates, the volume and mass of fuel cell stacks can be significantly reduced.

Fabrication of various diffractive optical elements, i.e. blazed gratings, Fresnel lenses and lens arrays by laser ablation using grey-tone phase masks was also studied in this work. The Fresnel lenses produced in a photosensitive polyimide are working units with a diffraction efficiency of ca. 70%. By optimizing the pattern in the phase masks, structures with higher efficiency can be created in the polymer. For diffractive optical elements, fabricated for the visible spectral range, surface structures with a depth of about 1 μm are necessary. These structures can be created by laser ablation with a single pulse at relatively low fluences. This suggests that the combination of laser ablation and phase masks could be applied for mass production of diffractive optical elements in polymers.

Experiments investigating oscillations produced by laser photolysis of a pentazadiene compound in solution reveal that these oscillations are caused by a physical process (convection). The convection of the solution is due to a temperature difference between the stabilized temperature of the solution and the room temperature. The inhomogeneity of the concentration in the solution is caused by the laser irradiation, which allows the observation of the convection, resulting in the observed oscillations. The photolysis of various compounds and polymers exhibited a similar oscillation behaviour, indicating that the specific photochemical decomposition of the compounds and polymers is not a prerequisite for the observed oscillations. The oscillations can be modelled with a physical model based on fluid convection and matter transport. In some cases, gaseous products of photolysis have to be included in this model.

Besides characterization of the novel polymers for laser ablation lithography, the results in this thesis implicate also potential applications of laser microstructuring in the field

12. Summary and Outlook

of environmental protection. For example, miniature sensors fabricated by laser structuring can be very compact, thus reducing the disturbance of sensors in the soil environment. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) are among the standard methods for the analysis of environmental samples, e.g. determination of heavy metals in samples. Laser ablation is the fundamental step for these analytical techniques. It can be expected that additional applications of laser ablation in the field of environmental sciences will be developed.

Sommario

Nella prima parte della tesi viene discussa la degradazione di carbammato-pesticidi e di altri composti organici in condizioni ambientalmente rilevanti. Si è trovato che le cinetiche di degradazione del carbosulfan in soluzione acquosa dipendono da numerosi fattori, per esempio dal pH, dalla concentrazione iniziale di carbosulfan, dalla concentrazione di acetonitrile, dalla temperatura e dalla forza ionica. A causa della sua bassa solubilità in acqua, è necessario studiare le cinetiche di degradazione del carbosulfan in presenza di un co-solvente. Il co-solvente può accelerare o inibire la degradazione del carbosulfan, a seconda della concentrazione di co-solvente usata negli esperimenti.

Gli esperimenti sulla degradazione di una serie di carbammato-pesticidi (carbosulfan, carbofuran, aldicarb, pirimicarb e cloropropam), condotti in presenza di vari minerali argillosi (montmorillonite, beidellite, illite e vermicolite), mostrano che tra questi la montmorillonite ha la maggiore influenza sulle reazioni di degradazione.

Nel caso della degradazione del carbosulfan, l'acidità superficiale della montmorillonite e/o la formazione di chelati sono con ogni probabilità responsabili degli effetti catalitici osservati. Altri esperimenti sono tuttavia necessari per chiarire il meccanismo operante.

Gli ossidi di titanio (anatase, rutile e P25, una miscela di anatase e rutile) e la Na-montmorillonite, mostrano effetti catalitici diversi sull'idrolisi del picolinato di fenile. L'anatase ha l'attività catalitica maggiore, mentre il rutile non ha alcun effetto sulla reazione. P25 e la Na-montmorillonite mostrano soltanto una modesta attività catalitica. Inoltre l'idrolisi è fortemente catalizzata dalla presenza di ioni Cu^{2+} . In questo caso la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di ioni Cu^{2+} .

Sommario

Viene proposto che, nel caso degli ossidi di titanio e della Na-montmorillonite, siano i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del solido che, agendo come nucleofili, catalizzano la reazione di idrolisi. Per confermare questa ipotesi, ulteriore evidenza sperimentale è comunque necessaria.

Nella seconda parte della tesi viene discussso l'utilizzo di un laser ad eccimeri per lo studio dell'ablazione di nuovi materiali fotosensibili (photoresists) e di carbone vetroso. L'introduzione di un gruppo funzionale come $-Si(Me)_2O-$ in poliesterecarbonati non impedisce la creazione di strutture attraverso l'ablazione laser. Si è dimostrato che oltre ad essere usati come photoresists nel caso in cui il processo in uso coinvolga una fase di "reactive ion etching", i poliesterecarbonati contenenti silicio sono adatti come photoresists per la litografia ad ablazione laser.

L'applicazione di nuovi polimeri basati su gruppi cinnamilmidenemalonile come photoresists positivi e negativi è stata studiata in dettaglio. E' stato dimostrato che la creazione di strutture utilizzando questi polimeri come photoresists negativi è possibile dopo avere indotto il crosslinking del polimero con irradiazione a $\lambda > 395$ nm. La creazione di strutture ad alta risoluzione attraverso l'ablazione laser costituisce l'utilizzo di questi polimeri come photoresists positivi. La possibilità di utilizzare un unico polimero come photoresist positivo e negativo è stata quindi dimostrata sperimentalmente.

L'ablazione laser di due gruppi di photoresists positivi e negativi (polimeri contenenti gruppi triazenici e polimeri non contenenti tali gruppi) è stata studiata in varie condizioni. Gli esperimenti sono stati condotti sia a basse ($10 - 400\text{ mJ cm}^{-2}$) che ad alte (fino a 10 J cm^{-2}) densità d'energia. A basse densità d'energia i polimeri contenenti gruppi triazenici mostrano velocità di etching maggiori rispetto ai polimeri non contenenti questi gruppi. I polimeri contenenti gruppi triazenici hanno basse soglie di ablazione (in alcuni casi 30 mJ cm^{-2}). Nella regione di alta densità di energia la velocità di etching è invece paragonabile per i polimeri di entrambe le classi. Questo indica che

Sommario

l'influenza dei gruppi triazenici sulla velocità di etching dipende dalla densità di energia utilizzata.

Strutture ben definite possono essere prodotte sui polimeri di entrambe le classi utilizzando alte densità di energia. Densità di energia vicine alla soglia di ablazione danno invece luogo a strutture coniche all'interno della regione irradiata. Impurezze presenti nei polimeri utilizzati sono probabilmente responsabili di questo fenomeno. I risultati sperimentali raccolti indicano che un meccanismo di ablazione di natura fotochimica è dominante nella regione di bassa densità di energia, mentre altri processi diventano certamente importanti ad alte densità di energia.

La formazione di strutture su carbone vetroso utilizzando l'ablazione laser è stata studiata, in vista di possibili applicazioni nel campo delle pile a combustibile. Le strutture prodotte utilizzando luce laser rendono possibile l'applicazione di campi di flusso speciali che non sono accessibili con tecniche meccaniche standard. Utilizzando una maschera munita di un piccolo foro e la modalità di scansione del raggio, sono stati creati su carbone vetroso canali profondi ($> 150 \mu\text{m}$) formanti complesse strutture meandriche.

Le prestazioni di una micro-pila a combustibile contenente canali paralleli creati utilizzando luce laser sono state testate. I risultati mostrano che questa cella a combustibile è un'unità funzionante, sebbene siano necessari ulteriori miglioramenti per ottenere prestazioni soddisfacenti.

La fabbricazione di vari elementi ottici di diffrazione attraverso ablazione laser è stata condotta a termine utilizzando maschere di fase continue. Le lenti di Fresnel così prodotte sono elementi funzionanti, aventi un'efficienza di diffrazione pari al 70%. Si è così dimostrato che la combinazione dell'ablazione laser e delle maschere di fase è un metodo di grande interesse per la produzione industriale di elementi ottici di diffrazione.

Sommario

Gli esperimenti condotti sulle oscillazioni prodotte dalla fotolisi di un composto pentadiazenico a seguito dell'irradiazione con luce laser rivelano che queste oscillazioni sono causate da movimenti convettivi. Le oscillazioni osservate possono essere modellizzate tenendo in considerazione i moti di convezione e i processi di diffusione operanti in soluzione. In alcuni casi il contributo di prodotti di fotolisi gassosi ha dovuto essere incluso per spiegare i risultati sperimentali.