

Polymere in dünnen Schichten
—
**Charakterisierung der Wechselwirkungen
zur Detektion von Gasen
mit optischen Chemosensoren**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2006

vorgelegt von

Georg Thomas Belge

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2006

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

2. Berichterstatter: PD Dr. U. Weimar

in memoriam

Aloisia Belge[†]

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. Günter Gauglitz angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Gauglitz für die Überlassung des Themas, für die vielen Freiheiten innerhalb der vorgegebenen Fragestellung, sein großes Engagement, die stete Diskussionsbereitschaft sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Udo Weimar für die Übernahme des Koreferats.

Ein ganz besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreises Gauglitz für die sehr gute Zusammenarbeit, die freundliche Arbeitsatmosphäre und die stete Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Frank Dieterle, Carmen Betsch und Dipl.-Chem. Maura Kasper für die sehr gute Zusammenarbeit, die Auswertung der zeitaufgelösten Messungen mit neuronalen Netzen, Anregungen und fruchtbaren Diskussionen. Für Messungen der spektralen Ellipsometrie, AFM und REM danke ich Dr. Martin Herold, Dr. Rüdiger Frank, Dr. Tina Mutschler und Elke Nadler. Nicht vergessen möchte ich, mich bei Dr. Matthias Vollprecht, Dr. Stefan Busche, Dr. Birgit Kieser, Dr. Dirk Nopper für die gute stete Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre zu bedanken. Dr. Frank Rathgeb und Dr. Dieter Reichl danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen und Anregungen zu Beginn meiner Doktorarbeit.

Herrn PD Dr. Udo Weimar und seiner VG-Crew danke ich für das ausgezeichnete Arbeitsumfeld und die stete Diskussionsbereitschaft.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Detlev Beyerlein, Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden, für die gemeinsame Forschungsarbeit zur Untersuchungen der sensorischen Eigenschaften der hochverzweigten Polymere in dünnen Schichten. Für die intensive wissenschaftliche Auseinandersetzung, Anregungen und ihr Engagement danke ich Frau Prof. Dr. Brigitte Voit, Dr. Klaus-Jochen Eichhorn und Dr. Karina Grundke, IPF Dresden.

Ein besonderer Dank gilt der AiF für die finanzielle Unterstützung im Projekt - „OSYRIS“

Mein größter und herzlichster Dank gilt meinem Vater.

I	EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
II	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	
1	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	4
1.1	REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE (RIFS).....	4
1.1.1	Cauchy-Parametrisierung des Brechungsindex.....	8
1.2	MIKRO-REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE	8
1.3	ELLIPSOMETRIE.....	11
1.3.1	Spektrale Ellipsometrie	11
1.4	KONTAKTWINKELMESSUNG UND TROPFENPROFILANALYSE	13
1.5	OBERFLÄCHENRAUHIGKEIT.....	15
1.6	THERMISCHE ANALYSE (μ-TA).....	16
2	SENSITIVE POLYMERSYSTEME	18
2.1	DÜNNE POLYMERE FILME ALS SENSOREN	19
2.2	GASTRANSPORT IN POLYMEREN.....	23
2.2.1	Gastransport in der Polymermatrix	24
2.3	GLASTEMPERATUR	27
2.4	FREIES VOLUMEN	29
2.5	MIRKOPORÖSE POLYMERSYSTEME.....	30
2.6	HOCHVERZWEIGTE POLYMERE.....	33
3	MULTIVARIATE DATENANALYSE	39
III	EXPERIMENTELLES	
1	GERÄTE UND METHODEN.....	41
1.1	RIFS-AUFBAU.....	41

1.2	4 λ -AUFBAU	41
1.3	GASMISCHANLAGE, HERSTELLUNG DES ANALYTGASES.....	42
1.4	KOMMERZIELLE GERÄTE	43
2	MATERIALIEN.....	43
2.1	GLÄSER UND WAFER	43
2.2	SENSITIVE MATERIALIEN.....	44
2.3	ANALYTE	47
2.4	BESCHICHTUNG DER SUBSTRATE	47
2.4.1	Reinigung der Glassubstrate und der Si-Wafer	47
2.4.2	Präparation der Polymerfilme.....	48
 IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION		
1	EINLEITUNG	50
2	OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG.....	51
2.1	ELLIPSOMETRIE	51
2.2	OBERFLÄCHENPROFILOMETER	54
2.3	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	55
2.4	ATOMKRAFTMIKROSKOP (AFM).....	56
3	MIKROPORÖSE POLYMERE.....	59
3.1	SORPTIONSMESSUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN VON MIKROPORÖSEN POLYMEREN	59
3.1.1	Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134.....	62
3.1.2	Ansprechverhalten auf die Analyte R22 und R134a	63
3.1.3	Folgerungen	67

3.2	ZEITABHÄNGIGE KALIBRIERMESSUNGEN FÜR DEN RIFs-AUFBAU	67
3.2.1	Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134a.....	70
3.3	ZEITABHÄNGIGE KALIBRIERMESSUNGEN FÜR DEN 4 λ–AUFBAU	72
3.3.1	Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134a mit dem 4λ-Aufbau	76
3.4	DATENBEWERTUNG MITTELS NEURONALEN NETZEN	77
3.4.1	Folgerung.....	84
3.5	ZEITABHÄNGIGE MESSUNGEN TERNÄRER ALKOHOLGEMISCHE	84
3.5.1	Signal- und Datenaufbereitung.....	85
3.5.2	Untersuchung von ternären Mischungen mit RIFs und Sensorarray	87
3.5.3	Untersuchung von ternären Mischungen mit dem 4 λ-Aufbau.....	91
3.6	LEBENSDAUER DER SENSOREN	93
4	HOCHVERZWEIGTE POLYMERE	94
4.1	EMPFINDLICHKEIT DER HOCHVERZWEIGTEN POLYESTER GEGENÜBER RELATIVER FEUCHTE	94
4.1.1	Relative Luftfeuchte	94
4.2	EMPFINDLICHKEIT DER HOCHVERZWEIGTEN POLYESTER GEGENÜBER ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN SOWIE DEN ANALYTEN DER HOMOLOGEN REIHE DER ALKOHOLE.....	98
4.2.1	Organische Lösungsmittel.....	99
4.2.2	Homologe Reihe der Alkohole.....	101
4.3	EMPFINDLICHKEIT DER HOCHVERZWEIGTEN POLYESTER GEGENÜBER FREONEN	105
4.3.1	Freone.....	105
4.3.1.1	<i>Ansprechverhalten R 134a</i>	105

4.3.1.2	<i>Ansprechverhalten R22</i>	107
4.3.2	Messungen zur Kalibrierung.....	108
4.3.3	Vergleich der Kalibriermessungen	111
V	ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK	
1	ZUSAMMENFASSUNG	112
2	AUSBLICK.....	115
VI	ABKÜRZUNGEN & AKRONYME.....	117
VII	LITERATURVERZEICHNIS	120
VIII	ANHANG	
1	PUBLIKATIONSLISTE	127
2	AKADEMISCHE LEHRER	130
3	LEBENS LAUF	131

I EINLEITUNG UND MOTIVATION

Die chemische Analytik und die physikalische Messtechnik ermöglichten in den letzten Jahren eine ständig verbesserte Charakterisierung unserer Umwelt und eine optimierte Kontrolle von industriellen Prozessen. Einerseits werden mit diesen Nachweisgrenzen erreicht, die dem menschlichen Empfinden ferne liegen, andererseits lassen sich aber Substanzen und physikalische Größen erfassen, welche durch die menschlichen Sinne nicht erkannt werden können.

Sensorsysteme und Chromatographische Trennverfahren nutzen die unterschiedliche molekulare Wechselwirkung eines Zielmoleküles mit einer Erkennungsstruktur oder sensitiven Schicht zum Nachweis oder zur Trennung von Analytmolekülen und -gemischen. Die Charakterisierung der Wechselwirkungen verschiedener Analytmoleküle mit neuartigen Rezeptoren ist daher eine Fragestellung von zentraler Bedeutung für die moderne Analytik. Die Geschwindigkeit, mit der die Entwicklung chemischer Sensoren fortschreitet, ist aus ständig steigender Anzahl an Publikationen auf diesem Gebiet ersichtlich.

Herkömmliche Methoden wie z.B. die Gaschromatographie sind für den online Betrieb nicht ausgelegt. Als online Analytik wird eine direkte Messung am Prozess bezeichnet, bei dem Probenahme, Konditionierung und Transport der Probe zum Messgerät automatisch erfolgen. Alle diese Forderungen werden in einem chemischen Sensor vereint. Ein chemischer Sensor besteht prinzipiell aus einer mit dem Analyt wechselwirkenden Schicht, sowie einer Transducereinheit, die die Änderung einer physikalischen Eigenschaft durch Wechselwirkung zwischen Analyt und sensitiver Schicht in ein elektrisch auswertbares Signal umwandelt. Eine Methode, die viele Vorteile der optischen Sensoren vereinigt, ist die Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS). Sie eignet sich sowohl zur Bestimmung der Wechselwirkungen von gasförmigen Analyten mit dünnen Polymerschichten, als auch zur Untersuchung von Affinitätsreaktionen in flüssiger Phase. Dieses System erfüllt allerdings bislang nicht die Anforderungen, die an ein portables Sensorsystem für eine

schnelle Vor-Ort-Analytik gestellt werden. Der technische Umfang ist sehr kostenintensiv und benötigt eine hohe Leistungsaufnahme. Die Reduktion der Stützpunkte auf dem Interferenzspektrum auf wenige Wellenlängen verspricht die Vereinfachung des Sensorsystems und Gewinnung eines portablen Sensorsystems [8]. Der zur Verfügung stehende low-cost 4λ -Aufbau beinhaltet diese Vorgaben und wurde in der vorliegenden Arbeit stets zu Sensormessungen verwendet.

Als Reaktion hierauf gewann die Entwicklung kostengünstiger physikalischer und chemischer Sensoren eine immer größere Bedeutung, so dass auf dem Gebiet physikalischer und mechanischer Messaufnehmer mittlerweile eine hohe Perfektion erreicht ist. Eine wichtige Entwicklung stellen schnelle, reversible Messaufnehmer, so genannte Sensorsysteme dar. An ein zuverlässig arbeitendes Sensorsystem werden besondere Anforderungen wie Robustheit, mechanische und chemische Langzeitstabilität, schnelle Analyseverfahren, Vereinfachung gegenüber Laborgeräten und die Möglichkeit zur Miniaturisierung gestellt.

Sensitive Schichten wie die in dieser Arbeit verwendeten Polymersysteme wurden und werden eingehend mit verschiedenen Methoden charakterisiert, um weitere Erkenntnisse über die molekulare Erkennung zu gewinnen. Es gibt zwei Arten von polymerbasierten sensitiven Schichten: Polymere mit niedriger Selektivität, die über unspezifische Mechanismen wie van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipolmomente, Größenselektivität oder π - π -Wechselwirkungen interagieren, und solche, die über gerichtete Bindungen an einen chemisch passenden Rezeptor binden.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die erstgenannten sensitiven Schichten, zum einen hauptsächlich auf mikroporöse polymerbasierte Sensoren, die eine Trennung aufgrund der unterschiedlichen Größe der Analyte, und nicht durch gerichtete Bindungen ermöglichen. Zum anderen werden erstmals hochverzweigte Polymersysteme in der sensorischen Anwendung eingesetzt. Bei diesen Systemen handelt es sich um hochverzweigte Polymersysteme des Typs AB_2 die am Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden synthetisiert, charakterisiert und während dieser Arbeit auf die Anwendungsmöglichkeit in der optischen Sensorik untersucht wurden.

Die hier verwendeten hochverzweigten Polymersysteme fallen durch ihre funktionellen Gruppen auf und können somit selektiv und maßgeschneidert eingesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit versucht verschiedene Ziele aufzuzeigen und zu charakterisieren, die zur selektiven Erkennung von Analyten genutzt werden können. Dies verlangt von Chemosensoren zum einen leistungsfähige analytische Eigenschaften und zum anderen sensitives, selektives und langzeitstabiles Sensorverhalten.

Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Schwerpunkte formuliert:

- Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses,
- Untersuchung von Wechselwirkungsprozessen an mikroporösen und hochverzweigten Polymersystemen,
- Untersuchung des Einflusses von Randbedingungen wie beispielsweise der relativen Luftfeuchte,
- Anpassung der sensitiven Polymersysteme an die bestehenden Messsysteme zur Selektivitätssteigerung und
- Einbeziehung von multivariaten Datenanalysen zur Verbesserung der Kalibrierung der Sensorensysteme.

Der zweite, dritte und vor allem der zuletzt genannte Punkt der Auflistung ist in der vorliegenden Arbeit von entscheidender Bedeutung, um die gezielte Optimierung der selektiven Erkennung zu erreichen.

II THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1 Untersuchungsmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich die Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIfS) als Transduktionsprinzip verwendet. Zur Charakterisierung der Polymerschichten wurden verschiedene Methoden wie die spektrale Ellipsometrie, Lichtmikroskopie, thermische Analyseverfahren sowie Kontaktwinkelmessungen eingesetzt. In Zusammenarbeit mit Dr. Detlev Beyerlein vom *Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden* wurden innerhalb des dort bearbeiteten SFB 287 Hochverzweigte Polymersysteme synthetisiert, charakterisiert und zur sensorischen Anwendung mit Reflektometrischer Interferenzspektroskopie (RIfS) während dieser Arbeit untersucht. In diesem Kapitel sollen nun die einzelnen Methoden, die zur Gewinnung von Informationen bezüglich der verwendeten unterschiedlichen Polymersysteme verwendet wurden, erklärt werden.

1.1 Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIfS)

Die verwendete Meßmethode der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) wird hier nur in ihren wesentlichen Aspekten wiedergegeben. Das in Abbildung 1 gezeigte Schema verdeutlicht das Prinzip dieser Meßmethode, die auf den Ergebnissen der Arbeiten [1, 2, 3, 4] beruhen. Mit RIfS kann eine zeitaufgelöste Bestimmung der optischen Schichtdicken, dem Produkt aus physikalischer Schichtdicke d und Brechungsindex n , dünner Schichten auf starren Glaträgern durchgeführt werden.

Die bei dieser Methode erhaltene Interferenz zwischen kohärenten Lichtwellen entsteht durch deren Reflexion an planparallelen Schichten. Die an den Grenzflächen Substrat/Polymer(-film) (I_{SP}) und Polymer(-film)/Superstrat (I_{PSS}) reflektierten Teilstrahlen des eingestrahnten Lichts interferieren konstruktiv oder destruktiv. Durch eine wellenlängenabhängige Detektion der interferierenden Teilstrahlen unter der

Berücksichtigung der Reflektivität eines unbeschichteten Referenzsystems erhält man das Interferenzspektrums (IFS). Die Wechselwirkung zwischen Analytmolekülen und sensitiver Schicht bewirkt eine Zunahme der optischen Schichtdicke. Dies äußert sich in einer charakteristischen Verschiebung der Extrema des IFS hin zu höheren Wellenlängen [3].

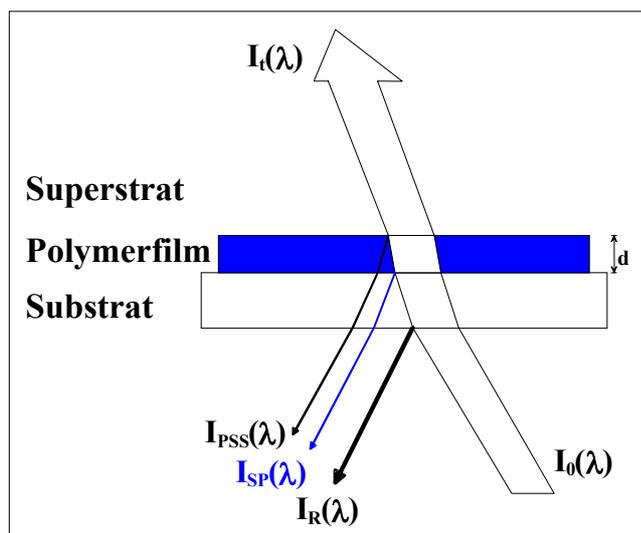


Abb. 1: Darstellung der Reflexion und Interferenz an planparallelen Phasengrenzen, (Anmerkung: In Realität senkrecht einfallender Lichtstrahl)

Betrachtet man den senkrechten Lichteinfall an einem Einschichtsystem, so lässt sich das Interferenzphänomen an einer planparallelen Schicht für die reflektierte Intensität mittels der folgenden Gleichung beschreiben [5, 6]:

$$I_R^\perp(\lambda) = I_{\text{Substrat, Film}} + I_{\text{Film, Superstrat}} + 2\sqrt{I_{\text{Substrat, Film}} I_{\text{Film, Superstrat}}} \cos\left(\frac{4\pi n_{\text{Film}} d}{\lambda}\right) \quad (1)$$

Hierbei wird die Amplitude des resultierenden Interferogramms von den Fresnelschen Reflektionskoeffizienten und dem Gangunterschied durch die optische Schichtdicke nd bestimmt. Für den Fall des senkrechten Lichteinfalls beschreibt der Gangunterschied Δ_λ^\perp die zweifache optische Schichtdicke

$$\Delta_\lambda^\perp = 2n_{\text{Film}} d \quad (2)$$

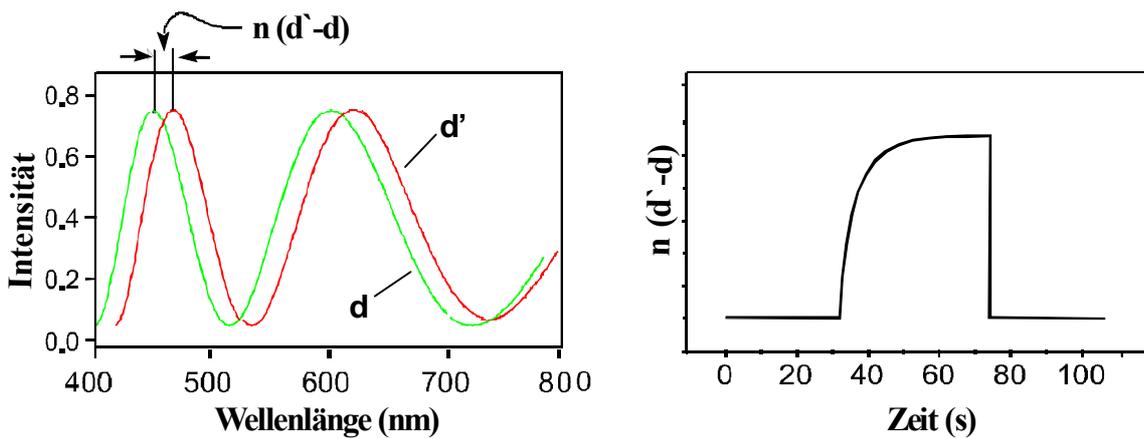


Abb. 2: Interferenzmuster eines dünnen Interferenzfilms vor und nach der Schichtdickenzunahme. Der Gangunterschied der Maxima ist der Schichtdickenzunahme proportional.

Als Bedingung für das Auftreten von Extrempunkten ergibt sich:

$$\frac{2 n d}{\lambda} = m_{\max} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2 n d}{\lambda} = m_{\min} \quad (3)$$

$$m_{\max} = 1, 2, 3, \dots \quad m_{\min} = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$$

Bei der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie soll die optische Schichtdicke mit Hilfe des gemessenen Reflexionsspektrums berechnet werden. Dazu muss die Ordnung m eines Extrempunktes bekannt sein. Mit Hilfe zweier benachbarter Maxima (bzw. Minima) kann die Ordnung eines dieser Extrempunkte bestimmt werden nach:

$$m_1 = \frac{\lambda_2 \Delta m}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (4)$$

λ_1 und λ_2 sind die Wellenlängen der Extrempunkte, für die gilt: $\Delta m = 1$.

Zur Betrachtung der Reflektivität R an der Phasengrenze zweier unendlicher Halbräume gilt [5]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (5)$$

Die Reflektivität R beschreibt den Anteil I der eingestrahnten Lichtintensität I_0 , welcher vom Schichtsystem reflektiert wird.

Aus den Fresnelschen Gleichungen folgt, dass bei geringen Reflektivitäten unter der Voraussetzung des Idealfalls $I_{\text{Substrat,Film}} = I_{\text{Film,Superstrat}}$ gilt [7]:

$$n_{\text{Film}} \approx \sqrt{n_{\text{Substrat}} n_{\text{Superstrat}}} \quad (6)$$

Durch Wahl eines dem Glassubstrat und Polymerlichtwellenleiter ähnlichen Brechungsindex werden unerwünschte Reflexionen zwischen polymerem Interferenzfilm, Luft und Glassubstrat unterdrückt. Um unerwünschte Reflektivitäten an der Grenzfläche zwischen Glassubstrat und der verwendeten Polymerlichtwellenleiter zu reduzieren, wird ein Immersionsöl (Glycerin) verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung und Ableitung zur Theorie von Multischichtsystemen kann aus [63] entnommen werden. Die hier angeführten Beschreibungen beziehen sich auf den senkrechten Lichteinfall zur Substratoberfläche.

Das gemessene Interferenzspektrum IFS betrachtet ein Multischichtsystem mit n übereinander liegenden planparallelen Filmen. Dies entspricht dem Quotienten aus der Reflektivität des Multischichtsystems mit und ohne Interferenzfilm:

$$IFS(\lambda) = \frac{R(\lambda)_{\text{mit Interferenzfilm}}}{R(\lambda)_{\text{Referenz}}} \quad (7)$$

Die maximale Reflektivitätsdifferenz ΔR wird als Modellparameter für das Kriterium der Schichtoptimierung gewählt, da sie eine absolute Kenngröße des optimierten Schichtsystems darstellt:

$$\Delta R = R_{\text{max}} - R_{\text{min}} \quad (8)$$

1.1.1 Cauchy-Parametrisierung des Brechungsindex

Durch Parametrisierung wird versucht, die Dispersion des Brechungsindex von nicht tabellierten Stoffen auf eine einfache Weise zu beschreiben [5]. Der Vorteil der Parametrisierung liegt darin, dass die Dispersion nicht absorbierender Proben in einem weiten Wellenlängenbereich mit wenigen Parametern definiert ist. Die Parametrisierung nach Cauchy wird häufig für den spektralen Verlauf des Brechungsindex im sichtbaren Bereich verwendet. Durch die Berechnung der optischen Eigenschaften eines Mehrschichtglassubstrates wird versucht eine maximale Reflektivitätsdifferenz ΔR zu erreichen.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (9)$$

n = realer Teil des Brechungsindex, λ = Wellenlänge, A, B, C = Parameter

Bei Vorhandensein nicht absorbierender Stoffe entspricht im optischen Bereich die Dielektrizitätskonstante ε dem Quadrat des Brechungsindex n .

1.2 Mikro-Reflektometrische Interferenzspektroskopie

Das im Arbeitskreis Gauglitz entwickelte System [8, 71], auch *4 λ -Aufbau* genannt, ermöglicht durch seinen Aufbau die Vereinfachung des Sensorsystems und den Einsatz als portablen Sensor. Das auf RIfS basierende System lässt durch den Einsatz weniger und voneinander unabhängiger Lichtquellen, 4 LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen, die zeitaufgelöste Bestimmung der optischen Schichtdicken dünner Interferenzfilme zu.

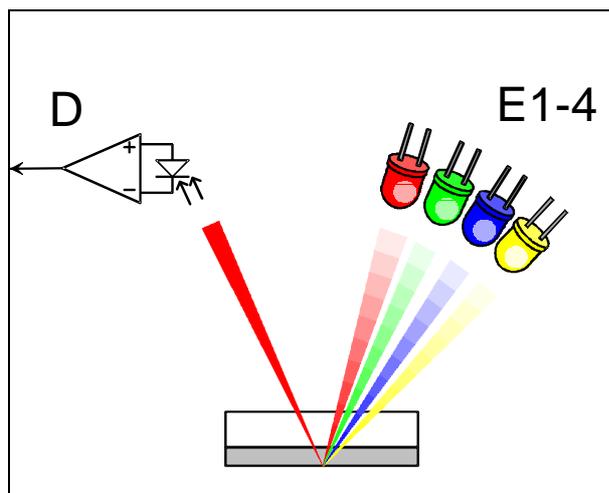


Abb. 3: Darstellung des 4λ -Aufbaus. Sequentielle Einstrahlung der einzelnen Wellenlängen auf ein Glassubstrat durch Ansteuerung diskreter Lichtquellen (E 1-4) und Detektion der reflektierten Intensität durch Photodiode D.

Die Verwirklichung des Aufbaus in Anlehnung an RIFs bedingt ein völlig neues Konzept. Beim konventionellen Weißlichtaufbau wird das emittierte Licht über Lichtwellenleiter zum Glassubstrat geführt und erfährt dort eine wellenlängenabhängige Modulation. Am Detektor wird diese spektrale Lichtinformation durch ein Diodenarray-Spektrometer wellenlängenabhängig quantifiziert. Das Konzept des 4λ -Aufbaus sieht eine Wellenlängenseparation in vier voneinander unabhängige Lichtquellen vor. Die zeitlich sequentielle Emission der einzelnen Wellenlängen ermöglicht die Vereinfachung der Detektoreinheit. Die Detektion vereinfacht sich auf die Messung der reflektierten Lichtintensität bei einer Wellenlänge, hierzu ist lediglich eine Photodiode erforderlich. Das System wurde als Freistrahlaufbau realisiert. Dabei wird das Licht der Leuchtdioden direkt über den Transducer auf den Detektor reflektiert. Die LEDs sind ringförmig um eine zentrale Photodiode angeordnet. Alle Lichtquellen strahlen mit einem definierten Winkel auf den Transducer ein. Da jede der vier Lichtquellen auf dem Transducer eine andere Stelle ausleuchtet, muss die Schicht über einen Bereich von mindestens 2 cm^2 homogen sein.

Aus Simulationsrechnungen ergaben sich 4 Stützpunkte und die Lage ihrer Wellenlängen zur Abschätzung der möglichen Schichtdickenauflösung. Die Schichtdicke berechnet sich aus diesen 4 Stützpunkten, die auf einer Halbwelle des Interferenz-

spektrums abgebildet werden (vgl. Abbildung 4). Dies bedeutet, dass die minimal detektierbare Schichtdickenänderung neben der Anzahl der Stützpunkte auch von deren Lage abhängt.

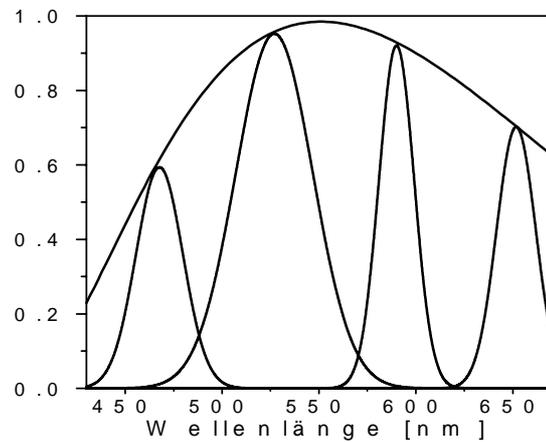


Abb. 4: Anpassung der Stützpunkte an die Halbwelle des Interferenzspektrums

Bei einem Einfallswinkel von 0° in einer planparallelen Schicht ist der Einfluss der Schichtdickenänderung Δd auf die reflektierte Intensität I aus Gleichung 10 gegeben durch:

$$\frac{\Delta I}{\Delta d} = -\frac{4\pi n}{\lambda} \sqrt{I_{\text{Substrat, Film}} I_{\text{Film, Superstrat}}} \sin\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) \quad (10)$$

Eine minimale Änderung der Reflektivität erhält man, indem die Stützpunkte am Extremum des Interferenzspektrums gewählt werden. Wählt man die Stützpunkte an den Wendepunkten des Interferenzspektrums, so erhält man eine maximale Änderung der Reflektivität. Die Darstellung einer Halbwelle des Interferenzspektrums erfolgt idealerweise über 4 Stützpunkte, wobei zwei der Stützpunkte auf die Wendepunkte zur Erreichung der maximalen Sensitivität und zwei an das Extremum zur Kontrolle der Interferenzschicht gelegt werden. Auch bei einer geringen Anzahl der Stützpunkte bleibt so der Vorteil der RIFs, eine systemimmanente Kontrolle der sensitiven Schichten, erhalten.

Aufgrund der bekannten 4 Stützpunkte muss die Schichtdicke der Interferenzschicht entsprechend angepasst werden. Die Präparation der sensitiven Schichten gestaltet

sich im Gegensatz zu den Weißlichtaufbauten aufwendiger, da der Interferenzfilms in einem Schichtdickenbereich von ca. 330 bis 350 nm präpariert werden muss.

1.3 Ellipsometrie

Ellipsometrie [9, 10] ist ein optisches Messverfahren, das zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex dünner Filme eingesetzt wird. Die Grundlage des Verfahrens ist, dass die optische Schichtdicke einer Probe mit dem Polarisationszustand bzw. dessen Änderung durch Reflexion an der Probe korreliert ist. Ellipsometrie basiert auf der Messung des Polarisationszustandes von polarisiertem Licht. Dabei wird der Polarisationszustand nach Reflexion oder Transmission relativ zum ursprünglichen Polarisationszustand bestimmt.

1.3.1 Spektrale Ellipsometrie

Die spektrale Ellipsometrie (SE) erlaubt eine parallele Bestimmung der physikalischen Schichtdicke und des komplexen Brechungsindex von dünnen Filmen. In der folgenden Abbildung 5 ist der schematische Aufbau des für die vorliegende Arbeit eingesetzten Spektral-Ellipsometers dargestellt.

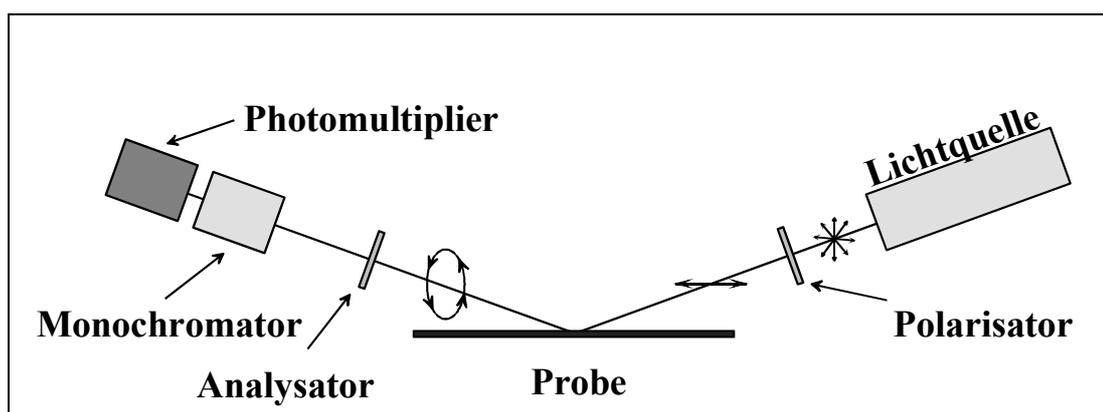


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines Spektral-Ellipsometers

In [11] wird die Funktionsweise der SE ausführlich beschrieben, deshalb wird an dieser Stelle nur auf das Wesentliche eingegangen.

Wird linear polarisiertes Licht an einer Oberfläche (Probe) gerichtet reflektiert, ist das reflektierte Licht im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Die mit diesem Messverfahren bestimmten Größen sind die so genannten ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bzw. $\tan \Psi$ und $\cos \Delta$. Dabei ist die Differenz der Phasenverschiebung des parallel δ_p und senkrecht δ_s polarisierten Lichts dem ellipsometrischen Winkel Δ gleichzusetzen.

Damit lässt sich die Phasenverschiebung Δ wie folgt definieren:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (11)$$

Δ kann Werte von 0° bis 360° annehmen.

Der Quotient der Beträge der Reflexionskoeffizienten entspricht

$$\tan \Psi = \frac{|r^p|}{|r^s|} \quad (12)$$

Ψ kann Werte von 0° bis 90° annehmen.

Aus den fundamentalen Gleichungen der SE

$$\rho = \frac{r^p}{r^s} \quad (13)$$

und

$$\rho = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad (14)$$

können die Messdaten an ein Modell des Schichtsystems angepasst werden.

Ein Schichtmodell wird mit den Gleichungen (11) bis (14) angepasst, man erhält die Werte des Brechungsindex n und der physikalische Dicke d der Probe. Die Richtigkeit der erhaltenen Werte hängt im Wesentlichen von der Güte des gewählten Schichtmodells ab.

1.4 Kontaktwinkelmessung und Tropfenprofilanalyse

Kontaktwinkel bilden sich im Dreiphasensystem fest / flüssig / gasförmig aus und sind Ausdruck für die Benetzbarkeit des Festkörpers durch die aufliegende Flüssigkeit.

Die Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels beruht auf der geometrischen Vermessung der Form des auf der Festkörperoberfläche aufliegenden Flüssigkeitstropfens.

In einem System aus Festkörper und Flüssigkeit herrschen zwischen den Molekülen der jeweiligen Phasen Kohäsions- und Adhäsionskräfte. Ob sich bei Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper ein Tropfen ausbildet, hängt von diesen Kräften ab. In Verbindung mit dem Konzept der Kohäsions- und Adhäsionsarbeit (nach DUPRE) wird als Kriterium der Benetzung der so genannte Spreitungskoeffizient S eingeführt [12, 30]. Er stellt die Differenz zwischen der Energie einer unbenetzten Festkörperoberfläche (W_{koh}) und der Energie einer vollständig mit einer Flüssigkeit benetzten Oberfläche (W_{adh}) dar.

$$S = W_{adh} - W_{koh} = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \quad (15)$$

An der Grenzfläche zweier verschiedener Phasen, hier Flüssigkeit und Festkörper, treten zwischenmolekulare Kräfte, die Adhäsionskräfte, auf. Sie bewirken das Aneinanderhaften verschiedener Phasen und sind somit die Ursache der Benetzung, der Ausbreitung des Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche. In diesem Fall ist der Spreitungskoeffizient positiv ($S > 0$). Das in Abbildung 6 zu beobachtende Phänomen der Tropfenbildung tritt auf, wenn die Kohäsionskräfte überwiegen und somit ein negativer Spreitungskoeffizient ($S < 0$) resultiert. In jeder Grenzfläche herrscht eine Grenzflächenspannung σ_{ij} , ebenso in der Grenze zwischen Festkörper und Gasphase. Die Indizes $i, j = s, l, g$ bezeichnen die beiden in Kontakt stehenden Phasen. Im Gleichgewicht muss die Summe der Horizontalkomponenten von σ_{sg} , σ_{sl} und σ_{lg} verschwinden, und es stellt sich zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Festkörper ein bestimmter Winkel ein, der so genannte Kontaktwinkel θ [13, 14].

Während bei flüssig-flüssig Systemen die Oberflächenspannungen direkt gemessen werden können, bedarf es bei der Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Festkörpern der Kenntnis der Kontaktwinkel, die unterschiedliche Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung auf dem Festkörper bilden.

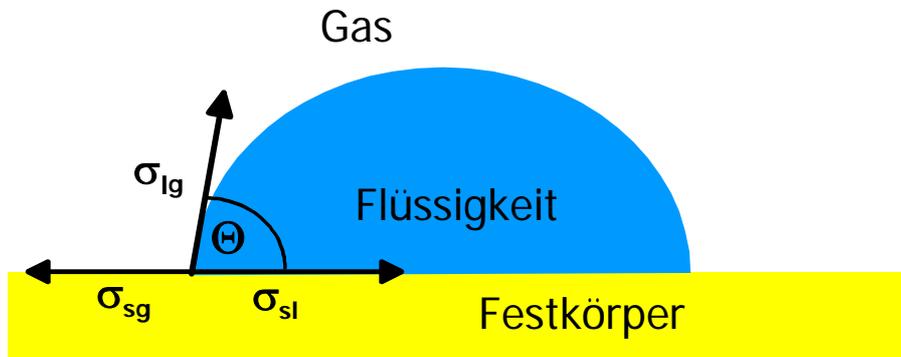


Abb. 6: Dreiphasenkontakt eines auf der Festkörperoberfläche aufliegenden Flüssigkeitstropfen

Die Grundlage für die Berechnung der freien Grenzflächenspannung σ stellt die Gleichung von *YOUNG* (16) dar. Nach Erhalt von Θ kann durch Lösen der Gleichung σ berechnet werden.

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \Theta \quad (16)$$

σ_{sg} ist die Grenzflächenspannung fest/gasförmig, σ_{sl} die Grenzflächenspannung fest/flüssig, σ_{lg} die Grenzflächenspannung flüssig/gasförmig und Θ der Kontaktwinkel.

Auf Grund dessen, dass die Grenz- und Oberflächenspannung nicht einzeln messbar sind, wird stattdessen ihre Differenz, die Benetzungsspannung, angegeben:

$$\sigma_b = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \Theta \quad (17)$$

Zur Bestimmung der Grenzflächenenergien besteht die Möglichkeit der Anwendung der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [15] mittels linearer Regression. Sie postulieren in ihrer Methode das Vorhandensein von polaren Anteilen (Wechselwirkung permanenter Dipole), sowie eines dispersen Anteils (Wechselwirkung induzierter Dipole) an der Grenzflächenspannung. Die Gesamtgrenz-

flächenspannung lässt sich aus der Summe der polaren und dispersen Anteile bestimmen.

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (18)$$

Bei der Anwendung von Testlösungen mit bekannten polaren σ_i^p und dispersen σ_i^d Oberflächenenergien kann der Kontaktwinkel bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Bestimmung der Kontaktwinkel und Oberflächenspannung am hochverzweigten Polymersystem die vielseitige Methode der Tropfenprofilanalyse (engl.: axisymmetric drop shape analysis, ADSA) angewendet. An dieser Stelle soll kurz auf die Methode eingegangen werden, weitere Erläuterungen finden sich in [14, 16].

Bei der Durchführung des Experiments werden mit einer CCD-Kamera Graustufenbilder aufgenommen und mit einer Graustufenanalyse die Tropfenprofile ausgewertet. Die spezielle Software berechnet anhand weniger Punkte ein komplettes Profil des Tropfens, wobei es möglich ist, mehrere Profile zu berechnen und zu mitteln. Das Ziel hierbei ist, die Form eines experimentellen Tropfens an ein theoretisches Tropfenprofil entsprechend der Laplace-Gleichung unter der Verwendung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung als justierbarem Parameter anzupassen. Hieraus resultieren das Tropfenvolumen, der Radius, der Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung.

1.5 Oberflächenrauigkeit

Die realen Proben zeigen im Gegensatz zu idealen und homogenen Oberflächen gewisse Oberflächenunebenheiten, denn selbst sehr glatte Proben zeigen Stufen im atomaren Maßstab. Diese können mit AFM sichtbar gemacht werden, Unebenheiten im Bereich von einigen *nm* können mit Oberflächenprofilmessgeräten (Alphastep Surface Profiler) untersucht werden. Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Oberfläche mit einer Diamantspitze abgefahren und die resultierende Höhenänderung aufgezeichnet [17].

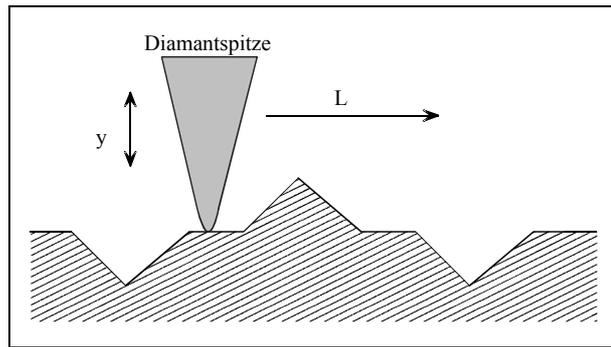


Abb. 7: Oberfläche einer Probe wird mit der Diamantspitze abgetastet

Die Rauigkeit einer Oberfläche wird mit folgenden Gleichungen errechnet:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad \text{bzw.} \quad R_q = \left(\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

L beschreibt die Länge der abgetasteten Strecke und y die Position der Spitze. R_a ermöglicht die Beschreibung der Unebenheiten, die symmetrisch zur Basislinie verlaufen, während bei unsymmetrischen Unebenheiten die Rauigkeit mit R_q beschrieben werden kann.

1.6 Thermische Analyse (μ -TA)

Gemäß nationaler und internationaler Norm [18] gilt: „*Thermische Analyse (TA) ist der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Substanz einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist*“.

Die Messung erfasst primär stets physikalische Parameter (Temperatur, Masse, Wärme), die aber auch Informationen über chemische Vorgänge liefern können. Unter den Bedingungen einer die Temperatur ändernden Versuchsdurchführung kommt es aber nie zum thermodynamischen Gleichgewicht. Infolge der endlichen Abmessung, der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Probe sind Temperaturgradienten und bei chemischen Umsetzungen Konzentrationsgradienten inner-

halb der Probe unvermeidbar. Beide nehmen mit steigender Aufheizgeschwindigkeit, steigender Probenmasse und abnehmender Wärmeleitfähigkeit derselben generell zu [19].

Eine neuerdings eingeführte Methode ist die *mikro-thermische Analyse* (μ -TATM) mit der sowohl räumliche als auch bezüglich der Wärme im Mikromaßstab gemessen werden kann. Die mikro-thermische Analyse verbindet Methoden der thermischen Analyse mit den hoch ortsauflösenden Positioniermethoden der Rastersonden-Mikroskopie. Auf Grund dieser Anordnung wird die Möglichkeit eröffnet, eine zu untersuchende Oberfläche auf ihre thermischen Eigenschaften verbunden mit einer räumlichen Auflösung in der Größenordnung eines μm (10^{-6}m) zu betrachten. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Analyse nicht nur die Topografie der Oberfläche – wie in der Rastersondenmikroskopie üblich – abgebildet, sondern auch Kontraste der Wärmeleitfähigkeit von Bereichen nahe der Oberfläche erfasst werden können. Die Abbildungen ermöglichen die Auswahl von Orten, an denen dann im Folgenden Eigenschaften wie der Temperaturbereich eines Glasübergangs oder eines Schmelzvorgangs mit hoher Ortsauflösung gemessen werden können [20].

Der Aufbau der μ -TA ist in Abbildung 8 [21] dargestellt. Die bei dieser Methode verwendete Spitze stellt die eigentliche markante Änderung gegenüber der bekannten Rasterkraftmikroskopie (AFM) dar. Die Spitze wird aus einem Wollastondraht gefertigt, dieser besteht aus einem $5\ \mu\text{m}$ dicken Platindraht, welcher mit einem $400\ \mu\text{m}$ dicken Silbermantel umgeben ist. Der Draht wird über ein kurzes Stück freigelegt und zu einer Spitze geformt. Die ummantelten Drahtenden werden zum Schwingarm zusammengefasst und mit einem Spiegel versehen, der den zur Auslenkungsmessung benötigten Laserstrahl reflektiert.

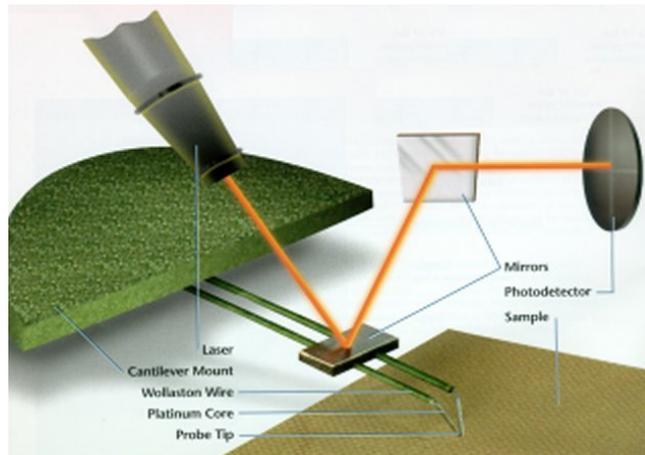


Abb. 8: Prinzipieller Aufbau des μ -TA Set-up [21]

Die Temperatureinstellung an der Drahtspitze geschieht durch einen definierten Heizstrom, der durch den Draht geleitet wird. Während der Messung befindet sich die Spitze in unmittelbarem Kontakt mit der Probe, dies führt allerdings zu einem von der Temperaturleitfähigkeit der Probe innerhalb der Kontaktfläche abhängigen Temperaturverlust. Durch Aufzeichnung der elektrischen Leistung an der Spitze kann die Temperaturleitfähigkeit innerhalb des Rasters abgebildet werden. Aus dem erhaltenen topografischen oder Temperatur Profil können einzelne abgerasterte Punkte ausgewählt und weitere Untersuchungen durchgeführt werden [22, 23].

2 Sensitive Polymersysteme

Die IUPAC [24] unterscheidet zwischen chemischen und physikalischen Sensoren. Ein chemischer Sensor ist eine Vorrichtung, die eine chemische Information in das entsprechende analytische verwertbare Signal wandelt. Er besteht grundsätzlich aus den funktionellen Einheiten Rezeptor und Wandler. Die Rezeptoren werden nach drei Funktionsprinzipien unterteilt: man unterscheidet physikalische, chemische und biochemische Rezeptoren, in Anlehnung an die Quelle des analytischen verwertbaren Signals. Die Einheit „Wandler“ wird laut IUPAC in optische, elektrochemische, massenempfindliche, magnetische und thermometrische Vorrichtungen eingeteilt. Die Analyse mit optischen Sensoren beruht, im Hinblick auf den Wandler, auf Än-

derung der Absorption, der Reflexion, der Lumineszens, der Fluoreszens, des Brechungsindex oder der Lichtstreuung.

Soll ein Sensor zur Analyse benutzt werden, so ist es wichtig, Angaben

1. zur Beschaffenheit des Sensors,
2. zu den Bedingungen für seine Anwendung (der Selektivität),
3. zu seiner Stabilität
4. sowie zu der Art der Messwerte und der Kalibrierung

zu machen [25, 26].

In der vorliegenden Arbeit wurden optisch-chemische Sensoren untersucht. Ein Sensor bestand aus einer transparenten, gaspermeablen Polymermembran. Das Polymer wurde auf einen Glastransducer mittels Spin-coating Verfahren aufgebracht.

Während das Luft-Schadgasgemisch über den Sensor geleitet wird, wechselwirkt das Polymer mit dem Schadgas. Diese Reaktion wird mit der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIFS) verfolgt, wenn das Polymer quillt und es zu einer Verschiebung des Interferogramms kommt. Die chemische Information besteht in der Änderung der relativen Schichtdicke des Polymers, abhängig von der jeweilig applizierten Konzentration an Schadgas.

2.1 Dünne polymere Filme als Sensoren

Als dünn wird etwas üblicherweise dann bezeichnet, wenn es ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis besitzt. Der Begriff „Schicht“ oder „Film“ taucht dort auf, wo es sich um im Vergleich zu üblicherweise verwendeten Probenabmessungen oder technischen Bauteilen dünne Materialien handelt, wie zum Beispiel in dieser Arbeit dünne Schichten oder in der Membrantechnologie.

Hier zielt die Verwendung dünner polymerer Schichten auf eine Eigenschaftskombination bei der Wechselwirkung von Luft-Gasgemisch und Polymer in einer dickenveränderlichen Funktion ab. Verschiedene Arbeiten beschäftigen sich mit die-

sen Anwendungen in der Sensorik [27, 61, 70] oder auch in der Membrantechnologie [28].

Sensoren

Das Überwachen von Prozessen oder das Aufspüren von Gasen auch in geringer Konzentration ist häufig sicherheitsrelevant. Dabei ist es in der Regel nötig, das Auftreten eines Stoffes sofort zu bemerken, der Sensor muss also augenblicklich ansprechen. Dafür eignet sich besonders die Änderung einer spezifischen Eigenschaft des Sensormaterials durch Absorption oder wie in der vorliegenden Arbeit durch Adsorption der zu detektierenden Moleküle. Um eine hohe Sensitivität und kurze Ansprechzeit zu erreichen, lassen sich am besten dünne organische Filme einsetzen. Die Vielzahl polymerer Stoffe und ihrer Eigenschaften ermöglichen es, Sensoren selektiv ansprechbar zu machen.

So wurden verschiedene sensitive Polymere auf ihr Ansprechverhalten hin untersucht. Bei den verwendeten porenfreien Polymerschichten, wie z.B. Polydimethylsiloxan (PDMS), beruht die Änderung der Eigenschaft auf dem Unterschied in der Löslichkeit und in der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase im Polymer. Andere verwendete und vornehmlich untersuchte Polymere, die eine Porenstruktur aufweisen, zeigen Änderungen ihrer Eigenschaften auf Grund der vorhandenen Hohlräume in der Polymerstruktur, dem so genannten *freien Volumen*, durch das das Gas diffundieren kann [29]. Diese Eigenschaften sind materialabhängig und lassen sich durch die Permeabilität eines Polymers für das jeweilig zu detektierende Gas ausdrücken.

Herstellungsverfahren

Beim Spin-coating (Schleuder-Beschichten) wird der zu beschichtende Glaträger (Substrat) auf einem Drehteller fixiert. Auf den Träger wird eine Lösung aufgebracht, die sich durch Drehen des Tellers gleichmäßig verteilt. Wenn das Lösemittel verdampft, bildet sich ein fester Polymerfilm. Auf Grund unterschiedlicher Krite-

rien wie Molmasse, Lösungskonzentration, Rotationsgeschwindigkeit und -dauer lassen sich unterschiedlich dicke Schichten herstellen. Nach Pethrick und Rankin [74] hängt die Qualität von Spin-coating Filmen vom Produkt der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und der Konzentration c ab, wobei ein Optimum für $[\eta] \cdot c = 1$ erreicht ist. Spin-coating eignet sich für die Herstellung von Filmen sehr geringer bis mittlerer Filmstärke (~ 3 nm bis $\sim 30 \mu\text{m}$), da bei zu hoher Konzentration eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf der Unterlage nicht mehr möglich ist.

Struktur und Eigenschaften dünner Filme

Die uns bekannten Eigenschaften von Werkstoffen sind keineswegs intrinsischer Natur, d.h. materialspezifische Kenngrößen. Sie hängen in hohem Maße von der makroskopischen und mikroskopischen Struktur des Materials ab. Diese Aussage gilt nicht ausschließlich für die polymeren Werkstoffe, sondern auch für andere Materialien. Ein Beispiel hierfür ist die Textur in einem metallischen Bauteil, die eine Orientierung bestimmter Kristallebenen und somit anisotropes Verhalten bedeutet, oder der Kristallinitätsgrad bei Polymeren, der mechanische und physikalische Eigenschaften, wie z. B. das thermische Verhalten oder den Diffusionskoeffizienten, beeinflusst. Die Größe der verwendeten Polymere und damit ihre Struktur sind maßgebend für die Beeinflussung ihrer Eigenschaften. Darüber hinaus kann auch die Morphologie selbst von der Dimension einer Polymerstruktur abhängen. Die häufigsten Änderungen der Eigenschaften sind demzufolge auf eine veränderte Struktur zurückzuführen und hängen nur indirekt von der veränderten Größe ab.

Morphologie

In einer einheitlichen Substanz befindet sich ein Molekül in verschiedenen Situationen, je nach dem, ob es sich im Innern des Materials, also ringsum umgeben von gleichen Molekülen, oder an der Ober- bzw. Grenzfläche des Materials, demnach teilweise umgeben von Molekülen eines anderen Stoffes, befindet [30]. Hierbei treten unterschiedliche Kräfte auf, die eine unterschiedliche Molekülanordnung im

Innern und an der Oberfläche bewirken können. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Struktur des Polymers nach der Präparation von Bulk-Material zu oberflächennahen Bereichen des Glases abhängt, also von der Filmdicke. In der Arbeit [31], die in der Literatur gefunden wurden, konnte festgestellt werden, dass sich die Polymerkettenachsen bei der Präparation mittels Spin-coating Verfahren bevorzugt in der Filmebene anordnen. Zur Verdeutlichung dient hierzu das von Coburn und Pottiger vorgeschlagene Modell der Filmbildung aus der Lösung, demzufolge die beschriebene Kettenanordnung als zwingend erscheint.

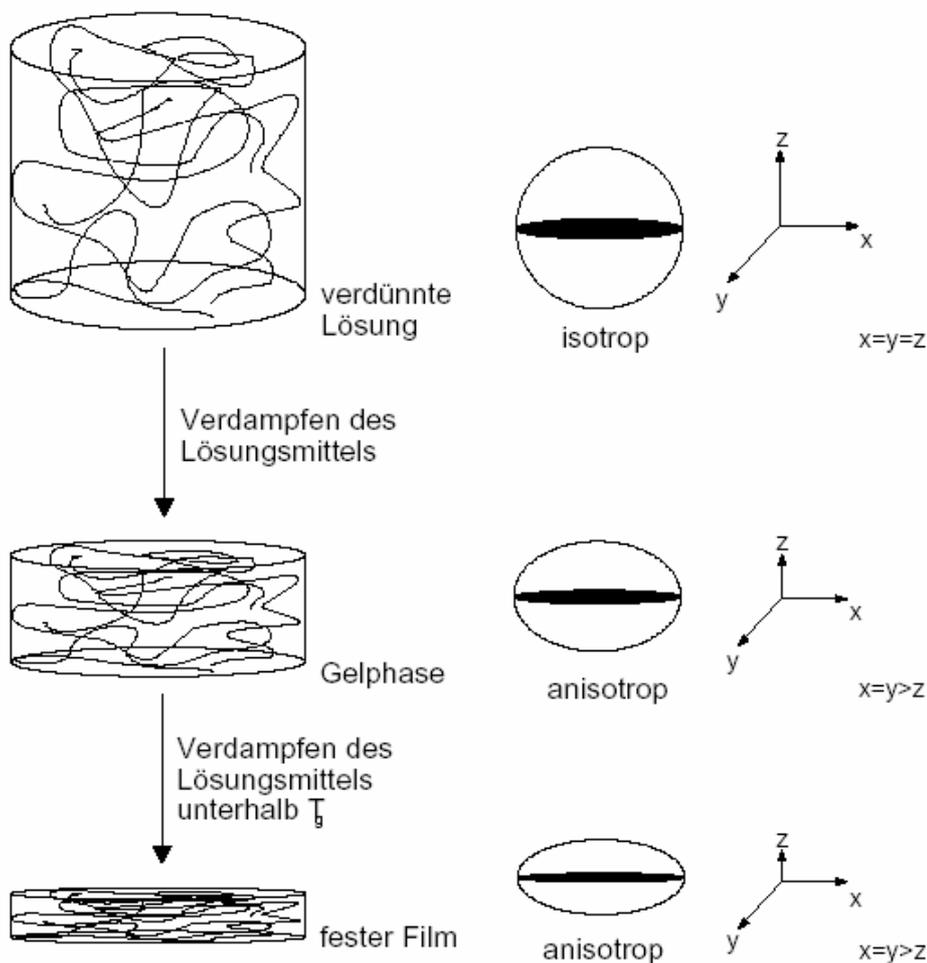


Abb. 9: Modell der Filmbildung aus der Lösung. Die linke Reihe zeigt das Verhalten der Moleküle während der Filmbildung, die mittlere die wachsende Anisotropie und die rechte das Verhältnis der molekularen Dimensionen [82].

Das Modell beschreibt die Filmbildung als einen Prozess, bei dem, ausgehend von einer verdünnten Lösung des Polymers, das Lösemittel sukzessive verdampft, sich eine Gelphase bildet und schließlich ein fester Polymerfilm entsteht.

Während dieses Prozesses erreicht die Lösung sehr schnell eine ausreichende Konzentration, so dass die Glasübergangstemperatur T_g unterschritten und die zu diesem Zeitpunkt bestehende Molekülstruktur eingefroren wird. Die in der Abbildung 9 verdeutlichte Anisotropie resultiert aus dem Unterschied in den molekularen Dimensionen parallel und senkrecht zur Filmebene. Die molekularen Dimensionen hängen unter anderem auch vom Herstellungsverfahren ab. So wurden von Despotopoulou et.al. [32] Polymerfilme, die per Spin-coating hergestellt wurden, mit polarisierter IR-Strahlung untersucht. Die Ergebnisse verdeutlichten die parallele Anordnung der Polymerhauptketten parallel zur Filmoberfläche. Bei abnehmender Filmdicke treten bereits ab $d \approx 50$ nm Konformationsstörungen der Hauptketten auf.

Diese Betrachtung der Strukturen und Eigenschaften dünner polymerer Schichten lässt die Behauptung zu, dass es ein definiertes und exaktes Arbeiten erfordert, um die Reproduzierbarkeit bei der Präparation der Sensoren mittels Spin-coating zu gewährleisten. Ein weiterer Aspekt aus dieser Betrachtung ist die Struktur der Polymermatrix, die durchaus abhängig ist vom Herstellungsverfahren der dünnen Schichten. Somit hat das Herstellungsverfahren auch Einfluss auf die Ausbildung und Gestalt von Hohlräumen in der Polymermatrix.

2.2 Gastransport in Polymeren

Die Permeation eines Gases durch ein Material bezeichnet einen Vorgang, bei dem die Moleküle eines Gases aufgrund ihrer Eigenschaften und herrschender äußerer Bedingungen in das Material eindringen, sich dort anreichern und wieder aus ihm austreten. Die Permeation in eine nicht poröse Polymerschicht kann durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben werden [29]. In porösen Membranen erfolgt der Gasedurchgang, indem sich die Gasmoleküle in den Poren anreichern und diese durchwandern. Die Trennung von Gasgemischen mit porösen Membranen beruht auf einem Siebeffekt und hängt vom kinetischen Durchmesser der Gasmoleküle und von ihrer Geschwindigkeit ab.

2.2.1 Gastransport in der Polymermatrix

Der Gastransport durch dichte, also porenfreie Polymere wird im Wesentlichen durch drei Vorgänge bestimmt: Die Sorption der Gasmoleküle an der Oberfläche, die Diffusion in die Polymermatrix und die Desorption aus der Polymermatrix. Der Gesamtvorgang wird daher als Lösungs-Diffusions-Transport bezeichnet. Einfluss auf das Sorptions- und Diffusionsverhalten eines Gases in einer Polymermatrix haben dabei zum einen die Molekülgröße und die kritische Temperatur T_{krit} des Gases, bzw. ihr Abstand zu der Temperatur, die während des Transportvorganges herrscht. Zum anderen beeinflussen Konstitution (linear, verzweigt), Morphologie (amorph, teilkristallin, Anteil freien Volumens) und Phasenzustand (glasartig, gummiartig) des Polymeren selbst die Löslichkeit des Gases in der Matrix und die Geschwindigkeit des Transportvorganges [33, 34].

Zur Beschreibung des Transportvorganges lässt sich dieser in die beiden physikalischen Vorgänge der Lösung der Moleküle im Polymer (Sorption) und der Bewegung der Moleküle in die Polymermatrix (Diffusion) zerlegen.

Sorption

Die Aufnahme von Gasen oder Dämpfen in eine Polymermembran wird als Sorption bezeichnet. Die Permeation wird wie zuvor durch einen dreistufigen Prozess erklärt, somit kann die Permeabilität P_i durch das Produkt aus Diffusionskoeffizienten D_i und Löslichkeitskoeffizienten S_i beschrieben werden:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (20)$$

Je nach Wechselwirkung, die zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander bzw. zwischen Lösungsmittel und Polymer auftreten, unterscheidet man zwischen zwei Arten von Sorption [35, 36]:

- *Sorption nach Henry*: Dieses Gesetz beschreibt den einfachsten Fall einer Sorptionsisothermen. Für diese Sorptionsisotherme ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der im Polymer sorbierten Stoffmenge c und dem Partialdruck p [37]:

$$c = S \cdot p \quad (21)$$

Bei der Proportionalitätskonstanten S handelt es sich um die Henry-Konstante bzw. die Löslichkeit. Die Sorption nach Henry wird beobachtet, wenn die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel-Lösungsmittel und Lösungsmittel-Polymer geringer sind als die zwischen Polymer-Polymer. Somit stellt dieses Sorptionsverhalten einen Grenzfall für niedrige Konzentrationen von sorbiertem Gas dar.

- *Dual-mode-sorption-Modell*: Für glasartige Polymermatrices kann Gleichung 21 nach Henry das experimentell gefundene Sorptionsverhalten jedoch nicht hinreichend genau beschreiben. Dies hat zur Entwicklung des so genannten dual-mode-sorption-Modells geführt [36, 38, 39, 75, 76]. Es geht davon aus, dass sich das Gas in zwei verschiedenen Moden löst, nämlich im Henry-Mode, was der normalen Löslichkeit in der Matrix entspricht, und im Langmuir-Mode, in dem die Gasmoleküle in Mikro-Hohlräume eingefangen werden:

$$c = c_D + c_H = S \cdot p + \frac{c_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (22)$$

(c_H' maximale Langmuir-Kapazität, b Affinitätskonstante der Langmuirplätze bzw. dem Krümmungsparameter der Langmuir-Funktion). Die Gesamtkonzentration des Gases in der Matrix ist somit die Summe der in den beiden Moden vorliegenden Konzentration ($c_{D(Dissolved)}$ Henrysche Lösung, $c_{H(Holes)}$ Lösung in den Langmuir-Domäne). Die postulierten Mikrohöhlräume, die aus den unterhalb T_g eingefrorenen mikrobrownschen Bewegungen resul-

tieren, werden mit steigendem Druck sukzessive mit Gasmolekülen gefüllt. Bei geringen Partialdrücken tragen beide Moden zur Sorption bei, bei steigender Konzentration geht der Kurvenverlauf wegen der Linearität der Henryschen Lösung in eine Sättigungskurve über, vgl. Abbildung 10.

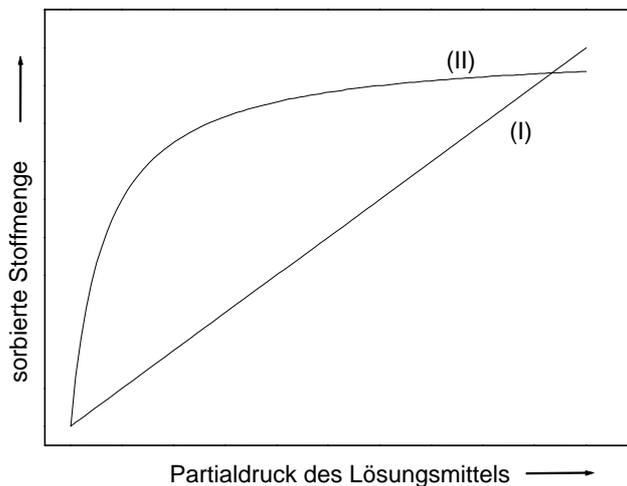


Abb. 10: Sorptionsverhalten nach Henry (I) und dual-mode-sorption-Modell (II)

In Abbildung 10 wird qualitativ die Abhängigkeit der sorbierten Stoffmenge und des Partialdrucks des Lösungsmittels für die oben vorgestellten Sorptionsmodelle gezeigt. Der lineare Verlauf stellt die Sorption nach Henry (I) dar, das Sättigungsverhalten der Sorption nach dem dual-mode-sorption-Modell wird durch den gekrümmten Graphen (II) dargestellt.

Diffusion

Die Diffusion in und aus einer Polymermatrix ist die Grundlage vieler Sensoreffekte, wobei sich die einzelnen Sensoren dann nur noch in der Art der Übersetzung in ein messbares Signal unterscheiden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten optischen Sensoren werden die in der optisch funktionellen Schicht induzierten Quellungen um den Betrag Δd und der Änderung des Brechungsindex um den Betrag Δn in ein auswertbares Intensitätssignal übersetzt.

Ficksche Diffusion

Ein im Polymer gelöstes Molekül wird als Folge seiner thermischen Bewegungen und der Kettenbewegung der es umgebenden Makromoleküle ungerichtet hin und her wandern. Ist diesen ungerichteten Bewegungen ein Konzentrationsgradient überlagert, so entsteht eine gerichtete Bewegung, und das Molekül diffundiert entlang des Gradienten in und aus der Polymermatrix. Die Konzentration der Analytmoleküle ändert sich während dieses Vorgangs bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Bei einem nichtstationären Zustand, d.h. wenn sich das Konzentrationsprofil mit der Zeit ändert, wird das 2. Ficksche Gesetz zur Beschreibung der Diffusion angewendet [36, 40, 41].

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (23)$$

Mit diesen Gleichungen lassen sich der Stofftransport und die zeitliche Änderung der Konzentration von Gasen in Polymeren beschreiben.

2.3 Glastemperatur

Die Glasübergangstemperatur T_g (auch Glaspunkt oder Glastemperatur genannt) eines Polymeren ist die Temperatur, bei der es vom glasartigen in den kautschukelastischen Zustand übergeht [40]. Molekular erklärt sich dieser Übergang dadurch, daß oberhalb T_g die Makromoleküle ausreichend Beweglichkeit besitzen, um Nebenvalenzbindungen zu überwinden, Verschlaufungen zu lösen und aneinander abzugleiten, wohingegen sie unterhalb T_g „eingefroren“ sind. Makroskopisch ist der Übergang u. a. mit einer Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verbunden [42].

In Abbildung 11 ist das spezifische Volumen eines Polymeren als Funktion der Temperatur ober- und unterhalb T_g dargestellt. Das Volumen eines Polymeren nimmt mit der Temperatur zu, weil die Moleküle und Molekülgruppen thermisch aktivierte Bewegungen ausführen, deren Amplitude bzw. Reichweite mit der Tem-

peratur zunimmt und die dann mehr Platz, so genanntes freies Volumen, erfordern. Oberhalb T_g besteht dabei ein thermodynamisches Gleichgewicht, weil die Bewegungen schnell genug ausgeführt werden können. Unterhalb T_g sind die Molekülbewegungen behindert. Das Polymer kann bei einer Änderung der Temperatur nicht schnell genug relaxieren, so dass es nicht im Gleichgewichtszustand ist. Das reale Volumen einer Polymermatrix unterhalb T_g ist daher nicht das thermodynamische Gleichgewichtsvolumen, sondern besitzt zusätzlich einen Anteil an unrelaxiertem freiem Volumen.

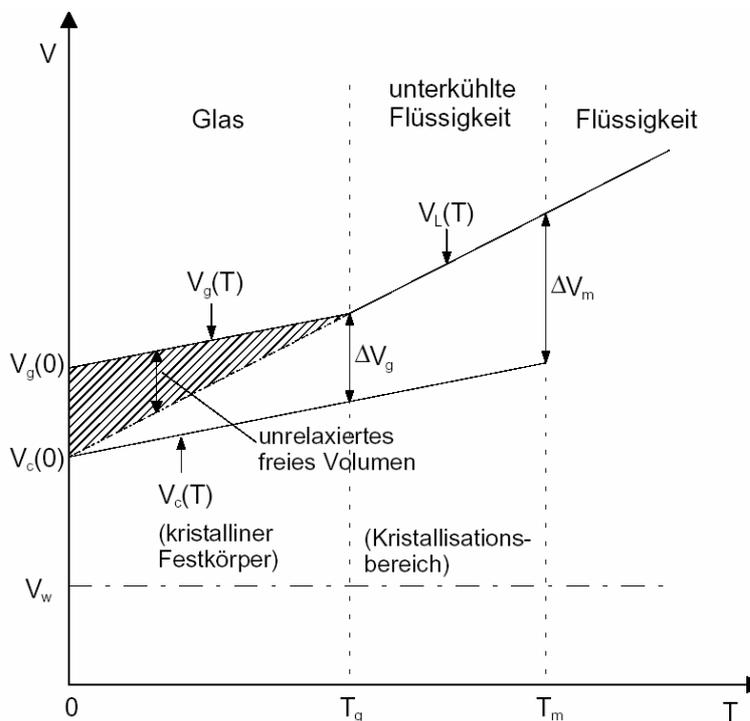


Abb. 11: Spezifisches Volumen von Polymeren als Funktion der Temperatur. (Modell der thermischen Ausdehnung [43]). Es sind: T_m Schmelztemperatur des kristallinen Festkörpers; T_g Glasübergangstemperatur; V_w van-der-Waals-Volumen; $V_c(0)$, $V_g(0)$ Volumen des kristallinen Festkörpers und des Glases bei $T = 0$ K; $V_c(T)$, $V_g(T)$, $V_L(T)$ Volumen des kristallinen Festkörpers, des Glases und der Flüssigkeit bei $T > 0$ K

Die Glastemperatur hängt von der chemischen Zusammensetzung, der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung und der Konstitution (Verzweigungen) ab. Indirekt wird sie auch von der (physikalischen und mechanischen) Vorgeschichte und den Verarbeitungsparametern des Polymeren beeinflusst, die, ebenso wie die Konstitution, die Morphologie beeinflussen. Daraus resultiert, dass ein Polymer un-

terschiedliche Glas temperatur aufweisen kann, je nachdem, in welchem strukturellen Zustand es vorliegt. Wenn man die zuvor aufgeführten Argumente betrachtet, scheint eine Abhängigkeit der Glas temperatur von der Filmdicke als wahrscheinlich. Durch thermische Behandlung nach der Präparation können eventuell resultierende Struktureinflüsse ausgeschaltet werden. Wenn man sich verschiedene Arbeiten zu dieser Thematik betrachtet, erhält man die Aussage, dass die Abhängigkeit der Glas temperatur von der Filmdicke dennoch unterschiedliche Ergebnisse zeigt [44, 45].

Die am Glasübergang sprunghaft zunehmende Kettenbeweglichkeit wird durch die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat eingeschränkt, was zu einer Erhöhung von T_g führt. Die gemessene Glas temperatur hängt also davon ab, ob die mobilitäts-erhöhende Wirkung einer freien Oberfläche oder die mobilitätserniedrigende Wirkung des Substrates überwiegt. Die hieraus gewonnen Erkenntnisse lassen die Erklärung für die Zunahme des freien Volumens in der Polymermatrix mit $T > T_g$ zu.

2.4 Freies Volumen

Bei einer hohen Abkühlrate eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit finden nicht alle Bausteine ihre Gleichgewichtspositionen und es entstehen in der eingefrorenen Struktur „Defekte“ von atomaren Abmessungen. Beim Aufheizen des Glases können diese „freien Volumina“ V_f ähnlich wie Kristalldefekte agglomerieren; die - größeren freien Volumina ermöglichen dann intermolekular-kooperative Segmentbewegungen [41]. Das von Polymersegmenten besetzte Volumen bezeichnet man mit V_o („o“ von engl. „occupied“). Das Gesamtvolumen V setzt sich additiv aus V_f und V_o zusammen [40]:

$$V = V_o + V_f \quad (24)$$

Das freie Volumen ist eine Funktion der Temperatur. V_f ist für eine Flüssigkeit (Schmelze) groß und für einen Festkörper klein. Für V_o gilt:

$$\frac{\delta V}{\delta T} \approx 0 \quad (25)$$

Die durch die Temperatur induzierte Änderung in V ist also allein auf eine Änderung im freien Volumen V_f zurückzuführen.

Das fraktionelle freie Volumen f entspricht dem Anteil des freien Volumens am Gesamtvolumen

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{V - V_o}{V} \quad (26)$$

Die Berechnungen nach Bondi [46, 47] und Park [48] gestatten die Ermittlung von f .

2.5 Mikroporöse Polymersysteme

Während bei gummiartigen, porenfreien Polymeren der Nachweis eines Gasgemisches hauptsächlich von der Polarität bzw. Polarisierbarkeit der Analytmoleküle und damit verbunden der unterschiedlichen Permeabilität abhängt, beobachtet man für mikroporöse Polymere eine andere Erkennungsstruktur. Zur Trennung von Gasen mit mikroporösen Polymermembranen kommen der Molekularsiebeffekt sowie der Lösungs-Diffusions-Effekt in Betracht [29]. Als Erkennungskriterium nutzt man die Teilchengröße des Analyten. Denn bei den sehr harten, glasartigen mikroporösen Polymersystemen gilt, je größer das potentielle Analytmolekül ist, desto stärker wird dessen Sorption aufgrund der vorliegenden Porengrößenverteilung im Polymer gehindert. Um den Molekularsiebeffekt zu nutzen, müssen Membranen mit Poren hergestellt werden, deren Durchmesser zwischen den Durchmessern der zu trennenden Gasteilchen liegen.

Bei amorphen Polymeren unterscheidet man je nach Größe der vorliegenden Hohlräume zwischen ultramikro-, mikro-, meso- und makroporösen Systemen [49].

Tab. 1: Klassifizierung der Porengröße

	ultramikroporös	mirkoporös	mesoporös	makroporös
d [nm]	< 0,7	0,7-2	2-50	>50

Die Beobachtung der größenselektiven Trennung von Gasteilchen kann über den Lösungs-Diffusions-Mechanismus erklärt werden. Nach Graham verläuft der Durchtritt eines Gases durch einen Polymerfilm in drei Schritten. Als erstes muss das Gas im Membranmaterial in Lösung gehen (absorbieren), daraufhin müssen die Gasteilchen durch das Polymer hindurchdiffundieren, und schließlich muss das Gas wieder desorbiert werden. Die hierbei entscheidende Größe ist das besetzte Volumen V_0 . Einem Polymer ist es nicht möglich den gesamten makroskopischen Raum, den es einnimmt, mit seinen Ketten vollständig zu füllen. Bei amorphen Polymeren entstehen zwischen den Ketten Lücken, die aufgrund konformativer Einschränkungen wie z.B. Bindungswinkel oder sterischer Hinderung nicht gefüllt werden können. Somit ist ein bestimmter Teil dieser Lücken zur Aufnahme von Gasteilchen geeignet. Durch das freie Volumen V_f kann die Selektivität des verwendeten Polymers charakterisiert werden. Die Teilchen mit kleinerem Moleküldurchmesser als das freie Volumen V_f können ungehindert durch die Membran transportiert werden und Teilchen mit größerem Moleküldurchmesser nur sehr langsam bzw. überhaupt nicht. Somit sinkt die Anzahl besetzbarer Lücken mit zunehmendem Volumen der Analytmoleküle, was in Abbildung 12 graphisch dargestellt ist.

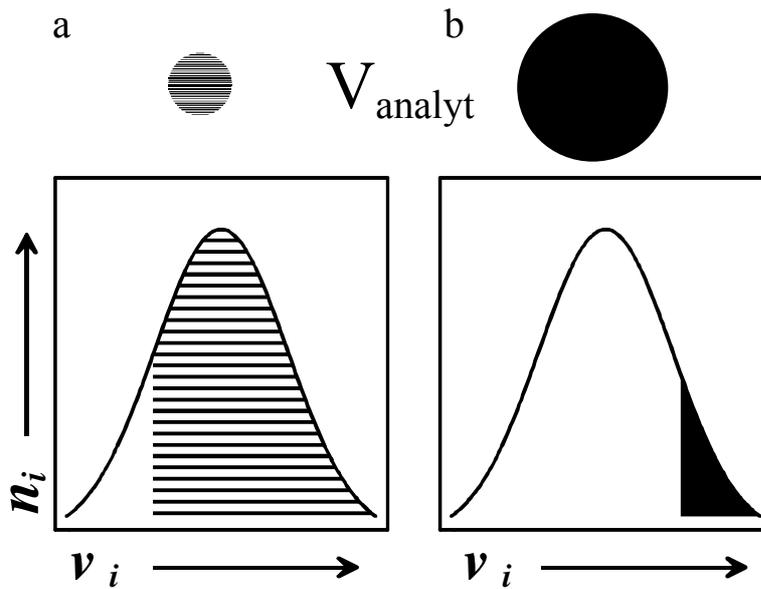


Abb. 12: Darstellung des Einflusses der Porengrößenverteilung und der Analytgröße auf die Sorption: a) zugängliches freies Volumen V_f bei kleinem Analytmolekül, b) zugängliches V_f bei großem Analytmolekül.

Da dieses freie Volumen bei amorphen Polymeren im Allgemeinen weit größer als bei kristallinen Polymeren ist, werden für die Gastrennung nahezu ausschließlich amorphe Polymere eingesetzt.

Die Porengrößenverteilung eines mikroporösen Systems kann mit positron annihilation lifetime spectroscopy (Positronenlebensdauerspektroskopie, PALS) charakterisiert werden [29, 47, 50].

Der kinetische Durchmesser σ_{kin} kann zur Abschätzung der Analytgröße herangezogen werden, da die Transporteigenschaften von Analytmolekülen in Polymermembranen mikroporöser Systeme mit dem kinetischen Durchmesser σ_{kin} korreliert sind. σ_{kin} kann über die Van-der-Waals-Parameter, den kritischen Druck, die kritische Temperatur, das Lennard-Jones-Potential sowie für polare Moleküle mit dem Stockmayer Potential abgeschätzt werden [51].

2.6 Hochverzweigte Polymere

Polymere als große Molekülgebilde sind seit langem für die unterschiedlichsten Anwendungen, sei es in der Technik oder Forschung bekannt. Aber erst Ende der 80er Jahre wurde von den Wissenschaftlern Kim und Webster der Begriff der hochverzweigten Polymere eingeführt. Diese Polymere gehören wie Dendrimere zur Gruppe der Kaskadenpolymere und besitzen eine dreidimensionale, hochverzweigte Struktur ohne Vernetzungspunkte. Als eine der gängigsten Reaktionen zur Herstellung solcher Polymerstrukturen dient die Synthese mit AB_2 -Monomeren, somit sind keine aufwendigen Synthesealgorithmen nötig. Ein entscheidender Strukturparameter von hochverzweigten Polymeren ist der Verzweigungsgrad. Auf Grund ihrer ungewöhnlichen Struktur besitzen hochverzweigte Polymere interessante Eigenschaften wie niedrige Viskosität in Lösung und in Schmelzen, weshalb das Interesse an dieser Materialklasse in der Vergangenheit stetig zunahm [52]. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Struktur der verwendeten hochverzweigten Polymeren, im Englischen als hyperbranched polymers (HBP) bezeichnet, aus AB_2 -Monomeren mit ihren unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

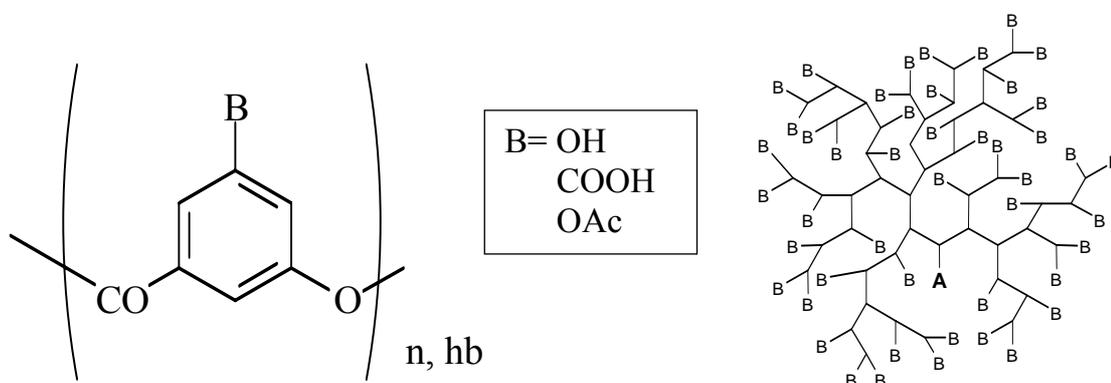


Abb. 13: Chemische Struktur der HBP sowie die Angabe der verschiedenen funktionellen Gruppen **B**

Zur Erklärung der Darstellung der hochverzweigten Polymere in Abbildung 13, kann von Sternpolymeren ausgegangen werden, die aus einem Kern, aus welchem drei oder mehr lineare Ketten hervorgehen, bestehen und bei weiterer sternförmiger Verzweigung Kaskadenpolymere resultieren. Die hochverzweigten Polymere lassen sich ebenfalls hier einordnen, jedoch ohne eine vernetzte Struktur. In ihnen ist kein

Polymerrückgrat wie in lineare Polymeren mit Lang- und Kurzkettenverzweigungen erkennbar. Da bei der Synthese keine vollständige Umsetzung der funktionellen Gruppen resultiert, besitzen sie kein kontinuierliches Netzwerk. Nach Ende der Reaktion tragen die Produkte eine nicht umgesetzte funktionelle Gruppe **A** und viele Endgruppen **B**.

Bei der Bezeichnung Kaskadenpolymere wird noch zwischen hochverzweigten Polymeren und Dendrimeren unterschieden. Einige ihrer physikalischen Eigenschaften haben hochverzweigte Polymere mit den strukturell perfekten Dendrimeren gemeinsam. Deshalb werden in der Literatur für beide dendritischen Systeme (Dendrimere und HBP) gemeinsame Einsatzgebiete diskutiert [52, 53].

Eine der Anwendungen für hochverzweigte Polymere stellt die Verwendung als Beschichtungen dar, in diesem Fall allerdings als dicke Schichten. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz als dünne Schichten für Coatings und quellfähiges Material in der Sensorik [54]. In der Literatur lassen sich zu beiden Polymersystemen Anwendungen aus der Sensorik finden, hier wurde mit unterschiedlichen Meßmethoden (z.B.: SAW-Sensoren, Ellipsometrie, Infrarotspektroskopie und Kontaktwinkel) das Absorption- bzw. Adsorptionsverhalten der Polymerfilme mit zum Teil gasförmigen organischen Stoffen untersucht [77, 78, 79, 80].

In der vorliegenden Arbeit wurden von den drei unterschiedlich funktionalisierten hochverzweigten Polymeren, die von Dr. Beyerlein (IPF) [55] zur Verfügung gestellt wurden, mittels Spin-coating Verfahren dünne Schichten auf Glastransducern hergestellt und ihr sensorisches Verhalten mit RfS untersucht.

Die Synthese der hochverzweigten aromatischen Polyester geschah während der Dissertation von Dr. Schmaljohann [56] und kann dort nachgelesen werden. An dieser Stelle soll nur ganz kurz erwähnt werden, dass die Polymere durch Polykondensation der entsprechenden AB_2 -Monomerbausteine synthetisiert wurden. Bei allen weiteren Ausführungen werden diese Polymere als P-OH (B=OH), P-COOH (B=COOH) und P-OAc (B=OAc) bezeichnet. Die Angaben in Tabelle 1 verdeutlichen die Eigenschaften der hochverzweigten aromatischen Polyester.

Tab. 2: Eigenschaften der hochverzweigten aromatischen Polyester [56]

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	T_g [°C]	Verzweigungsgrad
P-OH	8.500	16.000	220	0,6
P-COOH	8.700	15.500	235	0,5
P-OAc	8.300	13.500	155	0,5

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte für die Molekulargewichte wurden mit der Gelpermeationschromatografie (GPC) mit einem linearen Polymer-Standard gemessen.

Morphologie und Physikalische Eigenschaften

Die Untersuchung an dünnen Filmen setzt eine gute Schichtbildung voraus, weil die Methode der optischen Spektroskopie glatte und homogene Filme mit möglichst einheitlicher Schichtdicke benötigt. Deshalb wurde am IPF zur Charakterisierung von präparierten Filmen, die mittels Spin-coating hergestellt wurden, ihre Schichtdicke mit Ellipsometrie bestimmt. In Abbildung 14 ist beispielhaft die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex n für das Polymer P-COOH mit einer Cauchy-Funktion beschrieben [57].

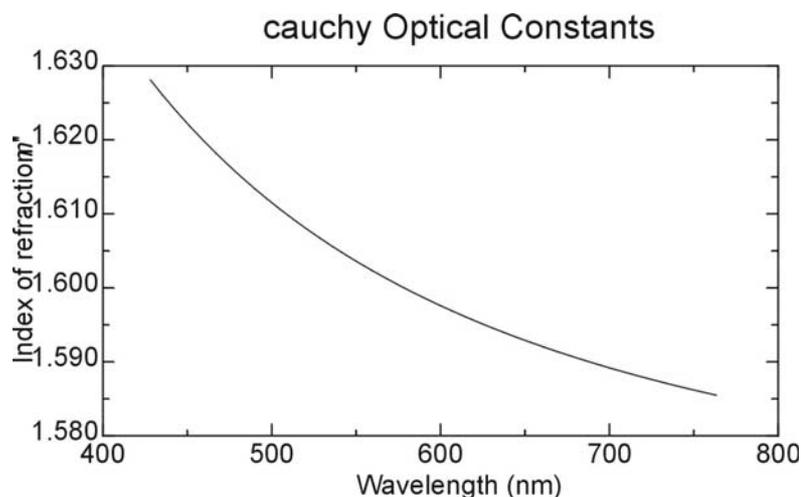


Abb. 14: Brechungsindex hier am Beispiel von P-COOH in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die bei einer Wellenlänge von 630 nm resultierenden Brechungsindizes sind für die drei HBPs in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3: Brechungsindex n bei einer Wellenlänge von 630 nm

Polymer	n (630 nm)
P-OH	1,634
P-COOH	1,599
P-OAc	1,582

Trotz der sehr ähnlichen aromatischen Grundstruktur der drei Polyester sind die Unterschiede im Brechungsindex auf den Einfluss der Endgruppen zurückzuführen. Dies lässt sich durch verschiedene Faktoren, wie der Kettensteifigkeit, dem vorherrschenden molekularen Aufbau, der Ordnung und Polarität der Kettensegmente, der funktionellen Gruppen, der Dichte und des freien Volumens erklären. Welchen Einfluss die Endgruppen bezüglich der Oberflächeneigenschaften aufweisen, konnte durch weitere Untersuchungen mit Kontaktwinkelmessungen in Form der Tropfenprofilanalyse (ADSA) mit Wasser aufgezeigt werden [55]. Hier soll eine beispielhafte Darstellung einer Messung gegeben werden.

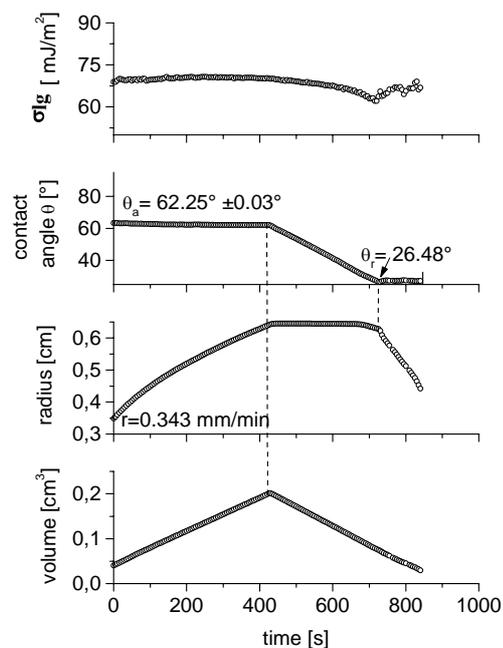


Abb. 15: Dynamischer Wasser-Kontaktwinkel auf einer P-OH Oberfläche durch ADSA-Messung bestimmt [57]

Aus Abbildung 15 wird die während der Messung kontinuierliche Vergrößerung des Tropfens und des Tropfenradius ersichtlich, der Kontaktwinkel und die Oberflächenenergie der Flüssigkeit behalten einen konstanten Wert. Wird das Volumen des Tropfens wieder verkleinert, nimmt der Kontaktwinkel ab, während der Tropfenradius eine gewisse Zeit konstant bleibt. Bei weiterer Volumenverringerng nimmt der Radius ab und der Kontaktwinkel wird wieder konstant. Diese Ausbildung einer Hysterese im Kontaktwinkel ist auf eine nicht ideale Oberfläche zurückzuführen. Der in der Abbildung 15 angegebene Wert des Kontaktwinkels Θ mit $62,25^\circ \pm 0,03^\circ$ entspricht dem Fortschrittwinkel, für den Rückzugwinkel wurde ein Wert von Θ gleich $26,5^\circ$ ermittelt. Zur vollständigen Lösung der Young'schen Gleichung mit einer zusätzlichen Variablen wird es durch den Ansatz des „equation of state“ möglich, aus dem Fortschrittwinkel die freien Oberflächenenergien zu berechnen [83]. In Tabelle 4 sind die Messwerte für alle drei hochverzweigten Polymere zusammengefasst [57, 27].

Tab. 4: ADSA-Messungen: Kontaktwinkel auf den Oberflächen

Polymer	Fortschreitwinkel [°]	freie Oberflächenenergie σ_{sg} [mJ/m ²]*	Rückzugwinkel [°]	Kontaktwinkel Hysterese $\Delta\Theta$ [°]
P-OH	62,4 ±0,5	46,0	25,3 ±1,4	37,1
P-COOH	61,1 ±0,9	46,7	n.d.**	n.d.
P-OAc	77,2 ±0,3	36,8	54,1 ±1,3	23,1

* $\sigma_{sg}(\text{H}_2\text{O}) = 72,5 \text{ mJ/m}^2$, ** n.d. = nicht detektierbar

Aus den ermittelten Werten für die freie Oberflächenenergie kann eine Aussage bezüglich der Hydrophilie/Hydrophobie der Polymere getroffen werden. Die höheren Werte für die beiden Polyester P-OH und P-COOH weisen auf einen hydrophileren Charakter hin als beim hochverzweigten Polyester P-OAc, was bei diesem Polymer auf einen hydrophoben Charakter schließen lässt. Dies lässt sich durch die weniger polaren Endgruppen erklären. Die deutlichen Unterschiede bei den Werten

für die Hysterese lassen sich ebenfalls durch die mehr oder weniger polaren Endgruppen erklären [55, 57].

Eine weitere Methode, um Erkenntnisse über die Eigenschaften der funktionellen Gruppen an der Oberfläche zu erhalten, ist die Zeta-Potential-Meßtechnik, in diesem Fall die Strömungspotentialmethode. Die Methode ermöglicht anhand des Kurvenverlaufs des Zeta-Potential als Funktion des pH einer wässrigen Elektrolytlösung die Aussage über das Vorhandensein von sauren oder basischen Gruppen an der Oberfläche. Der isoelektrische Punkt (IEP) wird als Maß des Säure-Basen-Charakters der Oberfläche herangezogen.

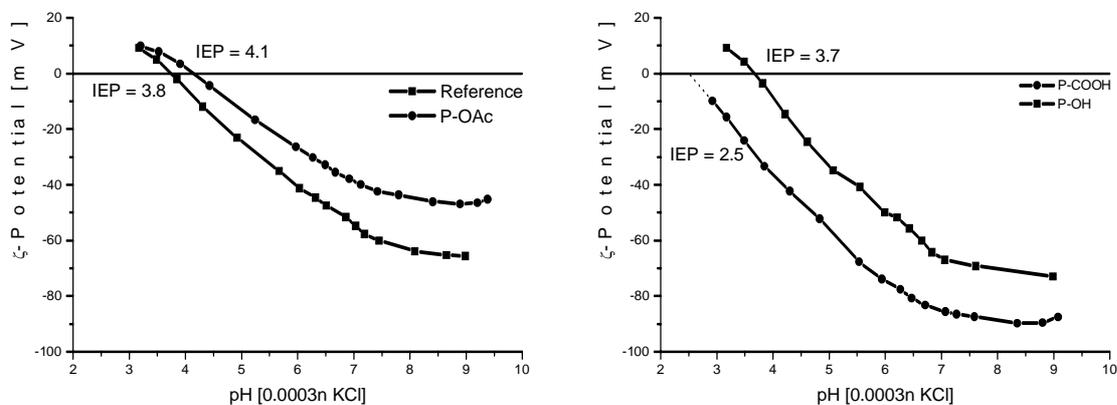


Abb. 16: Zeta-Potential der hochverzweigten Polymere [27, 57]

Ein saurer Charakter der Oberfläche liegt dann vor, wenn ein niedriger IEP resultiert. Im Gegensatz dazu bedeutet ein hoher IEP eine basische Oberfläche. Der Polyester P-OH weist nahezu identischen Charakter auf wie der unbeschichtete Si-Wafer, was mit den an der Oberfläche vorhandenen phenolischen Endgruppen erklärt werden kann. Der stärker saure Charakter von P-COOH resultiert aus der größeren Säurestärke der Carboxylgruppe. Für P-OAc erhält man einen pH-Wert von 4,1. Es ist ein Verlauf zu erkennen, der für ohne dissoziationsfähige Gruppen typisch ist.

Diese Methode wurde von Zimmermann (*IPF*) und Birkert (*IPTC*) [58] für den Nachweis des Zeta-Potentials und der Oberflächenleitfähigkeit von fest/flüssig Grenzschichten bei ausgewählten Polymerschichten zur Applikation als Biosensor angewandt.

3 Multivariate Datenanalyse

Ein immer komplexer erscheinender Nachweis von mehreren Komponenten in einer Matrix bedarf bei einer großen Ansammlung von Daten der Anwendung mathematischer Auswerteverfahren. Hierbei versucht die multivariate Datenanalyse eine Beschreibung derjenigen Zusammenhänge, die von mehreren Variablen gleichzeitig abhängen können. Die multivariate Datenanalyse ist ein Teil des wissenschaftlichen Bereichs der Chemometrie, welche wiederum als Prozess definiert ist, in dem Messungen durchgeführt und Daten, die einen hohen Informationsgehalt haben, zusammengefasst werden. Mit der Anwendung dieser Verfahren setzt man sich die quantitative Bestimmung mehrerer Komponenten in einer Matrix zum Ziel. Aus den gewonnenen Datensätzen sollen die Einflussgrößen ermittelt werden, mit denen der Datensatz optimal beschrieben werden kann und dennoch mit möglichst wenigen Einflussgrößen auskommen kann. Im Allgemeinen werden für eine quantitative Beschreibung Versuchspläne erstellt, die eine gleichgroße Anzahl an Messungen unabhängiger Signale aufweisen, wie Komponenten in der gesamten Matrix vorhanden sind. Die Auswerteverfahren lassen sich in zwei Methoden einteilen: Zur einen zählen die klassischen statistischen Verfahren, die als modellbehaftete Methoden bezeichnet werden, und zur anderen die modellfreien Methoden, zu denen unter anderem Verfahren der künstlichen Intelligenz wie die künstliche Neuronale Netze - artificial neural networks ANN - gehören. Zu den modellbehafteten Verfahren zählen beispielsweise die Hauptkomponentenanalyse (PCA) zur qualitativen Beschreibung der Sensoraktivität, um schnell eine Aussage über die Signifikanz der einzelnen Sensoren in einem Array treffen zu können. Die Multivariate Lineare Regression (MLR), die Hauptkomponentenregression (PCR) und die Partial Least Square (PLS) werden zur quantitativen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den Sensorsignalen und den Konzentrationen der zu untersuchten Substanzen herangezogen, hierbei wird die Kenntnis über den Verlauf der Kalibriermessungen vorausgesetzt. Bei den modellfreien Verfahren liegt das Hauptaugenmerk für die quantitative Beschreibung von komplexen Zusammenhängen bei den Neuronale Netzen. Auf Grund der Modellfreiheit ist kein Vorwissen über die Form der gesuch-

ten Kalibrierkurven notwendig. Für die Auswertung zeitaufgelöster Messungen werden neuronale Netze mit den gewonnenen Kalibrierdaten optimiert. Die Netztopologie hängt vom angewendeten Versuchsplan ab und hat eine ganz entscheidende Rolle für die letztendliche Aussage über die Güte der quantitativen Beschreibung der Messdaten [59].

In dieser Arbeit wurden zum einen Kalibriermessungen mit unterschiedlichen Polymeren zum Nachweis der Kühlmittel R22 und R134a im Gemisch und zum anderen zeitaufgelöste Messungen zur quantitativen Bestimmung von ternären Alkoholgemischen und gleichzeitiger Untersuchung des Ansprechverhaltens der Polymere durchgeführt [60, 61].

III EXPERIMENTELLES

1 Geräte und Methoden

1.1 RfS-Aufbau

Der in Abbildung 17 schematisch gezeigte Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit zur Durchführung der Messungen mit RfS verwendet. Es kamen zwei verschiedene Aufbauten zum Einsatz, die sich in ihrer Anzahl der maximal belegbaren Sensorplätze (6 bzw. 13) unterscheiden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Anwendung eines 4-Wege-Schnellschaltventils zur Aufnahme von zeitaufgelösten Sorptionsmessungen. Details sind in den entsprechenden Arbeiten wiedergegebenen [35, 62, 63, 64].

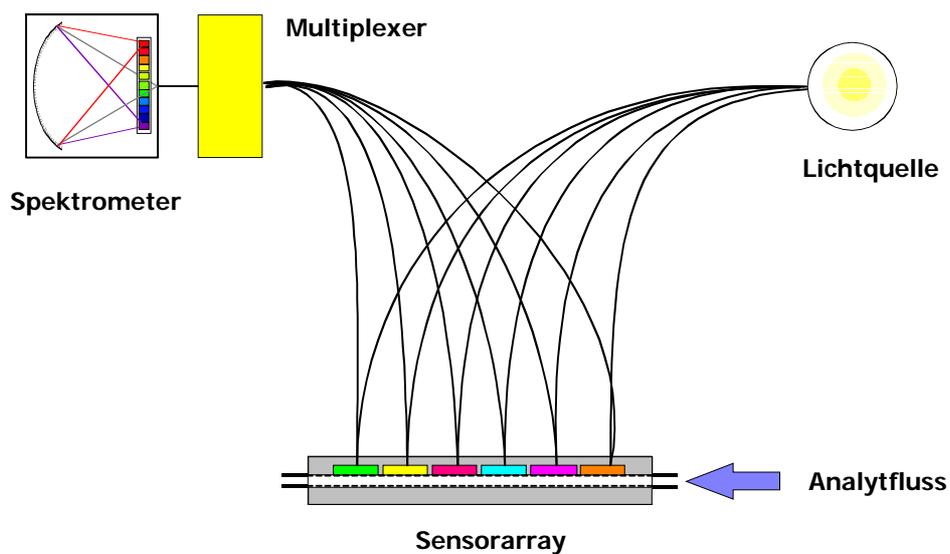


Abb. 17: Schematische Darstellung eines RfS-Aufbaus bestehend aus Lichtquelle, Lichtwellenleiter, Sensorarray mit mehreren verschiedenen belegbaren Sensorplätzen, Multiplexer und integriertem Spektrometer

1.2 4 λ -Aufbau

Zur Messung wurden LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen eingesetzt. Die verwendeten LEDs besitzen eine Bauform mit 5 mm Durchmesser und ein transparentes Gehäuse (PMMA) mit Kugellinse. Es wurden LEDs vom Typ „super-bright“

mit möglichst geringem Strahlungswinkel (Divergenz) verwendet, dadurch kann eine hohe Lichtintensität erzielt werden. Die „super-bright“ Leuchtdioden werden bei einem Konstantstrom von 20 mA betrieben. Die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode erreicht im Bereich von 830 nm einen maximalen Wert. Im Bereich der Lichtemission der LEDs zwischen 470 und 650 nm steigt die Empfindlichkeit nahezu linear von 30 % bis 70 % an. Das Ausgangssignal der Photodiode wird mit einem Transimpedanzverstärker an die Eingangsspannung der A/D-Wandler-Karte angepasst. Die Ansteuerung des LED-Systems, die Auslesung der Photodiode sowie weiterer Systemparameter erfolgte mit einer Applikation unter der grafischen Entwicklungsumgebung von „Testpoint[®] 3.2“, CEC. Die Auswertung der Schichtdicke aus den ermittelten Reflektivitäten und die Möglichkeit der Datensicherung sind ebenfalls in der Applikation integriert. Weitere ausführliche Beschreibungen zum Aufbau und zur Anwendung des 4λ-Systems finden sich in [8].

1.3 Gasmischanlage, Herstellung des Analytgases

Der Aufbau der Gasmischanlage und die Erzeugung des Analytgases sind im Detail in [35, 62] beschrieben. Zur Bevorratung der Analyten wurden Verdampferföhrchen mit Chromosorb befüllt und in ein Kryostatenbad eingetaucht. Damit kann ein Temperaturbereich zur Verdampfung der flüchtigen Substanzen in einem Bereich von -30 °C bis 60 °C eingestellt werden, die Temperaturgenauigkeit beträgt $0,05\text{ °C}$. Die Variation der Temperatur und damit verbunden die Änderung des Partialdrucks des Analyten ermöglicht die Einstellung der gewünschten Konzentrationen über einen weiten Bereich. Das gesättigte Chromosorb wird zur schnellen Einstellung eines Gleichgewichtszustandes des Partialdrucks der Analyten verwendet.

Die zur Berechnung des Sättigungsdampfdruckes p der Analyten verwendete Antoine-Parameter wurden aus [65] entnommen. Berechnen lässt sich p mit der Formel von Antoine:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad (27)$$

Sollten die Dampfdruckparameter des Analyten nicht tabelliert sein, bietet die Methode in [66] eine einfache Möglichkeit zu deren Bestimmung.

1.4 Kommerzielle Geräte

- Spektrales Ellipsometer ES4G, SOPRA, Paris, Frankreich
- Meansearch Ellipsometer ELX-02-C enhanced, DER, Ratzeburg
- Kontaktwinkelgerät CAM 200, KSV, Helsinki
- Oberflächenprofilmessgerät Alpha Step 500, Tencor Instruments, Mountain View, Californien, USA
- MicroProf[®], 3D-Topographiemessgerät und Profilometer, FRT GmbH, München, Deutschland
- Lichtmikroskop mit CCD-Kamera, Olympus Inc., Melville, USA
- Spincoater Convac 1001, Convac, Wiernsheim
- AFM Multimode[™] SPM-Gerät, Digital Instruments, Santa Barbara, Kalifornien, USA

2 Materialien

2.1 Gläser und Wafer

Die hier aufgeführten Gläser wurden nach einer in [63] durchgeführten Studie zur Beschichtung mit Polymeren ausgesucht. Die Untersuchung an diesen Gläsern - Interferenzgläser - hatte die Steigerung der Reflektivitätsdifferenz ΔR des einfallenden Lichtes an einem Mehrschichtglassubstrates zum Ziel. Das Glas ist einseitig mit Ta_2O_5 und SiO_2 beschichtet, was zur Steigerung von ΔR führt. Die aufgebraute SiO_2 Schicht dient zur kovalenten Anbindung von sensitiven Materialien.

Für die Messungen wurden folgende Glassubstrate verwendet:

- „*Goethe-Glas*“¹ der Firma Schott mit einem Mehrschichtsystem aus 1 mm Substrat (D 263), 45 nm Ta₂O₅ und 20 nm SiO₂. Das Glas wurde für die Applikationen in 8*8 mm große Plättchen geschnitten. Das Glas diente zur Beschichtung mit Polymeren für eine Schichtdicke größer 300 nm.
- *Interferenzglas* der Firma Schott besteht aus einem Mehrschichtsystem auf 1 mm Substrat (D 263), 10 nm Ta₂O₅ und 330 nm SiO₂. Das Glas wurde für die Applikationen in 8*8 mm große Plättchen geschnitten. Das Glassubstrat wurde für Schichtsysteme kleiner 300 nm Dicke verwendet.
- *Siliziumwafer*, diese sind einseitig poliert und mit einer 260 nm dicken SiO₂-Schicht (Wacker Chemitronic, Burghausen) bedampft. Der Wafer wurden für die Messungen an Polymeren in 10x10 mm große Stücke gesägt.

2.2 Sensitive Materialien

Ein für die optische Sensorik in Frage kommendes Material sollte neben idealen optischen Eigenschaften (hohe Transparenz, geeigneter Brechungsindex) eine möglichst selektive Empfindlichkeit gegenüber der zu analysierenden Substanz vorweisen, chemisch inert sein sowie eine hohe Resistenz gegenüber anderen äußeren Einflüssen haben. Von großem Vorteil ist die Möglichkeit, verschiedene Materialparameter, wie z.B. Brechungsindex oder Porengröße, für vorgesehene Anwendungen gezielt anpassen zu können. So lässt sich die ohnehin schon große Vielfalt polymerer Materialien etwa durch die variable Auswahl an Polymeren mit unterschiedlichen Porengrößen oder durch den gezielten Einbau funktioneller Endgruppen, wie bei den hochverzweigten Polymeren, noch steigern.

¹ Bezeichnung von Herrn Dr. D. Nopper, frei nach Goethes letzten Worten: „Mehr Licht“.

Die im Folgenden vorgestellten Materialien haben während der Arbeit großes Interesse als sensitive Materialien in der optischen Sensorik hervorgerufen, da sie bereits einen großen Teil der geforderten Eigenschaften in sich vereinigen.

- Polyethersulfon (PES): Ultrason E2010™

Polyethersulfon (PES) ist ein Produkt der BASF. In dieser Arbeit wurde Ultrason E2010™ (UE) verwendet, das als Probe von der Technischen Universität Dresden zur Verfügung stand. Das Polymer besitzt eine mittlere Porengröße von 0,080 nm³ und eine Glasstemperatur von 523 K. Zum Lösen des Polymers UE2010 wurde N-Methylpyrrolidon (NMP) verwendet, es wurden Lösungen zwischen 5 und 20 Gew.-% hergestellt. Die Dichte des Lösungsmittels beträgt 1,032 g/cm³, der kinetische Durchmesser σ_{kin} 0,54 nm und das aus den Dichte-Werten berechnete Volumen 0,160 nm³.

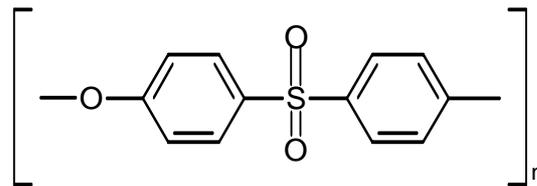


Abb. 18: Strukturformel von Polyethersulfon

- Polycarbonat (PC): Makrolon™

Das Polycarbonat (PC) ist ein Produkt der BASF. Das Polymer weist eine mittlere Porengröße von 0,1 nm³ [67] und eine Glasstemperatur von 421 K. Es wurden mit diesem Polymer und verschiedenen Lösungsmitteln Lösungen mit einem Gew.-% Anteil von PC zwischen 1 und 10 % hergestellt. Als Lösungsmittel dienten Chloroform, Toluol und Dichlorbenzol.

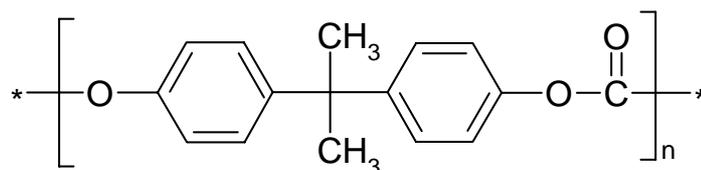


Abb. 19: Strukturformel von Polycarbonat

- Hochverzweigte Polymere

Bei den hochverzweigten Polymeren wurden die drei Polyester mit den Endgruppen B= -OH, -COOH und -OAc verwendet. Als Lösungsmittel diente THF (abs.), es wurden Lösungen zwischen 2 und 10 Gew.-% hergestellt. Die unterschiedlichen Konzentrationen der Polymerlösungen hatten wesentlichen Einfluss auf die erhaltene Schichtdicke.

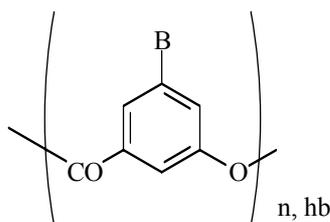


Abb. 20: Strukturformel der Monomereinheit des aromatischen hochverzweigten Polyesters mit den Endgruppen B

- Polydimethylsiloxan (PDMS)

Dieses unverzweigte Polydimethylsiloxan ist ein Standardpolymer, welches als stationäre Phase in der Gaschromatographie Verwendung findet. Es wurde von ABCR, Karlsruhe, bezogen und verschiedene Lösungen zwischen 5 und 14 Gew.-% in Toluol hergestellt.

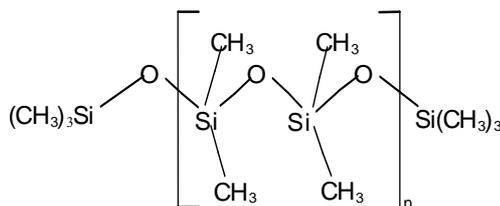


Abb. 21: Strukturformel von PDMS

- Polyetherurethan (PEUT)

Bei diesem Polymer handelt es sich um eine Polyadditionsverbindung mit der charakteristischen Urethangruppierung -NH-COO- [41]. Das verwendete polare Poly-

etherurethan weist keine Verzweigungen auf. PEUT wurde von Themedics Inc., Woburn, USA bezogen, es wurde eine Lösung mit 10 Gew.-% in Toluol hergestellt.

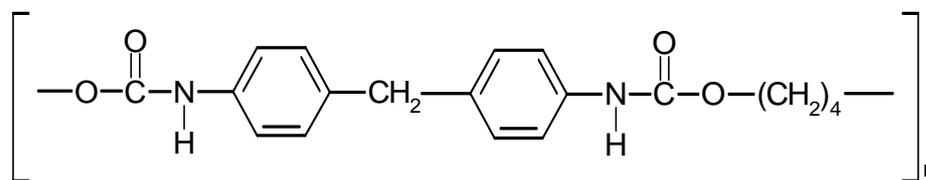


Abb. 22: Strukturformel von Polyetherurethan

2.3 Analyte

Die in dieser Arbeit verwendeten verschiedenen Lösungsmittel wurden von Merck KGaG, Darmstadt und Fluka, Neu-Ulm sowie Aldrich, Steinheim bezogen.

Die beiden Freone R22 und R134a wurden von Messer Griesheim, Krefeld sowie von Kraiss&Friz, Stuttgart bezogen.

Sämtliche Analyte wurden stets in höchster Reinheit (p.a.) bzw. als Laborgas verwendet, eine Ausnahme war R22, das als Realgas Verwendung fand.

2.4 Beschichtung der Substrate

2.4.1 Reinigung der Glassubstrate und der Si-Wafer

Zur Reinigung der Glassubstrate wurde eine frisch angesetzte Piranha-Lösung aus 70 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure und 30 Vol.-% Wasserstoffperoxid (30%ig) verwendet. Die Glassubstrate wurden 15 Minuten lang im Ultraschallbad (Sonorex, Bandelin, Berlin) in dieser Lösung gereinigt, anschließend ausgiebig mit bidestilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die anschließende Beschichtung der Glassubstrate wurde wie nachfolgend beschrieben durchgeführt.

2.4.2 *Präparation der Polymerfilme*

Die Eigenschaften von Polymeren sind in der Regel sehr stark von den Verarbeitungsbedingungen abhängig. Deshalb wurde zur Präparation der Interferenzfilme auf Glassubstrate die in der Sensorfertigung relevante Technologie des Spin-Coatings angewendet.

Die Güte der Polymerfilme hängt im Wesentlichen von der Konzentration der Polymerlösung, der Rotationsgeschwindigkeit sowie der Rotationsdauer ab. So mussten diese Präparationsparameter individuell an das Polymersystem angepasst werden.

- *PEUT- und PDMS-Schichten*

Die Schichten werden durch direktes Auftropfen der Polymerlösung auf die gereinigten Glassubstrate präpariert. Es wurden 20 μl der jeweiligen Polymerlösung aufgebracht und bei 5000 U/min 40 s lang geschleudert. Die Präparation der Schichten für den 4 λ -Aufbau geschah ebenfalls mittels Spin-coating, jedoch wurde hier auf Grund des größeren Glasplättchen (20x20 mm) 60 μl Polymerlösung aufgetropft.

- *Hochverzweigte Polymere*

Zur Präparation der Interferenzfilme wurden die Polymerlösungen direkt auf die gereinigten Glassubstrate aufgetropft. Von der jeweiligen Lösung wurden 20 μl verwendet und bei 5000 U/min 40 s lang geschleudert.

- *Polyethersulfon, PES*

Zur Präparation wurden die frisch gereinigten Glassubstrate zuerst mit 10 μl 3-Aminopropyltriethoxysilan (Pyralin VM651, Du Pont, Haftvermittler) beschichtet, das Silan wird bei rotierendem Glassubstrat aufgetragen und 10 s lang geschleudert. Anschließend wurde in einem ersten Tempersschritt bei ca. 100 °C 15 s lang ausgeheizt, um einen Großteil des noch in den Schichten vorhandenen Lösungsmittels auszutreiben (soft-bake). Es werden 20 μl Polymerlösung aufgebracht und 40 s lang bei 5000 U/min rotiert. Direkt danach wird die Schicht 180 s lang bei 9000 U/min rotiert, um eine homogene Polymerschicht zu erzielen. Anschließend wurde ein

zweiter Tempersschritt durchgeführt, mit dem ein Überschreiten der Glasktemperatur erreicht wird, was zur Verbesserung der Haftung und einer besseren Ausrichtung des löslichen Polymers führt. Die Temperung wurde unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 330 °C für 3 Stunden (hard-baked) lang durchgeführt.

- *Polycarbonat, PC*

Bei der Präparation der Interferenzfilme wurde teilweise vor dem eigentlichen Spin-coating Prozess mit Polymer eine Silanisierung der Glassubstrate mit 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan (APMDS, 1%-ige Lösung in Toluol, 60 Minuten) durchgeführt. Zum eigentlichen Beschichten mit Polymer werden 20 µl der Polymerlösung aufgetropft und mindestens 50 s lang bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, je nach gewünschter Schichtdicke, geschleudert.

IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1 Einleitung

Nach Beschreibung der theoretischen und experimentellen Grundlagen sollen in den folgenden Kapiteln die Charakterisierungen der beschriebenen sensitiven Polymer-systeme durch Sorptionsmessungen mit den unterschiedlichen Analytsystemen vorgestellt werden. Aus den erhaltenen Ergebnissen und den daraus gewonnenen Parametern wurde versucht, die Eigenschaften der Größenselektivität und der Empfindlichkeit der mikroporösen Systeme sowie der zum ersten Mal unter sensorischen Aspekten eingesetzten hochverzweigten Polymere zu beschreiben.

Zum Ansprechverhalten der sensitiven Schichten wurden mit verschiedenen Analyten zeitaufgelöste Sorptionsmessungen durchgeführt. Anhand dieser Messungen soll der Einfluss der Porengröße auf die Diskriminierung der Analyte sowie die Argumentation des Ansprechverhaltens bei unterschiedlich dicken sensitiven Polymerfilmen dargestellt werden.

Bei den durchgeführten Messungen sollte nicht nur die Charakterisierung der sensitiven Polymersysteme im Vordergrund stehen, sondern auch die Anpassung der Meßmethoden an die sensorischen Fragestellungen. So wurde im Verlauf der Arbeit durch die gezielte Auswahl der sensitiven Schichten erreicht, dass mit wenigen Sensoren und dem Weißlichtaufbau und nur einem Sensor mit dem 4 λ -Aufbau eine eindeutige quantitative Bestimmung der Analyte in einer Matrix möglich wurde.

Die Auswertung mit Multivariaten Auswerteverfahren wie Neuronalen Netzen (ANN, Artificial Neuronal Networks) wurde zur Klassifizierung und Quantifizierung der Messdaten verwendet. Die Anwendung modellfreier Methoden ermöglichte die exakte Durchführung und Bewertung zuvor festgelegter vollfaktorieller Versuchspläne. Die daraus gewonnenen Ergebnisse ließen die Optimierung der sensitiven Schichten zu, so dass es möglich wurde, das Sensorsystem immer exakter an die Vorgaben anzupassen.

Die Untersuchung an dünnen Filmen setzt eine gute Schichtbildung voraus, weil die Methode der optischen Spektroskopie glatte und homogene Filme mit möglichst einheitlicher Schichtdicke benötigt. Eine besondere Aufmerksamkeit erhält hier die sensitive Oberfläche, weil sie die Kontaktfläche zur Umgebung darstellt. Deshalb wurden zur Untersuchung der Topographie und damit verbunden zur Aussage über glatte und homogene Filme weitere optische und physikalische Methoden verwendet.

2 Oberflächencharakterisierung

Einleitend zu diesem Teil der vorliegenden Arbeit werden im nachfolgenden Abschnitt die optischen und physikalischen Methoden zur Untersuchung der Topographie der Filme beschrieben und die damit erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

2.1 Ellipsometrie

Mit der Ellipsometrie ist es möglich, Schichtdicke und Brechungsindex zu bestimmen, was bei den hier durchgeführten Messungen für Ultrason E2010 gemacht wurde.

Als Modell für die Schichtcharakterisierung wurden Wafer mit dem Schichtsystem Silizium-SiO₂-APMDS-UE 2010 ausgewählt. Die 1.5 * 1.5 cm großen Waferplättchen wurden auf dieselbe Art und Weise gereinigt wie die Glassubstrate. Anstatt des Haftvermittlers Pyralin VM651 wurden die Plättchen zur Adhäsionsverstärkung mit 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan (APMDS) silanisiert. Zur Silanisierung wurden die Proben 1 Stunde lang in eine 1 %-ige Lösung des Silans in Toluol gelegt, anschließend mit reinem Toluol gespült und mit N₂ trocken geblasen. Anschließend wurde die Beschichtung mit Ultrason E2010 und die Temperung 3 Stunden lang bei 330 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Beschichtung der Wafer wurden drei verschiedene Lösungen verwendet. Dies waren eine 10, 15 und 20 Gew.-% Lösung des Polymers in NMP. Beispielhaft sollen hier die Ergebnisse

der Interferenzschicht UE 2010 dargestellt werden, die aus einer 10 Gew.-% Lösung hergestellt wurde. Die nachfolgende Abbildung 23 zeigt den schematischen Aufbau des Schichtsystems, ebenfalls angegeben sind die ungefähren Dicken der einzelnen Schichten.

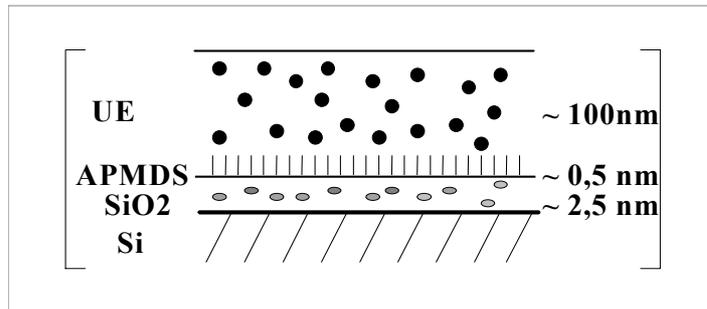
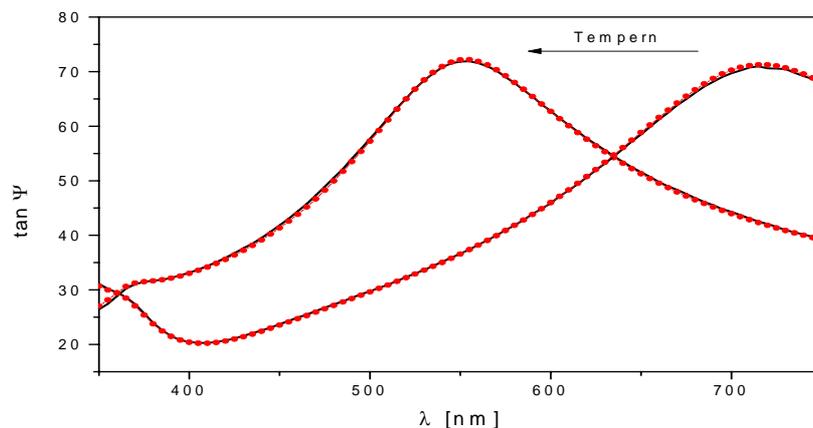


Abb. 23: Schematische Darstellung des Schichtsystems der präparierten Wafer für die Ellipsometermessung

Die Ellipsometermessung wurde im Bereich von 350 nm – 750 nm durchgeführt. In Abbildung 24 sind die ellipsometrischen Winkel $\tan \Psi$ und $\cos \Delta$ der Messung unter Luft gezeigt. Die durchgezogenen Linien zeigen die gemessenen Werte und die gepunkteten Linien die berechneten Werte.



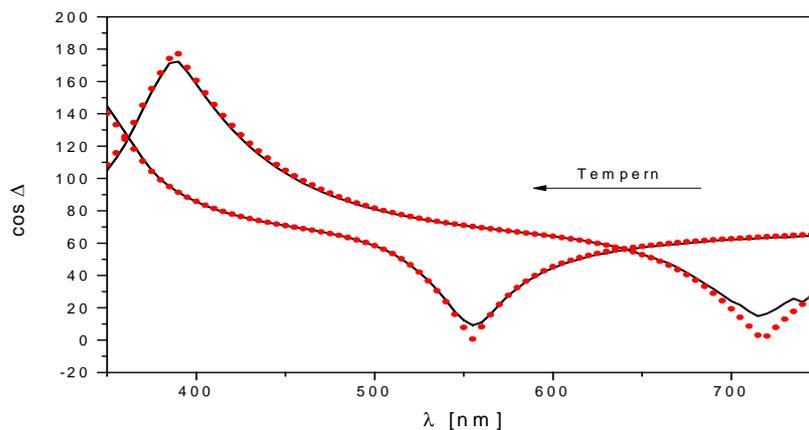


Abb. 24: Auswertung eines Ellipsometriedatensatzes für das beschichtete Waferplättchen

Aus der Messung lässt sich entnehmen, dass die Werte der Winkel des Modell-Experiments gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Wie bereits erwähnt, werden durch Analyse die physikalischen Eigenschaften polymerer Filme, wie z.B. die Schichtdicke und der Brechungsindex reversibel verändert. Dieses Verhalten zeigen auch die präparierten Schichten. Das Tempern der Schichten führt zur Austreibung des Lösungsmittels und einer Verdichtung der Polymernetzwerke in der Schicht, was zur Folge hatte, dass sich die Schichtdicke ändert. Verändert ein Film durch die beschriebenen Vorgänge seine Dicke, zeigt sich in den Verläufen von $\tan \Psi$ und $\cos \Delta$ eine Verschiebung der Extrema hin zu kleineren Wellenlängen. Je stärker die Dicke des Films mit der Temperung abnimmt, desto mehr verschiebt sich das Spektrum.

Zur Bestimmung der Dispersion des Polymers wurden die präparierten Schichten ellipsometrisch unter Luft bei Raumtemperatur im Spektralbereich von 350 nm – 750 nm vermessen. Die Dispersion beschreibt die Abhängigkeit des Brechungsindex eines Stoffes von der betrachteten Wellenlänge.

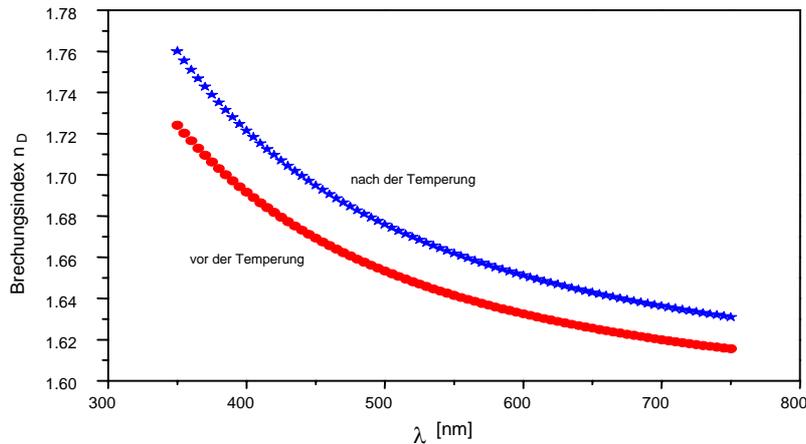


Abb. 25: Dispersionsverlauf von Ultrason E 2010 vor und nach der Temperung

Der Brechungsindex eines Mediums variiert mit der Wellenlänge. In Abbildung 25 ist der Dispersionsverlauf des Polymers Ultrason E 2010 als Funktion der Wellenlänge gezeigt. Die ermittelten Werte für den Brechungsindex unterscheiden sich voneinander. Die Werte des Brechungsindex nach der Temperung liegen über den Werten vor der Temperung. Die Erklärung für diesen Effekt liegt in der unterschiedlich dicht gepackten Anordnung der Polymerketten. Die Abnahme der Schichtdicke durch Temperung führt im vorliegenden Fall zu den unterschiedlichen Dispersionsverläufen. Im Vergleich zu anderen tabellierten Werten lässt sich aus den erhaltenen Ergebnissen erkennen, dass der Brechungsindex von den Parametern der Schichtpräparation abhängig ist und es folglich zu geringen Abweichungen der Werte kommen kann.

2.2 Oberflächenprofilometer

Die präparierten Polymerschichten wurden mittels optischer Topographiemessungen der Oberflächen und einem bildgebenden Profilometer (MicroProf®) auf ihre Oberflächenbeschaffenheit hin untersucht. Diese Messungen sollten weiteren Aufschluss über die Rauigkeit der Oberfläche geben. Wie bereits oben angeführt, ist es eine Bedingung an die präparierten Schichten, dass sie nach dem spin-coating-

Prozess eine homogene Oberfläche aufweisen. Diese Bedingungen können mit dieser Methode kontrolliert werden.

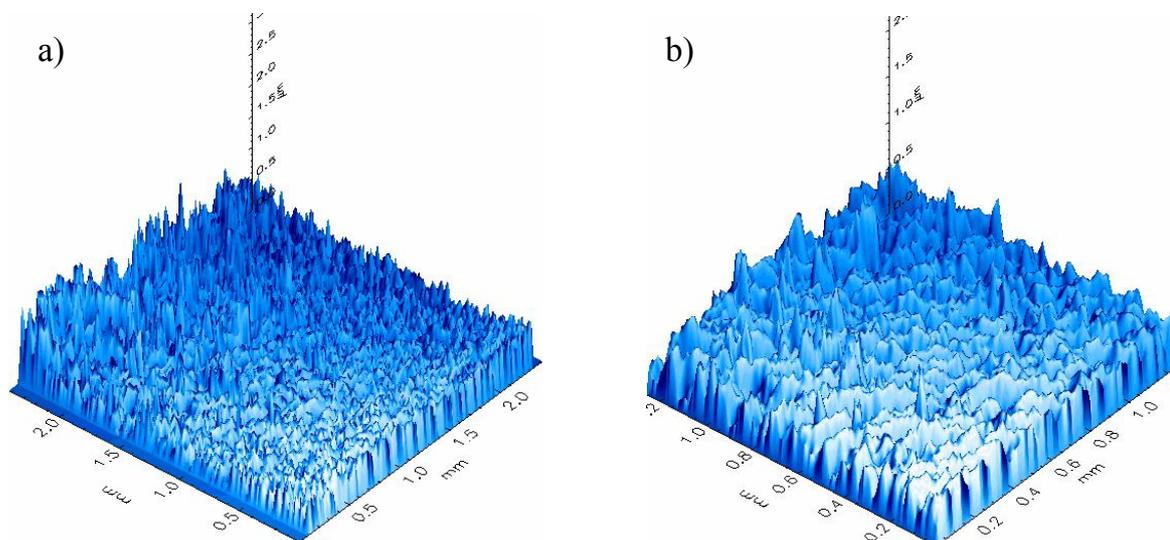


Abb. 26: a) zeigt eine Makrolonschicht nach dem spin-coating-Prozess auf einem Wafer, b) zeigt dieselbe Schicht jedoch in die Fläche gezoomt

Die Aufnahmen in Abbildung 26 zeigen einen Ausschnitt der Polymerschicht. Auf dem linken Bild ist ein Ausschnitt in der Größe 2x2 mm gezeigt, die Erhebung am linken Rand deutet auf die Rotationsbewegungen und das Wegschleudern des Polymers in Richtung zum Rand des Wafers während der Präparation hin. Das rechte Bild zeigt die gleichmäßige Struktur auf der Oberfläche auf einer Fläche von 1x1 mm. Es sind deutlich die wellenförmigen Strukturen sichtbar, wie sie auch bei den REM-Aufnahmen (100-fache Vergrößerung) zu sehen sind. Insgesamt handelt es sich um eine sehr homogene Polymerschicht.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung wurden Siliziumwafer (10x10 mm) mit dem Polymer Makrolon beschichtet. Auf den Polymerproben wurde vor der Aufnahme eine 10 nm dicke Platinschicht abgeschieden. Anschließend wurden die Proben im Mikroskop mit einem feinen Elektronenstrahl rasterförmig Zeile für Zeile abgetastet. Die Untersuchungen sollten Aufschluss über die Struktur der Oberfläche geben. Die nachfolgenden Bilder zeigen die Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung.

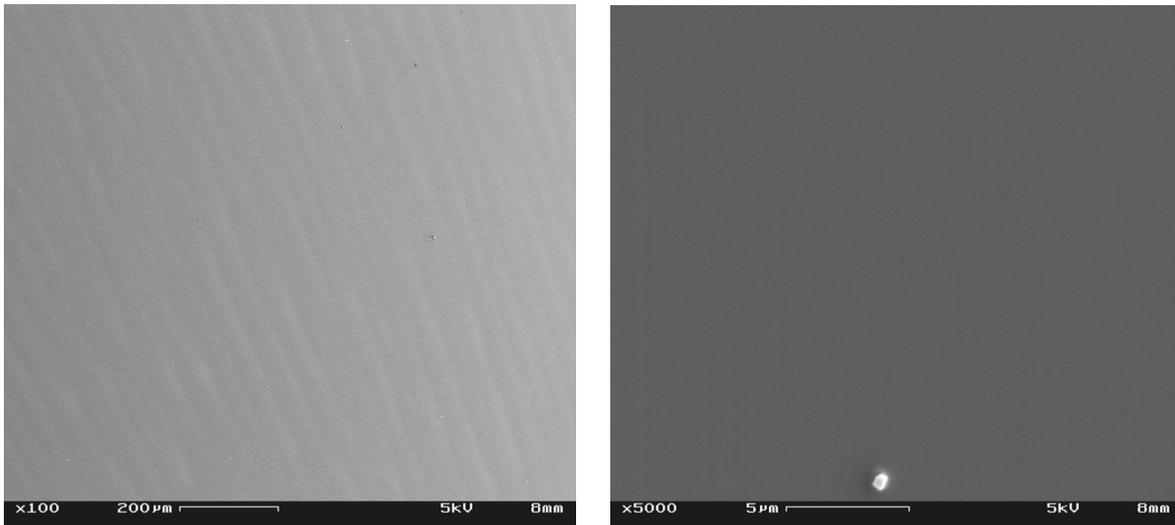


Abb. 27: REM Aufnahme einer Makrolon Schicht auf einem Siliziumwafer; links) 100-fache Vergrößerung, rechts) 5000-fache Vergrößerung

Die Abbildung 27 (links) zeigt eine etwas wellige Struktur. Diese Struktur kann durch das spin-coating-Verfahren erklärt werden, weil sich durch die Beschleunigung und das Rotieren des Wafers auf Grund der Viskosität der Polymerlösung Verzögerungen beim Ausbreiten des Polymers auf der Oberfläche ergeben. Eine weitere Ursache für diese Erscheinung ist der Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels, je langsamer dieses verdampft, umso ausgeprägter ist die wellenförmige Struktur, dies ergab die Untersuchung weiterer beschichteter Siliziumwafer.

2.4 Atomkraftmikroskop (AFM)

Die Atomkraftmikroskopie ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie. Bei der Rastertunnelmikroskopie wird der extrem abstandsempfindliche Tunnelstrom zwischen einer feinen Spitze und der Probenoberfläche, die elektrisch leitfähig sein muss, gemessen.

Bei der Atomkraftmikroskopie wird die Kraft gemessen, die zwischen einer scharfen Spitze und der Probenoberfläche herrscht. Die Spitze ist am Ende eines beweglichen Cantilevers lokalisiert und die Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche führt zu einer Verbiegung des Cantilevers. Diese Verbiegung kann detektiert wer-

den. Die durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche verursachte Verbiegung des Cantilevers wird optisch detektiert.

Mit einem Multimode-Atomkraftmikroskop wurden wie zuvor mit dem REM und dem Oberflächenprofilometer Aufnahmen von einer Makrolonschicht gemacht.

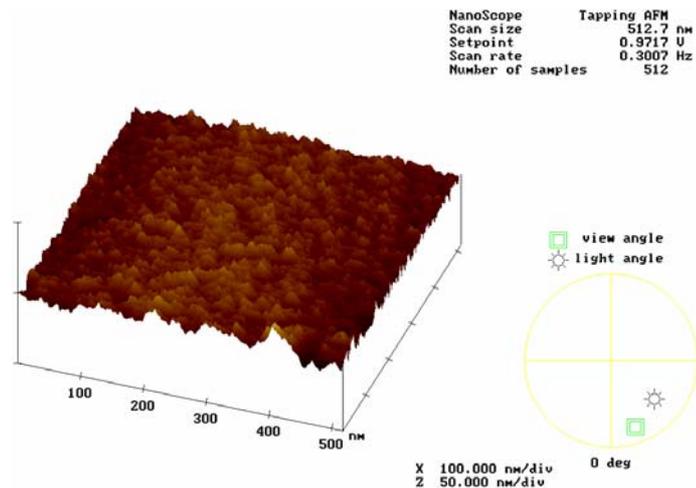


Abb. 28: AFM-Aufnahme einer Makrolonschicht auf einem Siliziumwafer

Die Abbildung 28 stellt eine 500x500 nm große Fläche auf dem Siliziumwafer dar, es sind hier ebenfalls gewisse wellenförmige Strukturen zu sehen.

Der Scan über 100 nm (Abbildung 29) zeigt, dass die Oberflächenrauigkeit des Polymers recht groß ist. Sie liegt im Bereich von 20 nm.

Abbildung 29 zeigt weiterhin eine „Faltenstruktur“ mit einer Tiefe von 20 nm. Für eine Mikropore ist diese Struktur zu groß, es könnte sich dabei um eine normale Oberflächenunebenheit handeln oder um eine Oberflächenstruktur, die für Makrolon typisch ist. Aber um eine eindeutige Aussage über die Struktur der Makrolonoberfläche machen zu können, müssten noch mehr Makrolonschichten vermessen werden [81].

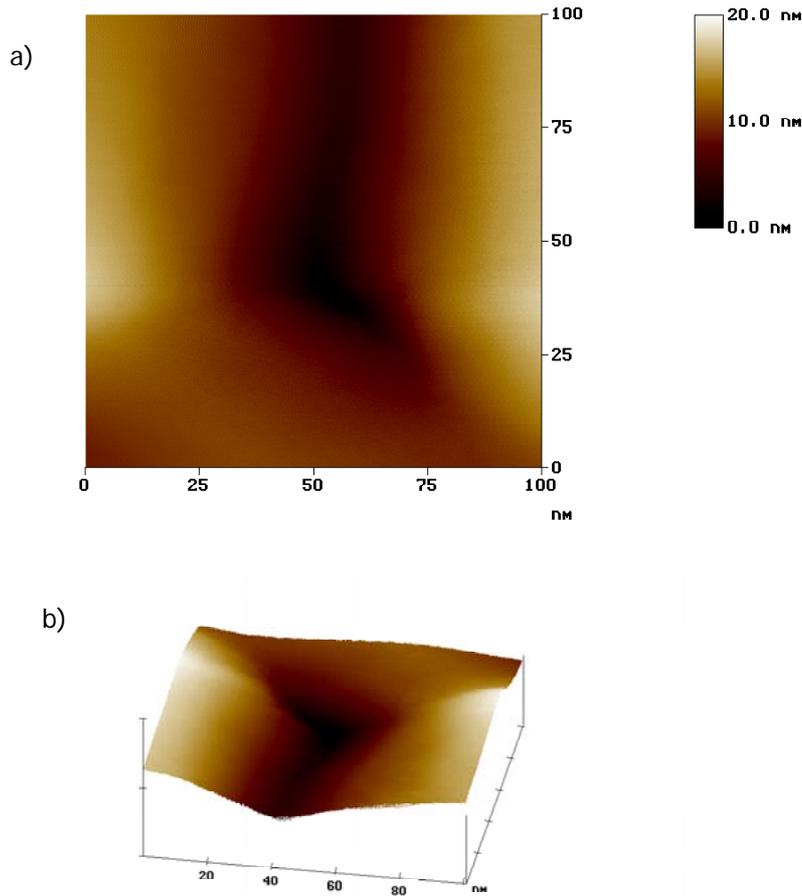


Abb. 29: a) AFM-Abbild einer Faltenstruktur einer Makrolonschicht über einen Scan-Bereich von 100nm; b) dreidimensionale Darstellung des Abbildes.

Deutlich zu erkennen an den AFM-Messungen ist, dass die Makrolonschicht eine große aber gleichmäßige Rauigkeit aufweist. Dieses Phänomen hängt wie bereits zuvor beschrieben auch vom verwendeten Lösungsmittel ab.

3 Mikroporöse Polymere

3.1 Sorptionsmessungen zur Bestimmung der Eigenschaften von mikroporösen Polymeren

Nach Beschreibung der theoretischen Grundlagen werden im Folgenden die ersten Ergebnisse der durchgeführten Sorptionsmessungen mit den Freonen R22 und R134a hinsichtlich der Verwendung der genannten Polymere vorgestellt. Bei dem mikroporösen Polymer handelt es sich um das Polyethersulfon Ultrason E2010 (UE) mit einer mittleren Porengröße von $0,080 \text{ nm}^3$ und einer Glasstemperatur von 523 K. Als Referenzpolymere wurden Polyetherurethan (PEUT) sowie Polydimethylsiloxan (PDMS) eingesetzt. Aus den erhaltenen Ergebnissen und den daraus gewonnenen Parametern wurde versucht, die Eigenschaften der Größenselektivität und der Empfindlichkeit des mikroporösen Polymers UE2010 zu beschreiben.

Zur Charakterisierung der Größenselektivität und Diskriminierung der Freone wurden zeitaufgelöste Messungen angewendet. Um die Selektivität der einzusetzenden Sensoren zu steigern, wurden die sensitiven Schichten unter verschiedenen Präparationsparametern hergestellt. Zum einen wurde die Polymerschichtdicke und zum anderen das Lösemittel variiert. Es wurde eine sensitive Schicht des Ultrasons aus einer 15 Gew.-% Lösung mit einer Schichtdicke von ca. 320 nm sowie eine Schicht aus einer 20 Gew.-% Lösung mit ca. 700 nm hergestellt. Durch die Variation der Präparationsparameter zur Fixierung der Polymere an die Glassubstrate konnte eine lange Standzeit der Sensoren erreicht werden. Parallel zu den Messungen mit RIFS wurden Messung mit dem low-cost-Einsensor-Aufbau (4λ -Aufbau) durchgeführt.

Bei den folgenden Kalibriermessungen wurden elf verschiedene Konzentrationen zwischen 0 und 33 Vol.-%, die in zufälliger Reihenfolge appliziert wurden, gemessen. Anschließend wurde die Änderung der optischen Schichtdicken ausgewertet.

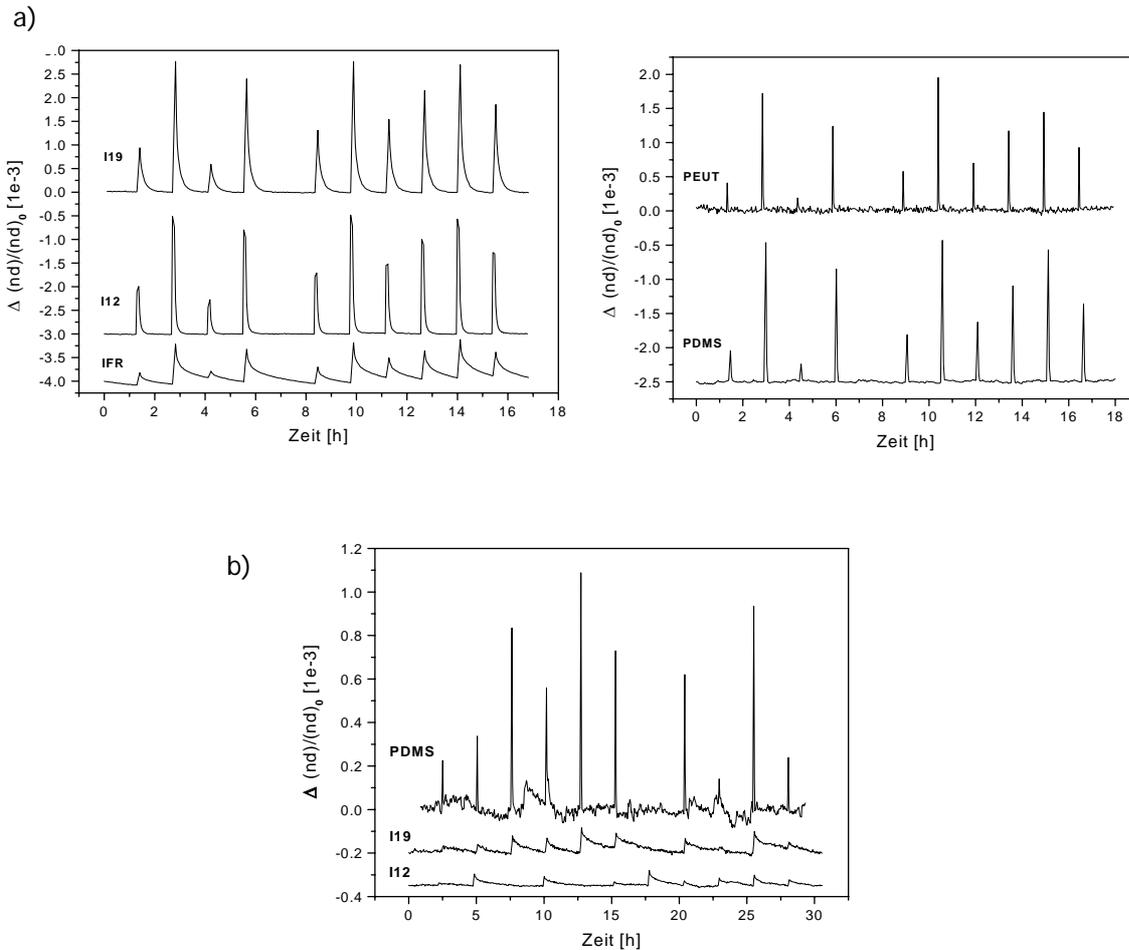


Abb. 30: Verlauf der relativen Schichtdickenänderung der sensitiven Schichten für eine a) R22-Kalibrierung (0 → 33 Vol.-%), b) R134a-Kalibrierung (0 → 33 Vol.-%). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde für I19, I12, IFR (nur in a)) und PDMS ein konstanter Wert im jeweiligen Spektrum subtrahiert.

Eine Diskriminierung der Freone durch die UE-Schichten (I12, I19, IFR, frei gewählter Index) ist aus den Abbildungen zu erkennen. Für die Applikation mit R22 weist Ultraschall im Gegensatz zu PDMS ein höheres Signal für die Änderung der optischen Schichtdicke $[\Delta(nd)]$ auf, während R134a nur in einem geringen Maße von Ultraschall aufgenommen wird. Auf Grund der langsamen und unvollständigen Desorptionsphase der dickeren UE-Schicht IFR (ca. 700 nm) bei der R22-Kalibrierung wurde bei der Kalibrierung mit R134a auf die Anwendung dieser Schicht verzichtet und nur die beiden anderen UE-Schichten I12 und I19 verwendet.

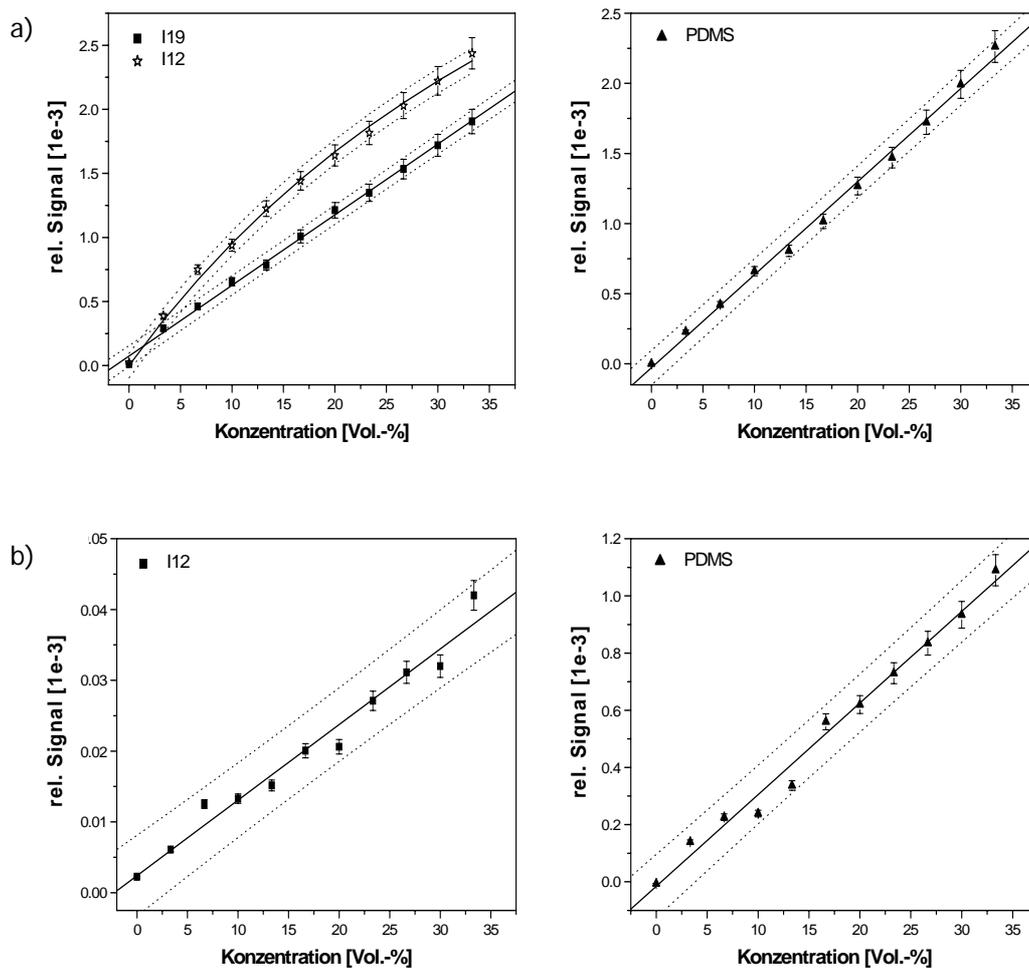


Abb. 31: Die aus Abbildung 30 resultierende Kalibrierung für a) R22 und b) R134a

Für die Kalibrierung von R22 ist für PDMS eine Linearität nach dem Gesetz von Henry zu beobachten. Einen linearen Verlauf der Kalibriergeraden zeigt auch die dickere UE-Schicht I19 (frei gewählter Index), die etwas dünnere UE-Schicht I12 zeigt durch die Aufnahme von Analyt eine in die Sättigung verlaufende Kalibriergerade, deshalb kann für diese Schicht eine Langmuir-Funktion angepasst werden.

Bei der Kalibrierung von R134a zeigen die Verläufe der optischen Schichtdicken für UE deutlich kleinere Signaländerungen gegenüber PDMS. Wiederum lässt sich aus den Signalverläufen in Abbildung 30 für I19 und I12 eine Irreversibilität zwischen den einzelnen Analytpulsen der UE-Schichten erkennen. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen mit R22 zeigen die UE-Schichten mit R134a eine um den Faktor Zehn geringere Signalthöhen.

Den guten Diskriminierungseigenschaften der UE-Schichten stehen nachteilig lange Zeiträume der Sorption und Desorption gegenüber. Bei der Messung mit R22 erreicht die UE-Schicht nach einiger Zeit wieder die Basislinie, während sie bei R134a die Basislinie in der angegebenen Messzeit nicht mehr vollständig erreicht. Dies äußert sich bei den Signalen von R134a in einem Versatz der Signalhöhe vor und nach der Analytzugabe.

3.1.1 Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134

Ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung der gasförmigen Analytmoleküle mit den Polymeren ist die Empfindlichkeit. Sie ist als die Steigung der Kalibrierkurven definiert.

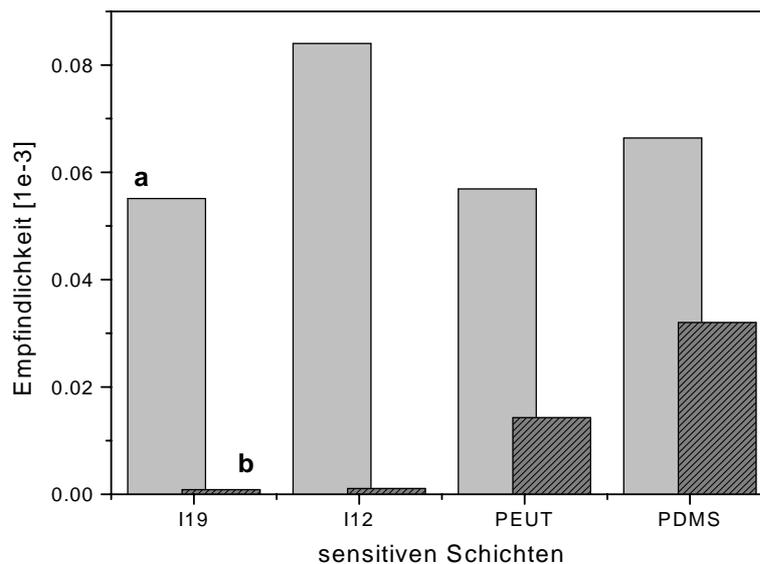


Abb. 32: Vergleich der Empfindlichkeiten der sensitiven Schichten für die Analyten a) R22 und b) R134a

In Abbildung 32 sind die Empfindlichkeiten der einzelnen sensitiven Schichten zur Verdeutlichung der Freondiskriminierung aufgetragen, daraus werden die guten Diskriminierungseigenschaften der UE-Schichten deutlich.

3.1.2 Ansprechverhalten auf die Analyte R22 und R134a

Zur Untersuchung des Ansprechverhaltens wurde die Zeit ermittelt, in der 90% der Quellung erreicht beziehungsweise bereits das Sorptionsgleichgewicht der sensitiven Schichten erreicht wurde. Die nachfolgenden Abbildungen 33 und 34 zeigen die zeitaufgelösten Signalverläufe der untersuchten Polymere für die Analyte R22 und R134a.

Um das Ansprechverhalten der Schichten für den Analyt R22 genauer zu charakterisieren, wurde bei den erhaltenen Signalen in Intervallen von 10 min die Signalthöhe bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Das erhaltene Ergebnis ist in Abbildung 33 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass nach 15 Minuten fast alle Schichten die Sättigung erreicht haben.

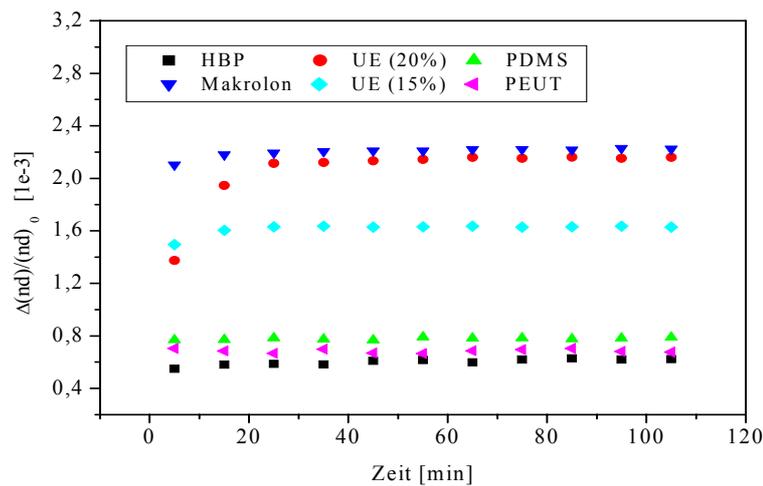


Abb. 33: Zeitaufgelöster Signalverlauf der Schichten für den Analyt R22

Um das Verhalten der sensitiven Schichten für die beide Analyte zu vergleichen, werden in der nachfolgenden Tabelle 5 die berechneten Werte für die maximale Schichtdickenänderung für das Freon R22 aufgeführt.

Um die Ansprechzeiten der einzelnen Schichten für das Freon R134a näher zu charakterisieren, wurde bei den erhaltenen Signalen alle 10 min die Signalthöhe bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Das erhaltene Ergebnis ist in Abbildung 34 dargestellt.

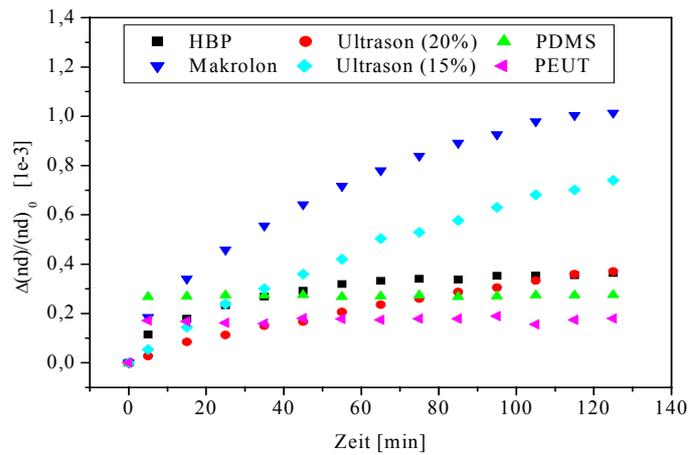


Abb. 34: Zeitaufgelöster Signalverlauf der Schichten für den Analyt R134a

Um das Verhalten der sensitiven Schichten für die beiden Analyte zu vergleichen, werden in der nachfolgenden Tabelle 5 die berechneten Werte für die maximale Schichtdickenänderung für das Freon R134a aufgeführt.

Tab. 5: Maximale Änderung der optischen Schichtdicke für R22 und R134a nach einer Analyteintragung von 2 Stunden

Schicht	PDMS	PEUT	HBP	Makrolon	UE 15%	UE 20%
$\Delta_{\max}(\text{nd})/(\text{nd})_{0, \text{R22}}$	7.5e-4	6.7e-4	6.2e-4	2.3e-3	1.5e-3	2.1e-3
$\Delta_{\max}(\text{nd})/(\text{nd})_{0, \text{R134a}}$	2.8e-4	1.8e-4	3.4e-4	1.03e-3	7.9e-4	3.9e-4

Unter Einbeziehung der neu verwendeten Polymere HBP und Makrolon wurden weitere Kalibrierexperimente durchgeführt. Dies sollte im Vergleich mit den bisherigen Messungen die Erkenntnis des Verhaltens und der analytischen Eigenschaften gegenüber der Analytexposition zum Ziel haben.

Vergleicht man nun das Verhalten der Schichten für die beiden Analyte, so lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Der Vergleich der Signale der sensitiven Schichten PEUT und PDMS für die beiden Freone R22 und R134a zeigt, dass bei der Analytexposition mit Chlordifluormethan (R22, $\mu = 1.41$ D) trotz des höheren Dampfdrucks gegenüber 1,1,1,2 Tetrafluorethan (R134a, $\mu = 2.06$ D) ein höheres Signal erhalten wird. Dies lässt sich aufgrund des größeren Dipolmoments von R134a erklären, da diese beiden Schichten auf die unterschiedliche Polarität reagieren.
- Weiter kann man erkennen, dass bei genügend langen Expositionszeiten die mikroporösen Schichten für beide Analyte die größten Signale liefern. Vergleicht man aber die Schichtdickenänderungen der mikroporösen Schichten für beide Analyte, so quellen diese Schichten bei der Wechselwirkung mit R22 stärker an und zeigen eine größere Schichtdickenänderung als für das Freon R134a. Hierbei muss allerdings bedacht werden, dass anhand der vorliegenden Messdaten nur tendenzielle Aussagen getroffen werden können, da die Schichten für den Analyt R134a kein Sorptionsgleichgewicht erreicht haben. Dieses Resultat lässt sich dennoch anhand der Molekularsiebeigenschaft dieser Schichten erklären. Für den Analyt R22 steht ein größeres freies Volumen zur Verfügung, des Weiteren wird er beim Eindiffundieren auf Grund seiner Größe weniger stark gehindert, so dass innerhalb einer bestimmten Zeit mehr Moleküle des Analyts R22 in die Schicht aufgenommen werden. Da jedoch diese Schichten zusätzlich auch auf die Polarisierbarkeit reagieren, können die größeren Signale für R22 mit dem kleineren Dipolmoment erklärt werden. Betrachtet man die unterschiedlich dicken Ultrasonschichten für den Analyt R22 (Abbildung 33), so erkennt man, dass unterhalb von 5 Minuten die dünnere Schicht ein höheres Signal liefert. Dies liegt daran, dass die Diffusion zuerst nur in die Grenzfläche stattfindet und sich dadurch die relative Schichtdicke bei der dünneren Schicht mehr ändert. Betrachtet man aber den Zeitraum oberhalb von 5 Minuten, so zeigt die dickere Schicht grö-

ßere Signale. Sie besitzt mehr Mikroporen und kann daher auch mehr Analytmoleküle aufnehmen. Für den Analyt R134a erkennt man ein umgekehrtes Verhalten (Abbildung 34). Hier zeigt die dünnere Schicht die größeren Signale. Dies liegt vermutlich daran, dass der Analyt R134a auf Grund seiner Größe nur sehr langsam von der Schicht aufgenommen wird und man daher bei der 15 Gew.-% Ultrasonschicht den Quelleffekt schneller und stärker beobachten kann, da auch hier die relative Schichtdickenänderung größer ist.

- Vergleicht man nun die mikroporösen Schichten (Ultrason, Makrolon) mit den Schichten PDMS, PEUT und HBP, so erkennt man für den Analyt R22 (Abbildung 33), dass die mikroporösen Schichten schon unterhalb von 5 Minuten die größten Signale liefern. Bei dem Analyt R134a (Abbildung 34) liefern unterhalb von 15 Minuten die PDMS-Schicht und die PEUT-Schicht größere Signale als die beiden Ultrasonschichten. Bei einer Analytexposition über 20 Minuten liegt die Schichtdickenänderung der 15 Gew.-% Ultrasonschicht oberhalb der Schichtdickenänderung von PEUT, aber noch unterhalb der Schichtdickenänderung von PDMS. Verlängert man die Analytexposition auf 35 Minuten, so zeigt die 15 Gew.-% Ultrasonschicht größere Signale als die beiden Schichten PEUT und PDMS. Die Schichtdickenänderung der 20 Gew.-% Ultrasonschicht liegt noch zwischen den sensitiven Schichten PEUT und PDMS und zeigt erst nach einer Analytzugabe von über 90 Minuten größere Signale. Ein Schnittpunkt zweier Signalverläufe stellt gewissermaßen eine Selektivitätsumkehr dar. Die sensitiven Schichten, die bis zu diesem Punkt mit einem kleineren Signal auf den Analyten reagiert haben, liefern oberhalb von diesem Schnittpunkt die größeren Signale.

3.1.3 Folgerungen

Will man nun die beiden Freone mit diesen sensitiven Schichten diskriminieren, so muss man nach obigen Erläuterungen den Zeitraum, nach dem die Schichtdickenzunahme bestimmt werden soll, unterhalb von 30 Minuten wählen. Nur dann bekommt man für beide Analyte unterschiedliche Signale und kann den Molsiebeeffer der mikroporösen Schichten ausnutzen, um die beiden Freone qualitativ voneinander zu unterscheiden. Dadurch wird deutlich, dass sich die Signale unterhalb von 30 Minuten am meisten unterscheiden. Je später die Bestimmung der Schichtdickenänderung erfolgt, umso ähnlicher werden die Signale. Für die nachfolgenden Messungen wurde also ein Zeitraum der Analytzugabe von 30 Minuten gewählt. Während dieses Zeitraums wurden kontinuierlich Messpunkte aufgenommen, so dass es möglich war, den Zeitraum der Schichtdickenbestimmung zu variieren.

3.2 Zeitabhängige Kalibriermessungen für den RfS-Aufbau

Als Grundlage für die später beschriebene multivariate Datenanalyse wurden die sechs sensitiven Schichten mit den Analyten R22 und R134a kalibriert. Die Ergebnisse der Einzelgaskalibrierungen sind in diesem Abschnitt zusammengefasst.

Die nachfolgenden Messungen wurden bei einer Arraytemperatur von 303 K durchgeführt. Der maximale Trägerstrom betrug 300 ml/min, die zu untersuchenden Analyte wurden mit Flussraten im Bereich von 6 ml/min bis 31 ml/min zugemischt. Die Dauer der Analytzugabe betrug 30 Minuten, worauf jeweils eine Desorptionsphase von 2 Stunden folgte. Diese Messparameter ergaben sich aus den bereits durchgeführten Untersuchungen. Bei den folgenden Messungen wurden fünf verschiedene, äquidistante Konzentrationen zwischen 2 und 10 Vol.-% in aufsteigender Reihenfolge appliziert. Des Weiteren wurden die Messungen viermal wiederholt. Die nachfolgende Abbildung 35 zeigt die erhaltenen Messkurven für die beiden Analyte. Zur besseren Darstellung wurde teilweise bei den mikroporösen Schichten und der PDMS-Schicht eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

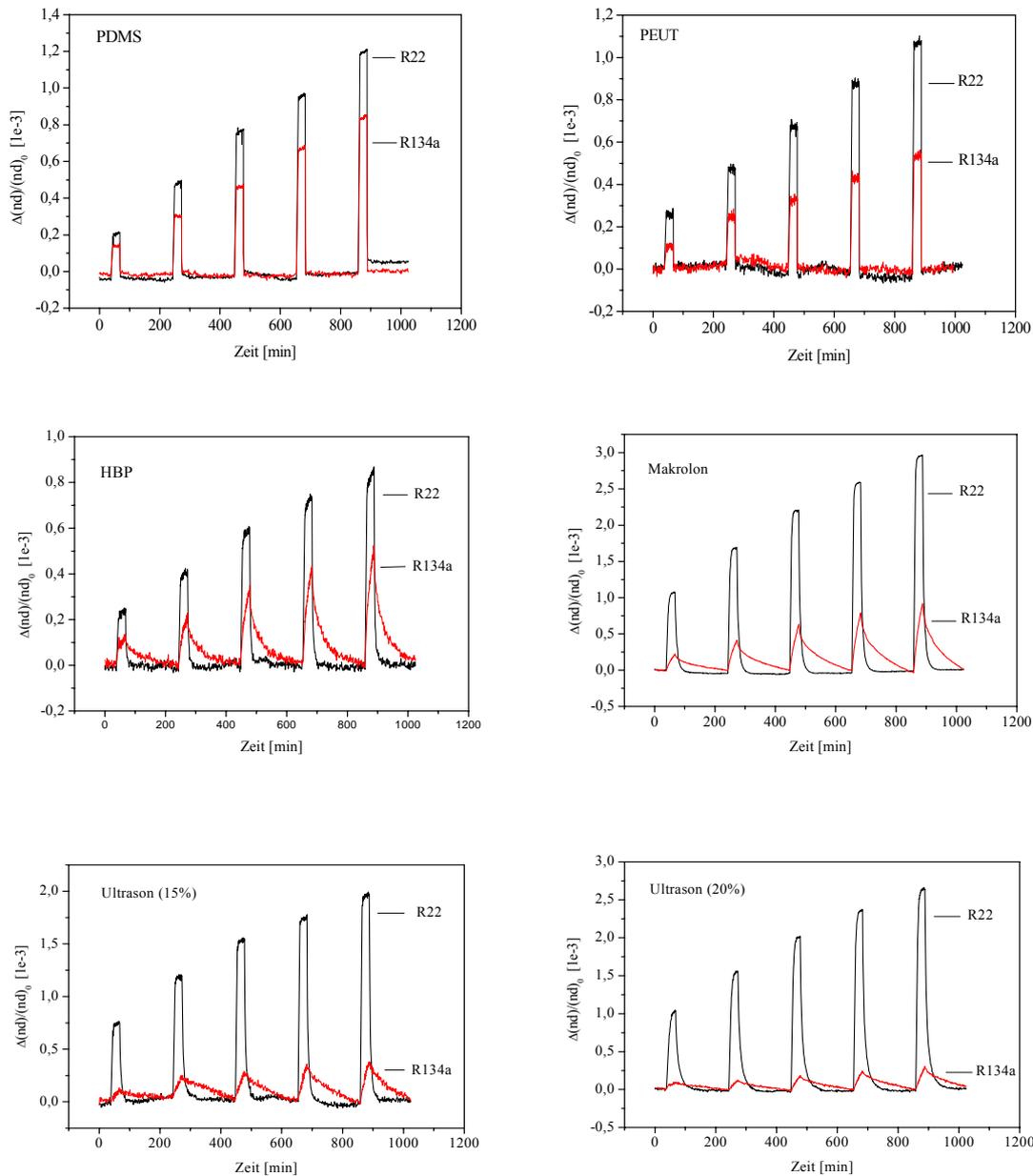


Abb. 35: Verlauf der relativen Schichtdickenänderung der sensitiven Schichten für die Kalibrierung der beiden Analyte.

Die Diskriminierung der Freone durch die Ultrasonschichten bei einer Analytzugabe von 30 Minuten ist offensichtlich. Während R134a nur in geringem Maße von den Ultrasonschichten aufgenommen wird, ist die Schichtdickenänderung bei R22 für die Ultrasonschichten höher als für PDMS oder PEUT. Die aus den obigen Messdaten resultierenden Kalibriergeraden, bei einer Auswertung der Signalhöhen nach 30 Minuten, sind in nachfolgender Abbildung 36 dargestellt.

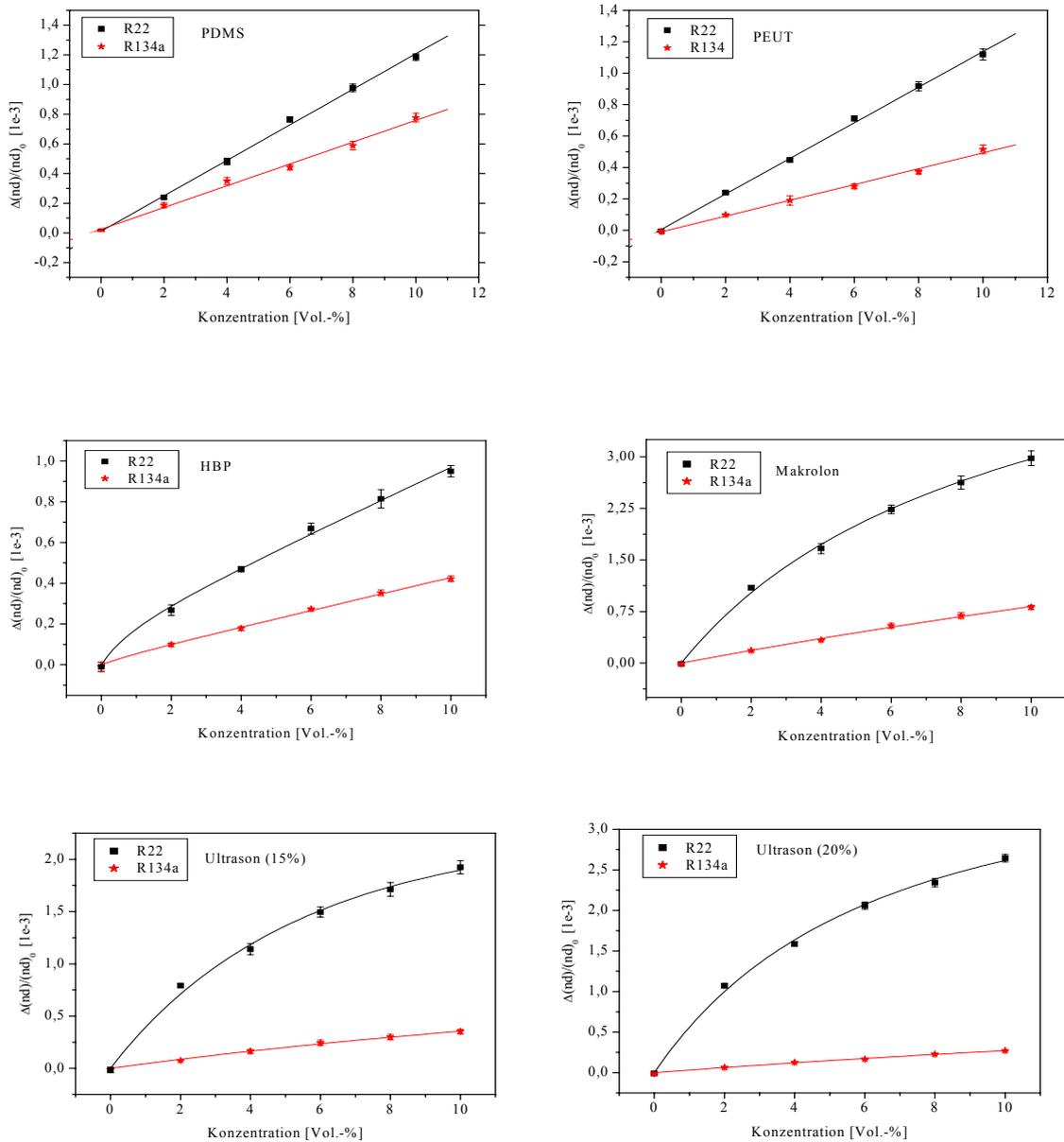


Abb. 36: Erhaltene Kalibrierkurven der sensitiven Schichten für R22 und R134a bei Auswertung der Signalhöhe nach 30 Minuten

Für die Schichten PEUT und PDMS ist für beide Analyte eine Sorption nach dem Gesetz von Henry zu beobachten. Auch die anderen Schichten (HBP, Makrolon, UE(15%), UE(20%)) zeigen für die Sorption von R134a einen nahezu linearen Verlauf innerhalb des vermessenen Konzentrationsbereichs. Für die Sorption des Analyten R22 wurde für die Schichten HBP, Makrolon und die beiden UE-Schichten für die Kalibrierung eine aus dem Sorptionsverhalten nach Henry und eine nach dem Sorptionsverhalten nach Langmuir zusammengesetzte Funktion (Gleichung 22) an-

gepasst, dual-mode-sorptions-Modell. Man geht davon aus, dass immer unspezifische Wechselwirkungen, wie z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen, vorhanden sind, die sich proportional zur Konzentration verhalten und somit vom linearen Term der Funktion erfasst werden. Der andere Term der Funktion beschreibt die spezifische Wechselwirkung mit den Mikroporen. Durch die nach einer gewissen Zeit nicht mehr vorhandenen zugänglichen Mikroporen in den sensitiven Schichten, die durch den Analyten besetzt werden können, erhält man also für diese Schichten eine in die Sättigung verlaufende Kalibrierkurve. Aus diesem Grund wurde für den zweiten Term der Kalibrierfunktion ein Sorptionsverhalten nach Langmuir angenommen. Somit war die Kalibrierfunktion von der Form:

$$c = c_D + c_H = S \cdot p + \frac{c_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (28)$$

mit c_H als Sättigungskonstante; b Krümmungsparameter und S Henry-Konstante

3.2.1 Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134a

Durch einen Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134a sollte untersucht werden, ob durch die sensitiven Schichten eine Diskriminierung möglich ist und wie stark sich die Wechselwirkungen der beiden Analyte auf die verschiedenen Schichten auswirken.

Als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Analyten und den verschiedenen sensitiven Schichten kann die Empfindlichkeit betrachtet werden, die als Steigung der Kalibriergeraden definiert ist.

Tab. 6: Kalibrierdaten der sensitiven Schichten für die beiden Analyte nach 30 Minuten

sensitive Schicht	Analyt	Empfindlichkeit	Regressionskoeffizient
PDMS	R22	2.39E-4	0.998
	R134a	1.47E-4	0.996
PEUT	R22	2.27E-4	0.999
	R134a	1.01E-4	0.996

sensitive Schicht	Analyt	Empfindlichkeit	Regressionskoeffizient
HBP	R22	1.39E-4	1
	R134a	8.62E-5	0.997
M 2400	R22	5.52E-4	1
	R134a	1.67E-4	0.998
UE (15%)	R22	4.03E-4	1
	R134a	7.39E-5	0.993
UE (20%)	R22	5.39E-4	1
	R134a	5.54E-5	0.995

Der angegebene Regressionskoeffizient stellt dar, wie gut die durchgeführte Regression ist. Werden von der Regression alle Datenpunkte wiedergegeben, so ist der Regressionskoeffizient gleich 1.

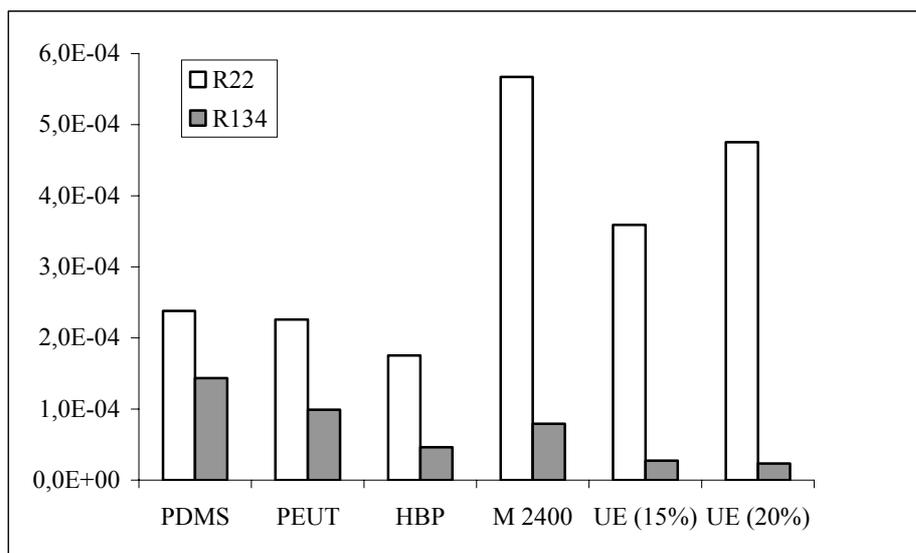


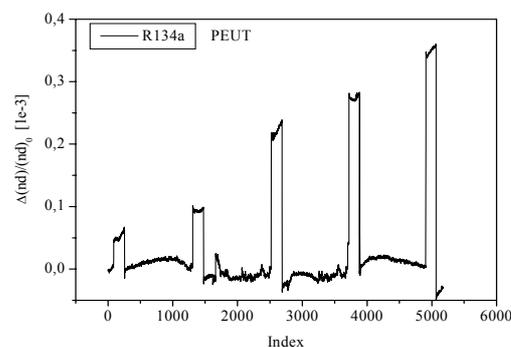
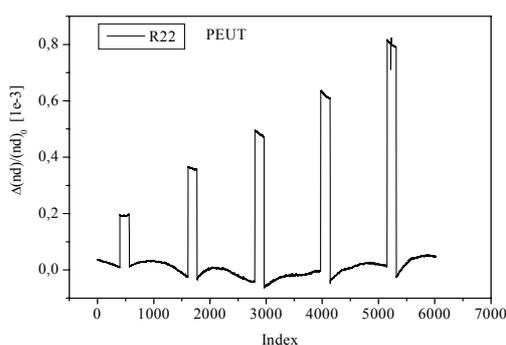
Abb. 37: Vergleich der Empfindlichkeiten der sensitiven Schichten für die Analyte R22 und R134a

Aus der graphischen Darstellung der Empfindlichkeiten in Abbildung 37 ist zu entnehmen, dass sämtliche sensitiven Schichten auf das Freon R22 mit einer größeren Empfindlichkeit reagieren als auf R134a. Die Diskriminierung in einem binären Gemisch ist dann gegeben, wenn sich die relativen Empfindlichkeiten der beiden Freone für die sensitiven Schichten deutlich unterscheiden. Weiterhin gilt für die

Unterscheidung eines binären Gemischs, dass eine sensitive Schicht ähnlicher Empfindlichkeit mit einer sensitiven Schicht, die große Unterschiede in der Empfindlichkeit aufweist und somit sehr selektiv ist, kombiniert wird. In Anbetracht der guten Übereinstimmung der Ergebnisse der Messungen mit den beiden Detektionsmethoden wird die Diskriminierung der Freone bei Verwendung von mikroporösen, gröÙenselektiven Polymeren möglich sein. Ein weiteres der Unterscheidung dienliches Verhalten ist eine unterschiedliche Linearität, welche sich darin äußert, dass die sensitiven Schichten PDMS und PEUT gegenüber beiden Analyten ein lineares Verhalten nach Henry aufweisen. Die sensitiven Schichten UE2010, Makrolon und HBP zeigen für die Sorption von R134a ein lineares Verhalten nach Henry und für die Sorption von R22 ein Verhalten nach Henry und Langmuir.

3.3 Zeitabhängige Kalibriermessungen für den 4 λ -Aufbau

Nachfolgend werden die zeitabhängigen Kalibriermessungen für den 4 λ -Aufbau dargestellt und verglichen. Parallel zum Weißlichtaufbau wurden Messungen mit dem 4 λ -Aufbau durchgeführt. Da der 4 λ -Aufbau in Reihe zu dem Spektrometeraufbau eingebaut wurde, gelten für die hier durchgeführten Messungen die gleichen Messparameter wie für die Kalibriermessungen im vorherigen Abschnitt. Da mit diesem Aufbau jeweils nur eine Schicht vermessen werden konnte, wurden insgesamt nur 2 verschiedene sensitive Schichten, in zwei aufeinander folgenden Messreihen, vermessen. Als Vertreter der mikroporösen Polymere wurde eine Ultraschicht und als Referenz dazu eine PEUT-Schicht ausgewählt.



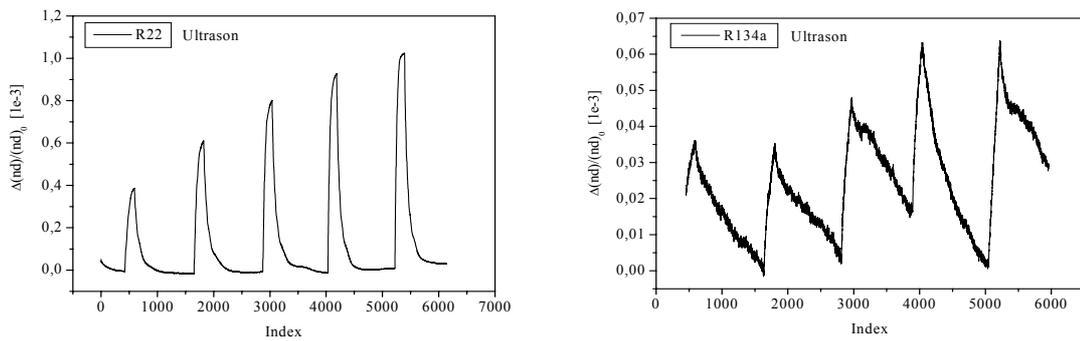


Abb. 38: Verlauf der relativen Schichtdickenänderung der beiden sensitiven Schichten für die Kalibrierung der beiden Analyte.

Jede der oben aufgeführten Kalibriermessungen wurde 2-3 mal wiederholt. Die nachfolgende Abbildung 39 zeigt die daraus erhaltenen Kalibriergeraden.

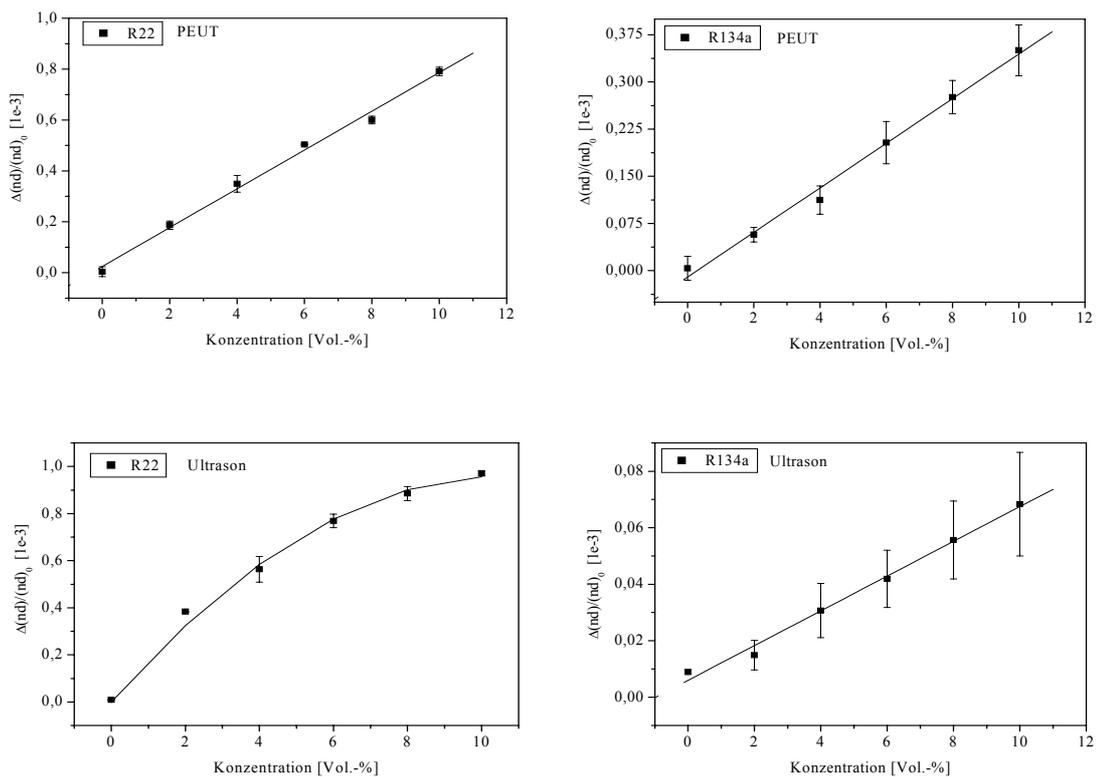


Abb. 39: Erhaltene Kalibriergeraden der sensitiven Schichten für R22 und R134a

Den Diagrammen in Abbildung 39 ist zu entnehmen, dass die Kalibriergeraden für die PEUT-Schicht im Vergleich zu den Messungen mit RIFs ebenfalls einen annähernd linearen Verlauf gemäß dem Henry'schen Gesetz zeigen. Für die Ultrason-

schichten wurde für die Analytexposition mit R22 die zusammengesetzte Kalibrierfunktion (Gleichung 22, 28) angepasst. Für die Analyteinwirkung mit dem Freon R134a wurde ebenfalls ein linearer Verlauf in dem vermessenen Konzentrationsbereich angenommen. Wie man schon an der Messkurve in Abbildung 38 sieht, wird keine definierte Basislinie in Bezug auf die Signale erhalten. Bei der Messkurve des Spektrometersaufbaus wurde nur ein Versatz der Basislinie nach oben beobachtet, während man bei der Messkurve des 4 λ -Aufbau keine Tendenz des Versatzes der Basislinie feststellen kann. Dieses Phänomen kann auch durch die Drift der Basislinie, die auch bei der anderen Schicht auftritt, erklärt werden. Da die Signale für die Kombination Ultrason/R134a sehr klein sind, wirkt sich die Basisliniendrift viel stärker aus. Durch mehrere Wiederholungsmessungen konnte keine bessere Messung erhalten werden. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den großen Standardabweichungen der Kalibriergerade wieder. Es stellt sich also die Frage, ob überhaupt eine Reproduzierbarkeit dieser Polymerkombination/Analyt (Ultrason/R134a) gegeben ist und wie groß die Varianzen der mit dem 4 λ -Aufbau gemessenen Signale sind. Um dies zu beurteilen wurde eine gleichgroße Konzentration mehrfach hintereinander vermessen und die Abweichung vom Mittelwert bestimmt. Ein Ausschnitt der erhaltenen Messkurven ist in der nachfolgenden Abbildung 40 dargestellt.

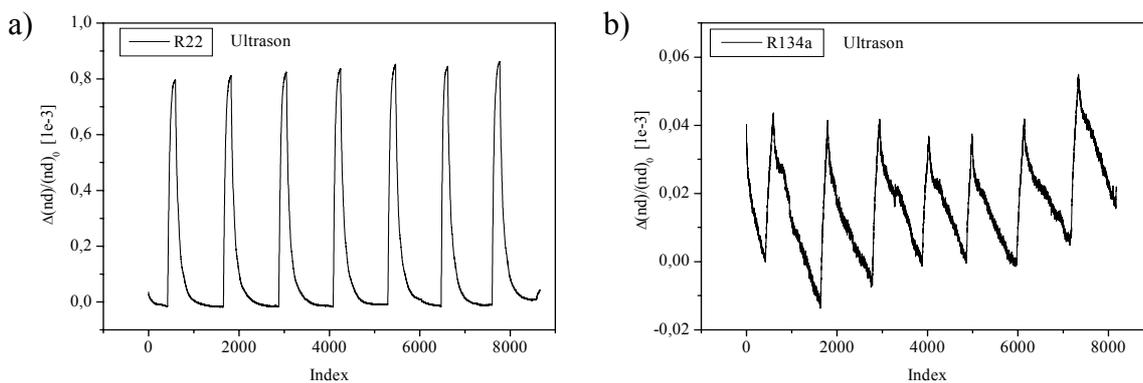


Abb. 40: Signale einer Ultrasonschicht bei 7×6 Vol.-% a) R22 und b) R134a

Um die Abweichungen der nacheinander vermessenen Signale untereinander nun zu quantifizieren, wurden der Mittelwert, die Standardabweichung σ und die auf den Mittelwert normierte Standardabweichung σ_{normiert} dieser Signale berechnet. Die Werte sind in nachfolgender Tabelle 7 aufgeführt.

*Tabelle 7 : Fehlerbetrachtung für die erhaltenen Signale mit dem Analyten R134a und R22;
 σ : Standardabweichung*

sensitive Schicht	Analyt	Mittelwert	σ	σ_{normiert}
Ultrason	R22	8.29E-4	2.21E-5	0.026
Ultrason	R134a	3.90E-5	6.1E-6	0.156

An der auf den Mittelwert normierten Standardabweichung erkennt man, dass für die Kombination Ultrason/R22 die Abweichung nur 2.6% beträgt. Hingegen erhält man, wie erwartet, bei der Kombination Ultrason/R134a eine Abweichung vom Mittelwert von 15.6%. Diese starke Varianz liegt an dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Da diese Ultrasonschicht jedoch auf den Analyten R22 reversibel und mit guter Reproduzierbarkeit reagiert, sollte nun untersucht werden, wie diese Schicht auf ein Gemisch dieser beiden Analyte reagiert, denn das Ziel sollte ja sein, Gemische von diesen beiden Analyten zu kalibrieren. Dazu wurde eine weitere Messung durchgeführt, bei der die Konzentration von R134a für alle Peaks auf 6 Vol.-% festgesetzt und von R22 fünf verschiedene Konzentrationen in einem Konzentrationsbereich von 2-10 Vol.-% in ansteigender Reihenfolge dazugegeben wurden. Die erhaltene Messkurve zeigt die Abbildung 41.

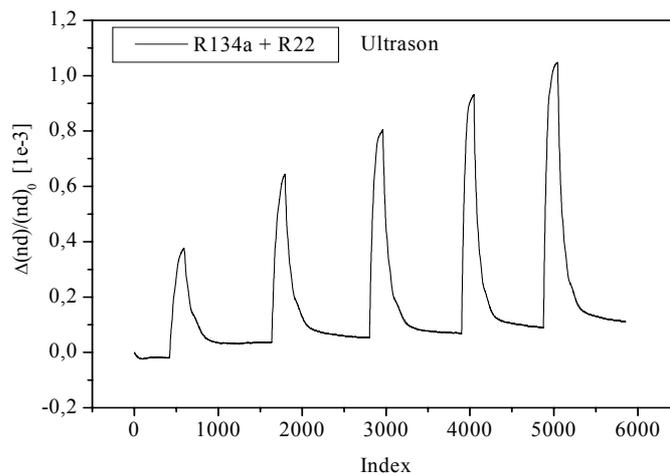


Abb. 41: Signale einer Ultraschicht bei denen zu 5×6 Vol.-% R134a unterschiedliche Konzentrationen an R22 zugemischt wurden.

Es ist zu erkennen, dass durch die Anwesenheit von R22 auswertbare Signale erhalten werden. Je mehr von dem Analyten R22 zugegeben wird, desto schneller erreichen die Signale wieder die Basislinie. Wenn man nun den ersten Messpeak betrachtet, bei dem nur 2 Vol.-% R22 zugemischt wurden, so zeigt dieser nach zweistündiger Regenerationsphase keine vollständige Reversibilität, während der letzte Peak bei einer Zumischung von 10 Vol.-% R22 nach zweistündiger Regenerationsphase fast vollständig die Basislinie erreicht hat. Durch den Analyten R22 wird offensichtlich das polymere Netzwerk so stark aufgeweitet, dass die sterische Hinderung des größeren Moleküls, beim Eindiffundieren in die Schicht und beim Austreten aus der Schicht, stark verringert wird. Durch die Anwesenheit von R22 werden auch größere Signale erhalten, wodurch man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bekommt, was sich dann in der Messgenauigkeit widerspiegelt. In Anbetracht dieser Erkenntnis wurde die Schicht, trotz des schlechteren Ergebnisses, weiterhin für die Einzelkalibrierung zur Messung der Gemische verwendet.

3.3.1 Vergleich der Kalibriermessungen von R22 und R134a mit dem 4λ -Aufbau

Zum Vergleich der erhaltenen Kalibrierdaten wurden auch hier als Maß für die Stärke der Wechselwirkung die jeweiligen Empfindlichkeiten bestimmt und gegeneinander in nachfolgender Abbildung 42 aufgetragen.

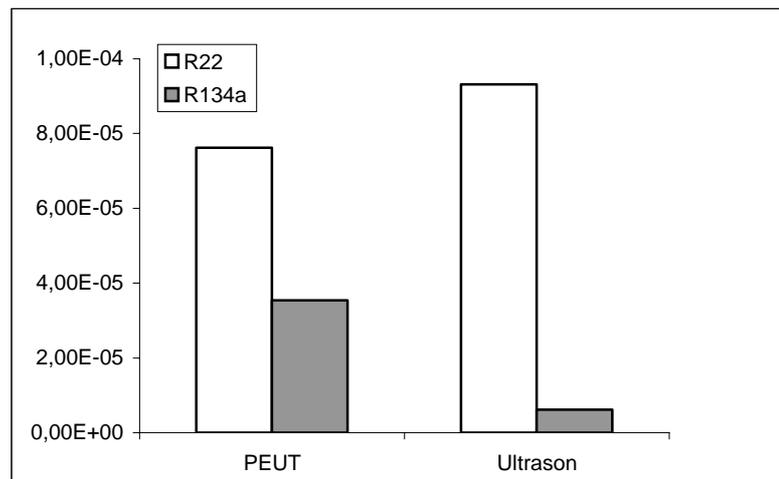


Abb. 42: Vergleich der Empfindlichkeiten der sensitiven Schichten für die Analyte R22 und R134a

Auch hier zeigt die Ultraschicht die größte Empfindlichkeit auf das Freon R22, wohingegen die Schicht auf das Freon R134a mit der kleinsten Empfindlichkeit reagiert. In Anbetracht der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RIFS-Messung ist auch mit diesem Detektionsverfahren die Diskriminierung der Freone bei der Verwendung von Ultrason als sensitiver Schicht gegeben.

3.4 Datenbewertung mittels Neuronalen Netzen

Im Nachfolgenden sollen nun binäre Gemische der beiden Freone R22 und R134a untersucht werden. Dazu wurde ein sechsstufiges Full-Faktorial-Design für 2 Analyte ausgearbeitet, anhand dessen die Messungen vorgenommen wurden. Es wurden für beide Analyte jeweils 6 Stufen (0; 2; 4; 6; 8; 10 Vol.-%) in jeder Kombination vermessen. Die Konzentrationen der Gemische setzten sich also additiv aus den jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Analyte zusammen. Insgesamt wurde daher ein Konzentrationsbereich von 0 – 20 Vol.-% vermessen. Die Dauer der Analytzugabe betrug 30 Minuten, wobei die Schichtdicken jeweils nach 10, 20 und 30 Minuten bestimmt wurden. Von jeder Probe wurden vier Replika gemessen. Die Reihenfolge der Messungen war vollständig statistisch verteilt. Da aus vorangegangenen Arbeiten deutlich wurde, dass mit der Auswertung mit Neuronalen Netzen die besten Ergebnisse erzielt werden, sollte dieses Auswerteverfahren auch hier eingesetzt

werden. Ein Neuronales Netz kann durch das Greedy-Verfahren aufgebaut und vergrößert werden, während ein vorgegebenes Netz durch Pruning-Verfahren verkleinert wird. Bei nachfolgenden Auswertungen wurde die Netzwerktopologie, wie sie Abbildung 43 zeigt, vorgegeben und durch einen Pruningschritt verkleinert.

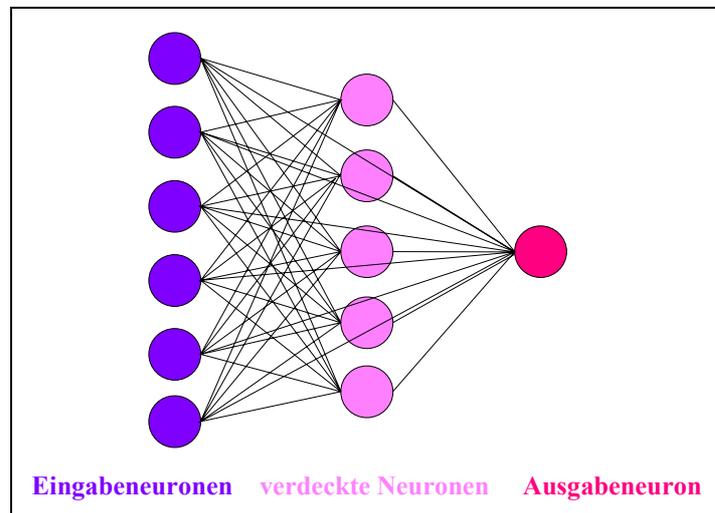


Abb. 43: Topologie des verwendeten Neuronalen Netzes

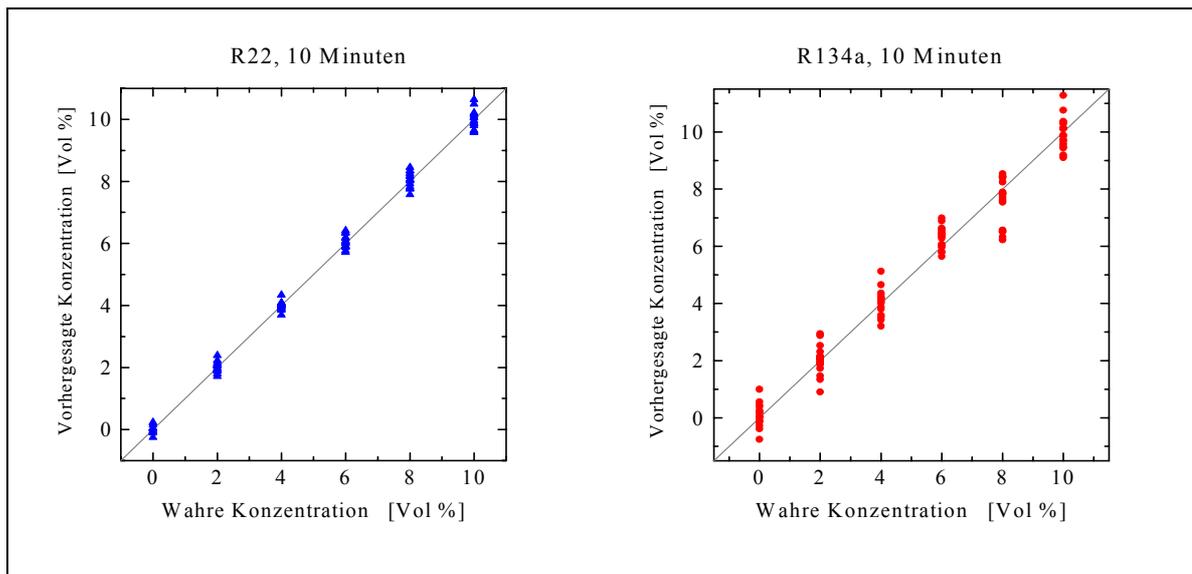
Man benutzt nur ein Ausgabeneuron, da für jeden Analyten ein eigenes Netz trainiert wurde. Des Weiteren sei noch erwähnt, dass es nicht nur Verbindungen von einer Ebene auf die darauf folgende Ebene gab, sondern es gab auch Direktverbindungen (shortcuts) von der Eingabeebene zur Ausgabebene.

Die Netztopologie besteht somit aus 6 Eingabeneuronen, 5 verdeckten Neuronen und einem Ausgabeneuron. Als Lernalgorithmus wurde der Rprop-Algorithmus gewählt. Die Aktivierungsfunktion der Units war tanh. Die 144 gemessenen Proben wurden in einen Kalibrationsdatensatz und einen Testdatensatz aufgeteilt. Der Kalibrationsdatensatz bestand aus 108 Messungen von 36 verschiedenen Gemischzusammensetzungen, der Testdatensatz bestand aus 36 Gemischen, die unabhängig vom Kalibrationsdatensatz waren. Für jeden Analyten wurden 51 Netze mit gleicher Topologie aber unterschiedlichen Startbedingungen trainiert. Da die Startbedingungen zufällig ausgewählt werden, liefern die 51 trainierten Netze leicht unterschiedliche Werte. Für die Bewertung der Güte des trainierten Netzes wurde der Root-Mean-Square-Error (RMSE = Wurzel aus mittlerem quadratischen Fehler) ermittelt.

Dieses Fehlermaß ist wie folgt definiert:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (29)$$

Als Abbruchbedingung des Trainings wurde ein Minimum der Kreuzvalidierungskurve benutzt. Die Daten aus einem neuronalen Netz werden als so genannte True-Predicted-Plots aufgetragen. Gute Übereinstimmung der vorhergesagten Konzentration zur wahren Konzentration findet man dann, wenn die Werte der Kalibrierung, der Kreuzvalidierung und im Besonderen des unabhängigen Testdatensatzes auf den Diagonalen liegen. Die nachfolgende Abbildung 44 zeigt die erhaltenen True-Predicted-Plots der Kreuzvalidierung.



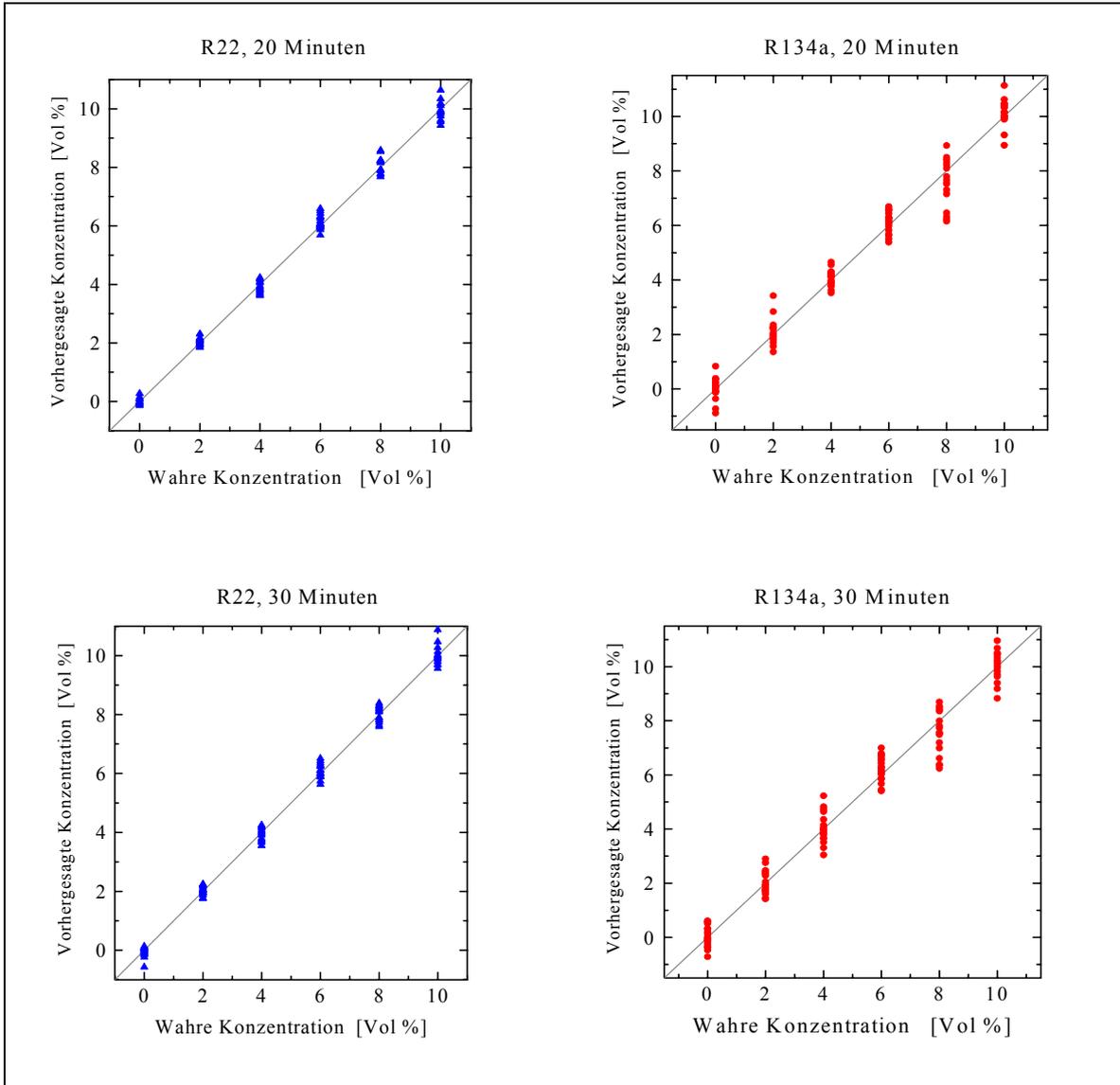


Abb. 44: True-Predicted-Plot der Kreuzvalidierung

Man kann erkennen, dass für die Vorhersagen für das Freon R134 größere Abweichungen erhalten werden. Dies kann auf die kleineren Signale und damit auf ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden.

Aus diesen 51 trainierten Netzen wurde dasjenige Netz ausgewählt, welches als RMSE den Median über alle berechneten RMSE zeigt. Die Daten dieses Netzes sind in nachfolgender Tabelle 8 aufgeführt. Die Fehlerangaben aus Tabelle 8 sind in den gleichen Einheiten wie die Konzentrationen.

Tabelle 8: Kreuzvalidierdaten für Kalibrierdatensatz, RMSE in Vol.-% aus jeweils 51 Netzen

	R22	R134a
RMSE nach 10 min	0.199	0.558
RMSE nach 20 min	0.228	0.558
RMSE nach 30 min	0.23	0.57

An den Werten in der Tabelle 8 kann man sehen, dass der Fehler für die Vorhersage von R134a doppelt so groß ist wie der Fehler für den Analyten R22. Da diese Daten den Mittelwert aller 51 trainierten Netze wiedergeben, können anhand dieser Daten Trendanalysen in Bezug auf eine optimale Auswertzeit vorgenommen werden. Man kann anhand der Kreuzvalidierung sehen, dass die Kalibrierung für die kürzeste Messzeit (10 Minuten) am besten ist. Dies liegt daran, dass sich die Signale für unterschiedliche Konzentrationen zu einem späteren Zeitpunkt weniger unterscheiden und daher die Konzentrationen schlechter vorhergesagt werden können. Mit dem oben ausgewählten Netz wurden nun die Zusammensetzungen der Gemische der Testdaten vorhergesagt. Mit welchem Fehler die Vorhersagen behaftet sind, wird in nachfolgender Tabelle 9 aufgeführt. Als Fehler wurde wieder der Root-Mean-Square-Error betrachtet.

Tabelle 9: erhaltene Ergebnisse für einen bel. Testdatensatz; RMSE in Vol.-%

	R22	R134a
RMSE nach 10 min	0.238	0.57
RMSE nach 20 min	0.311	0.642
RMSE nach 30 min	0.265	0.569

Vergleicht man nun die Ergebnisse für die Kreuzvalidierung und für den Testdatensatz so werden für beide ähnliche, recht gute Fehlerwerte gefunden.

Wie oben schon angedeutet, wurde für jeden Analyten und jeden Zeitpunkt ein eigenes Neuronales Netz trainiert. Ausgangspunkt war immer die in Abbildung 43 dargestellte Netzwerktopologie, die durch das Pruning jeweils unterschiedlich verändert wurde. Die nachfolgende Tabelle 10 zeigt die Topologie der nach dem Training erhaltenen Netze, die für den Testdatensatz erhalten wurden.

Tabelle 10: Netzwerktopologien, die durch Pruning erhalten wurden. Zwar werden je nach Trainingslauf z.T. unterschiedliche Topologien erhalten, es tauchen jedoch immer die gleichen Eingabeneuronen auf.

	R22	R134a
erhaltenes Netz nach 10 min	5 verdeckte Neuronen 38 Verbindungen 6 shortcuts	4 verdeckte Neuronen 18 Verbindungen 1 shortcut
erhaltenes Netz nach 20 min	4 verdeckte Neuronen 15 Verbindungen 3 shortcuts	4 verdeckte Neuronen 20 Verbindungen 4 shortcuts
erhaltenes Netz nach 30 min	5 verdeckte Neuronen 39 Verbindungen 6 shortcuts	5 verdeckte Neuronen 33 Verbindungen 4 shortcuts

Es sei hier angemerkt, dass kein Sensor systematisch weggelassen wurde. Dies deutet darauf hin, dass zum Kalibrieren der Gemische alle Sensoren wichtig sind. Somit liefert keiner der Sensoren einen Datensatz, der redundant zu einem anderen ist. Dieses Ergebnis konnte auch durch die Hauptkomponentenanalyse erhalten werden. Die mit diesen 6 Netzen erhaltenen True-Predicted-Plots sind in der nachfolgenden Abbildung 45 aufgeführt.

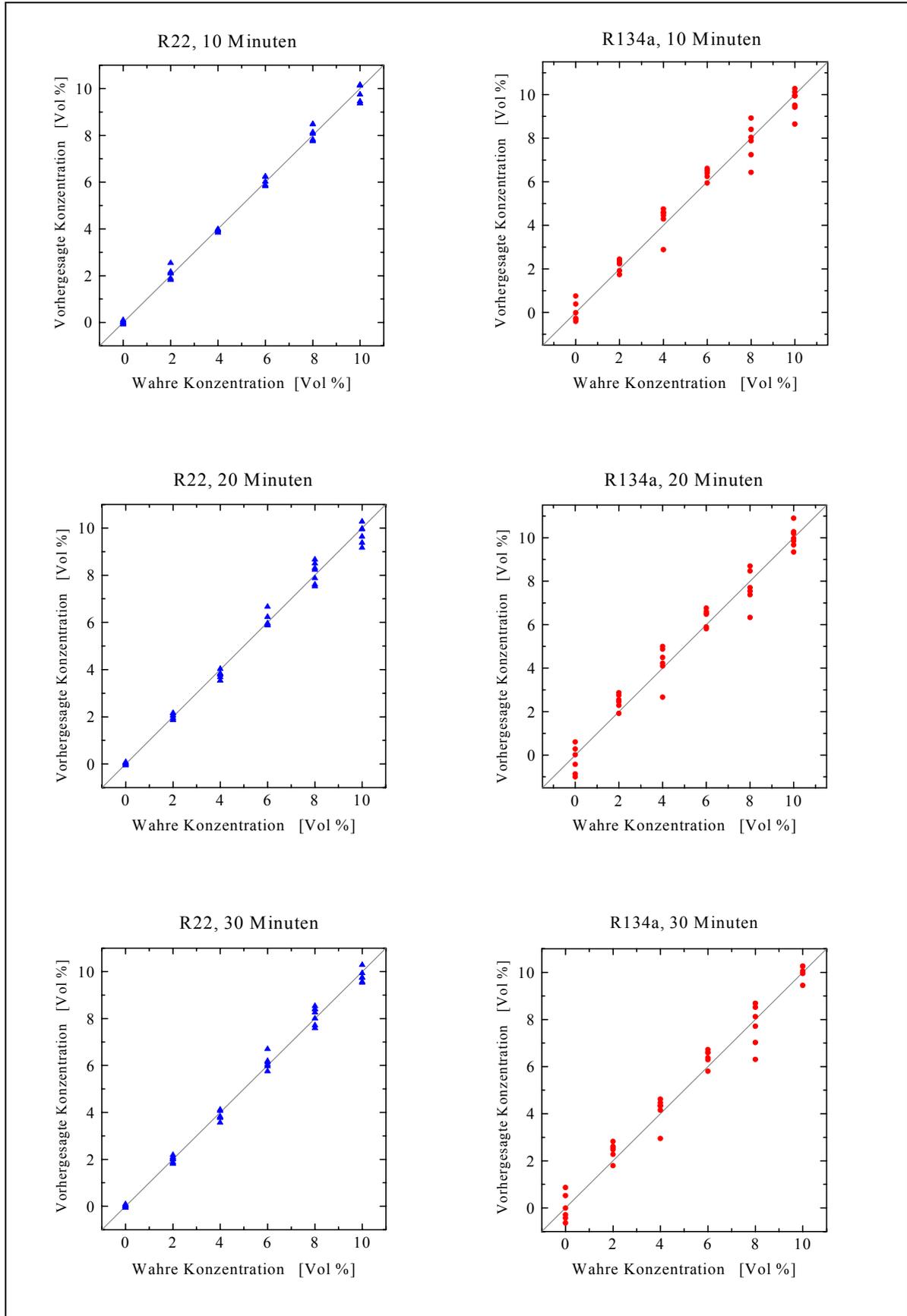


Abb 45: True-Predicted-Plot für einen bel. Testdatensatz für unterschiedliche Zeitintervalle

Anhand der Abbildung 45 kann man erkennen, dass die Konzentrationen des Analyten R22, insbesondere für kleinere Konzentrationen, nach allen unterschiedlichen Zeitintervallen sehr gut vorhergesagt werden können. Bei einer Analytzugabe des Analyten R22 von 10 Minuten erhält man auch für größere Konzentrationen nur kleine Abweichungen von der Diagonalen, wohingegen bei längerer Analytzugaben von 20 oder 30 Minuten die Abweichungen um so größer werden, je höher die Konzentrationen sind.

3.4.1 Folgerung

Mit den untersuchten sensitiven Schichten können die Konzentrationen von binären Gemischen, insbesondere bei niedrigen Analytkonzentrationen, gut quantifiziert und vorhergesagt werden. Durch verschieben des Versuchsplans hin zu kleineren Konzentrationen, ist es daher möglich noch sehr kleine Mengen der Freone nachzuweisen.

Eine erfolgreiche Bestimmung der Freone durch die ausgewählten sensitiven Schichten war möglich.

3.5 Zeitabhängige Messungen ternärer Alkoholgemische

Im nachfolgenden Kapitel werden die Auswertungen und daraus erhaltenen Erkenntnisse der Datensätze aus den ternären Mischungen – Methanol, Ethanol und Propanol in synthetischer Luft – mittels chemometrischen Methoden für das Prinzip der zeitaufgelösten Messungen für die verwendeten Messaufbauten und somit die unterschiedlichen Detektionsmethoden vorgestellt. Mit dem RIfS-Aufbau und dem verwendeten Sensorarray mit vier unterschiedlichen Sensoren (3 unterschiedlich dicke Makrolonschichten und 1 PEUT Schicht) soll das Signal-Rausch-Verhältnis untersucht werden. Ein weiteres Ziel wird sein, ob durch die Glättung der Sensorsignale eine Verbesserung in der Kalibrierung erhalten werden kann. Parallel zu diesen Messungen werden die Ergebnisse des low-cost 4 λ -Aufbaus mit denen der RIfS verglichen.

3.5.1 Signal- und Datenaufbereitung

Das Prinzip der Methode RIFs ermittelt die Änderung der optischen Schichtdicke nd der sensitiven Schicht, wobei in den meisten Fällen die Änderungen der Schichtdicke d dominierend ist. Nachdem das Polymer Makrolon ein hartes Polycarbonat mit einer hohen Glas temperatur T_g darstellt, ändert sich während der Exposition von Analyt hauptsächlich der Brechungsindex n und nicht die Schichtdicke d , dies resultiert in einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis für die durchgeführten Messungen mit den beiden RIFs Messaufbauten (siehe Abbildung 46). Obgleich das Signal-Rausch-Verhältnis durch die Verwendung von dickeren sensitiven Schichten und längeren Messzeiten verbessert werden kann (für die größeren Analyte), erhöhen aber beide Parameter drastisch die Zeit, die für die einzelnen Messungen sowie zwischen den Messungen erforderlich ist, jedoch für Sensoranwendungen nicht erwünscht. Hinzu kommt, dass die Schichtdicke der sensitiven Schicht für den 4λ -Aufbau nur innerhalb einer bestimmter Schichtdicke [8] verwendet werden kann. Folglich soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob sich die Reduktion des Signal-Rausch-Verhältnisses durch die Anwendung der mathematischen Glättung (smooth) für die Kalibriermessung vorteilhaft auswirkt. Abbildung 46 zeigt die Sensorsignale der 80 nm dicken Makrolonschicht für Methanol und 1-Propanol vor und nach der Anwendung einer Fast-Fourier-Transformation (FFT-Filters) zur Glättung der periodischen Funktion.

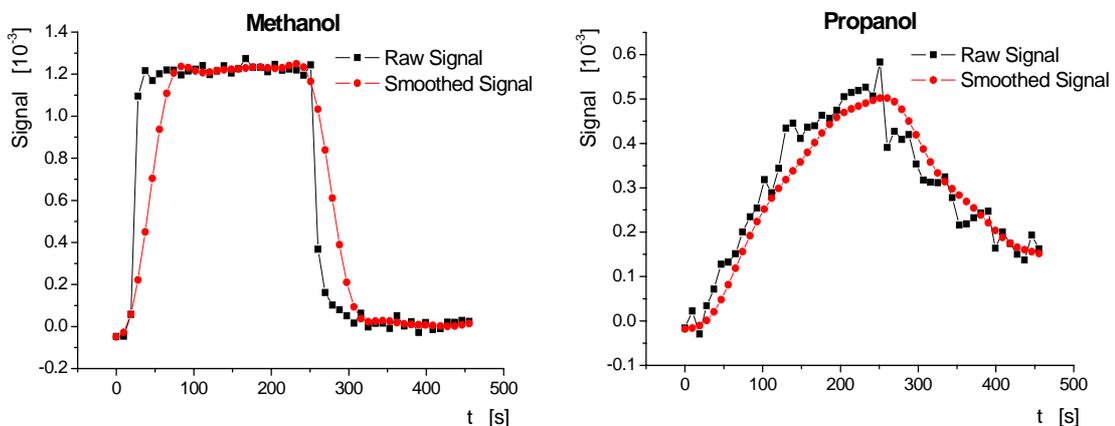


Abb. 46: Sensorantworten vor und nach der Glättung mit einem FFT-Filter für die 80 nm dicke sensitive Makrolonschicht

Es wird deutlich, dass 1-Propanol ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zeigt, da auf Grund der Größenverhältnisse nicht alle Mikroporen durch den Analyten besetzt werden können, im Gegenteil zum kleineren Analyten Methanol. Daher wird das Sensorsignal von 1-Propanol am meisten von der Glättung profitieren. Andererseits zeigt das Sensorsignal des Methanols in Abbildung 46 den gegenteiligen Effekt der Glättung. Das Sensorsignal des Methanols zeigt vor der Glättung einen rechteckigen Verlauf und ändert sich durch die Glättung in ein runderes Sensorprofil, während die Form des wellenähnlichen Sensorsignals von 1-Propanol durch die Glättung praktisch nicht beeinflusst wird. Das bedeutet, dass die Formen der Sensorsignale für die unterschiedlichen Analyten sich ähnlicher werden und die Quantifizierung der Analyten, die auf den unterschiedlichen Formen der Sensorsignale basieren, schwieriger werden. Um die Effekte der Glättung zu untersuchen, werden die Daten separat mit und ohne Glättung ausgewertet. Zusätzlich wird der Effekt der Glättung auf die Änderung der Schichtdicke beobachtet, da die Schichtdicke das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst.

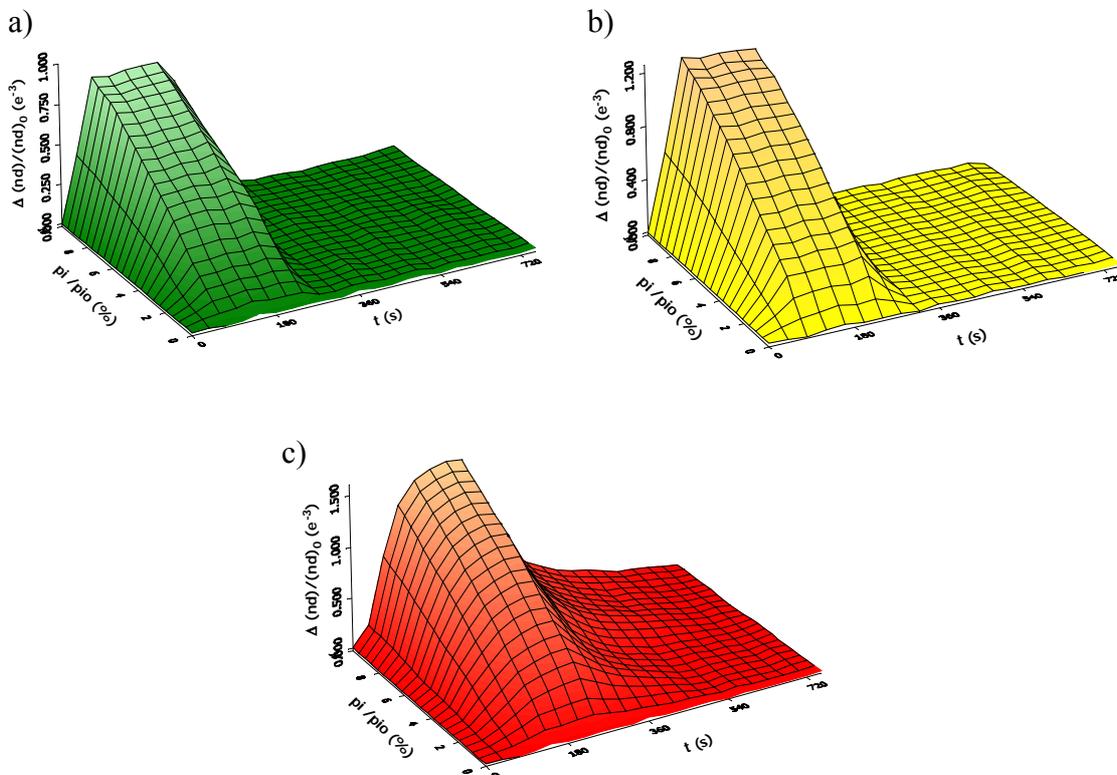


Abb. 47: 3D Darstellung des Ansprechverhaltens der sensitiven Schicht (Makrolon, 80 nm) gegenüber den Analyten a) Methanol, b) Ethanol und c) 1-Propanol

3.5.2 Untersuchung von ternären Mischungen mit RfS und dem Sensorarray

Als erstes wurde eine multivariate Kalibrierung der Ergebnisse aller 4 Sensoren über sämtliche Zeitpunkte resultierend in 200 unabhängigen Variablen durchgeführt. Für die ungeglätteten Sensorsignale (raw signal) wurde bei der Validierung ein Vorhersagefehler zwischen 22.18% und 23.96% erhalten. Die Vorhersagefehler der Validierungsdaten nach der Glättung der Sensorsignale (smoothed signal) liegen zwischen 14.61% und 34.85%. Wenn man die Sensorsignale aller 4 Sensoren verwendet, kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob die Glättung die jeweilige Kalibrierung vorteilhaft beeinflusst. Nachdem die 200 Eingangsvariablen für eine optimale Kalibrierung zu viele redundante Informationen beinhalten, wurde das parallel anwachsende neuronale Netzwerk als „Framework“ ohne Beeinflussung des Nutzers (50 Netzte pro Analyt) auf die Kalibrierdaten der geglätteten sowie der ungeglätteten Sensorsignale angewandt. Die Gewichtung der unterschiedlichen Variablen wird in Abbildung 48 als Frequency of Selection gezeigt.

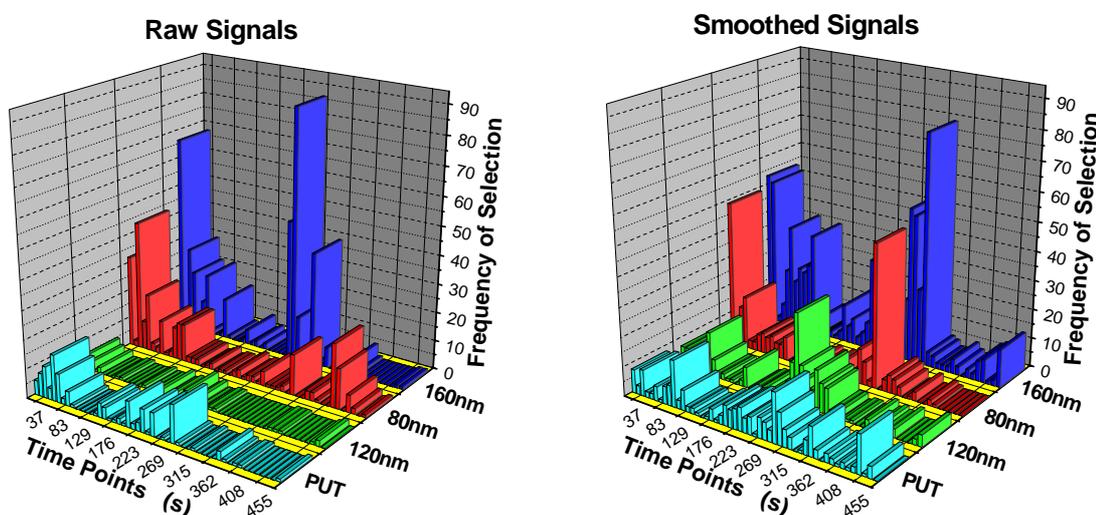


Abb. 48: Gewichtung der Messzeitpunkte nach der ersten Anwendungsstufe des neuronalen Netzwerkes – Framework, dargestellt für die vier sensitiven Schichten

Aus Abbildung 48 wird deutlich, dass die ungeglätteten Signale der zwei Makrolonschichten der Dicke 160 nm und 80 nm dominieren, während der PEUT Sensor und die 120 nm dicke Makrolonschicht weit weniger Gewichtung zeigen. Die Darstellung der Reihenfolge der geglätteten Signale schaut bis auf zwei Unterschiede äh-

lich aus: Obgleich das Ergebnis der 160 nm und 80 nm dicken Makrolonschicht dominieren, verschob sich die Gewichtung der anderen zwei Sensoren ebenfalls. Aus der Abbildung 48 ist zu erkennen, wie sich bei der 80 nm dicken Makrolonschicht die Gewichtung des bedeutenden Zeitpunktes der Desorption vom Ende zum Anfang dieser Phase verschoben hat. Verglichen mit der 160 nm dicken Makrolonschicht, hat die Schicht mit 80 nm durch die Glättung deutlich an Gewichtung und Aussage gewonnen.

Die zweite Stufe des anwachsenden Netzwerkes (Framework) stoppte nach der Hinzufügung von sieben Variablen für die ungeglätteten Sensorsignale und nach der Hinzufügung von zehn Variablen für die geglätteten Sensorsignale. Die Variablenauswahl für die beiden Datensätze ist sehr ähnlich und sehr beträchtlich. Für beide Datensätze werden nur die Zeitpunkte der 80 nm und der 160 nm dicken Makrolonschicht verwendet. Zusätzlich wurden dem optimierten Netzwerk ausschließlich Zeitpunkte innerhalb der ersten 90 Sekunden der Sorption und innerhalb der ersten 75 Sekunden der Desorption (anstelle von 240 Sekunden Sorption und 210 Sekunden Desorption) für die Rechnung zur Verfügung gestellt, so dass schnellere Messungen möglich werden. Beide, die Vorhersagen der Validierungsdaten und die Vorhersagen der Kalibrierdaten, sind für die ungeglätteten und die geglätteten Daten mit der Methode des Frameworks im Vergleich zur Kalibrierung über alle Zeitpunkte der vier Sensoren bedeutend besser (siehe Tabelle 11). Die Quantifizierung des Methanols ist für die ungeglätteten Daten besser, während die Quantifizierung des Ethanol und des Propanols für die geglätteten Daten besser ist, hingegen für die Kombination einer dickeren und einer dünneren Schicht im Allgemeinen keine Methode bevorzugt werden kann. Die true-predicted Plots für die ungeglätteten Sensorsignale werden in Abbildung 49 gezeigt.

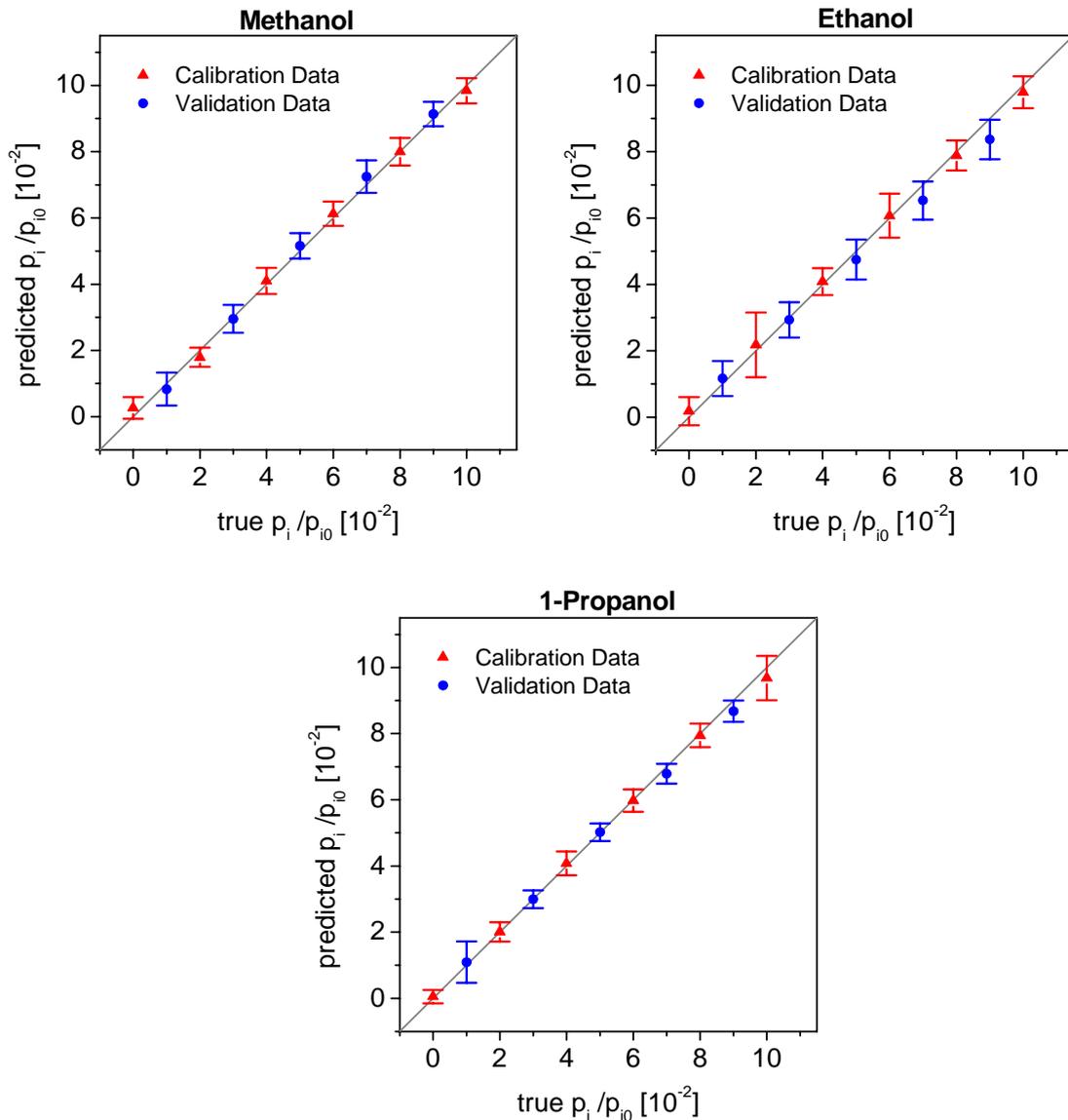


Abb. 49: True-predicted Plots für das Sensorarray, hier wurde das Sensorsignal von nur zwei Sensoren ausgewertet und dargestellt

Um die Wechselwirkungen zwischen den Schichtdicken und der Glättung beobachten zu können, wurden die Signale der einzelnen Sensoren unter Verwendung eines nicht optimierten neuronalen Netzes kalibriert (50 Eingabeneuronen, 5 verdeckte Neuronen und 1 Ausgabeneuron). Die Vorhersagen der Kalibrierungen für die einzelnen Sensorensignale mit geglätteten und ungeglätteten Daten sind in Tabelle 11 aufgelistet. Zu Beginn bekräftigen die Kalibrierungen der einzelnen Sensoren die Variablenauswahl des verwendeten Frameworks. Die 160 nm dicke Makrolon-

schicht zeigt das beste Kalibrierergebnis, während der PEUT Sensor und die 120 nm dicke Makrolonschicht ein schwächeres Kalibrierergebnis zeigen.

Die schlechtere Sensorleistung von PEUT kann mit dem Effekt beschrieben werden, dass bei der Analytexposition eine sofortige Sensorantwort erfolgt, d.h. sich sofort ein Sorptionsgleichgewicht einstellt, ohne die Möglichkeit einer zeitaufgelösten Messung. Das schlechtere Ergebnis für die 120 nm dicke Makrolonschicht kann im Gegensatz zum Effekt bei PEUT nicht erklärt werden. Der Effekt des Glättens ist für die drei Makrolonschichten mit deren unterschiedlichen Schichtdicken sehr interessant. Die 80 nm dicke Makrolonschicht profitiert offenbar am meisten von der Glättung, während die 160 nm dicke Makrolonschicht die schlechteren Kalibrierergebnisse zeigt. Diese Ergebnisse sind abhängig von der Art der verwendeten Datensätze, ob für die Betrachtung die ungeglätteten oder die geglätteten Daten verwendet werden. Die 120 nm dicke Makrolonschicht zeigt bei den Betrachtungen der Ergebnisse keine eindeutigen Präferenzen. Der Vorteil des Glättens von Messdaten bei dünnen Schichten liegt vornehmlich in der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisse begründet, was sich durch die Änderung der Form der Sensorsignale erklären lässt. Andererseits werden die dickeren Schichten mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis hauptsächlich durch die für sie nachteilige Änderung der Form des Sensorsignals ohne irgendeine reale Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beeinflusst.

Tab. 11: Relativer RMSE für unterschiedliche Methoden zur Datenanalyse und für unterschiedliche Messaufbauten

Method	Calibration Data			Validation Data		
	Meth.	Eth.	Prop.	Meth.	Eth.	Prop.
4 Sensors Raw Data	16.21	22.38	21.98	22.77	23.96	22.18
4 Sensors Smoothed Data	14.65	15.11	16.21	34.85	14.61	19.23
Framework Raw	7.86	12.48	8.32	9.17	13.27	7.99
Framework Smoothed	8.81	9.22	6.94	10.32	11.56	7.23

Method	Calibration Data			Validation Data		
	Meth.	Eth.	Prop.	Meth.	Eth.	Prop.
Raw (80 nm M2400)	25.36	24.87	19.26	28.05	31.24	19.65
Smoothed (80 nm M2400)	22.68	20.69	10.78	25.86	22.09	10.58
Raw (120 nm M2400)	21.29	24.27	27.38	24.47	36.61	38.53
Smoothed (120 nm M2400)	23.67	25.27	24.35	26.46	40.99	36.22
Raw (160 nm M2400)	10.54	14.15	12.00	9.81	13.77	11.79
Smoothed (160 nm M2400)	12.57	15.07	13.56	9.91	14.44	14.45
Raw (PEUT)	33.72	47.98	14.91	34.49	43.55	12.53
Smoothed (PEUT)	35.06	43.36	16.07	45.67	42.39	23.89
4 Sensors Static	36.61	40.66	37.38	38.73	42.20	37.96
4 λ Setup Framework	22.43	24.77	20.87	17.15	25.20	21.32

3.5.3 Untersuchung von ternären Mischungen mit dem 4 λ -Aufbau

Für die Messung zur Quantifizierung der ternären Mischungen mit dem 4 λ -Aufbau wurden die Messdaten mit einem anwachsenden neuronalen Netzwerk – „Framework“ – evaluiert. Das optimierte neuronale Netz (13 Eingabeneuronen, 5 verdeckte Neuronen und 1 Ausgabeneuron) ergab die Vorhersage der Validierungsdaten mit relativen Fehlern zwischen 17.15% und 25.2%. Die korrespondierenden true-predicted Plots werden in Abbildung 50 gezeigt. Das Resultat des 4 λ -Aufbaus kann am Besten mit den Ergebnissen der geglätteten Messdaten unter Betrachtung des Einzelsensors der 80 nm dicken Makrolonschicht aus dem Sensorarrays verglichen werden. Jedoch benötigt die dickere Makrolonschicht des 4 λ -Aufbaus deutlich mehr Zeit für die Desorption der Analyten (fast 600 Sekunden), während die 80 nm dicke Makrolonschicht in weniger als 60 Sekunden einen vollständigen Desorptionszyklus durchläuft.

Die 160 nm dicke Makrolonschicht des Sensorarrays, die ungefähr 200 Sekunden für die Desorption benötigt, ist im Ergebnis erheblich besser als die des 4 λ -Aufbaus. Dem sehr großen Vorteil der Miniaturisierung und Vereinfachung des Messgeräteaufbaus in dem 4 λ -Aufbau stehen die zum Zeitpunkt der Messungen erkannten Nachteile einer längeren Messzeit oder einer etwas schlechteren Auflösung in den Kalibrierergebnissen gegenüber. Die Optimierung der Polymerschichtdicken für die Applikation im 4 λ -Aufbau würde hier zu einem bedeutenden Zugewinn in der Messzeit und den Kalibrierergebnissen führen. Dies bedeutet, dass auch der 4 λ -Aufbau für die Mehrkomponenten-Analyse erfolgreich verwendet werden kann.

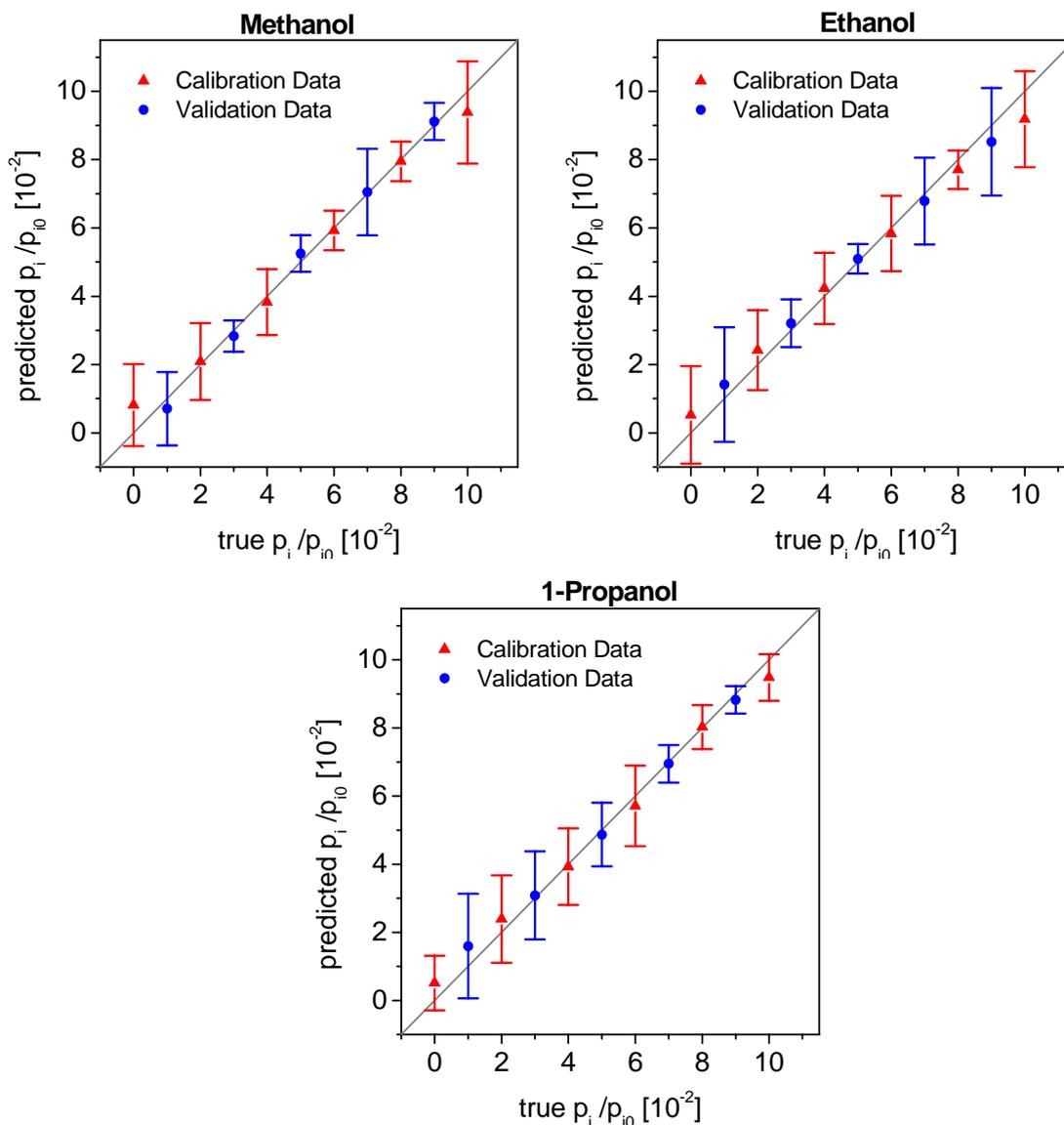


Abb. 50: True-predicted Plot für den 4 λ -Aufbau

3.6 Lebensdauer der Sensoren

Die verwendeten Polymersysteme zeigen alle eine sehr lange Lebensdauer gegenüber den Analyten. Das bei jeder Messung als sensitive Schicht und Referenz eingesetzte Polydimethylsiloxan und/oder Polyetherurethan weist über Monate hinweg ein stabiles und auswertbares Messsignal auf.

Die beiden mikroporösen Systeme Ultrason E2010 und Makrolon erweisen sich als sehr robuste und langlebige Polymersysteme. Die durch Temperung hergestellten sensitiven Schichten des Ultrason E2010 zeigten ein konstantes und ohne großen Verlust an Empfindlichkeit auswertbares Messsignal. Diese Erkenntnis wurde durch häufiges Verwenden desselben Sensors bei unterschiedlichen Konzentrationen erhalten, was sich durch die Konstanz im Vergleich der Messungen zeigen lässt. Die Ergebnisse dieser Kalibriermessungen wurden in einem Zeitraum von 12 Monaten aufgenommen. Ebenso die Durchführung von Wiederholungsmessungen mit dem Polycarbonat Makrolon™ zeigen in einem Zeitraum von 6 Monaten reproduzierbare Ergebnisse.

Insgesamt kann zur Lebensdauer der Sensoren festgehalten werden, dass die unter Reinraumbedingungen und optimierten Präparationsbedingungen (wie z.B. Löse-mittel und Spin-coating Parameter) hergestellten sensitiven Schichten problemlos zur Anwendung über mehrere Monate hinweg eingesetzt werden können.

4 Hochverzweigte Polymere

Die in der Arbeit von Schmaljohann [56] synthetisierten und in der Arbeit von Beyerlein [55] charakterisierten hochverzweigten Polyester wurden in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal unter sensorischen Aspekten untersucht. Diese hochverzweigten Polyester erschienen auf Grund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit, Transparenz und einer hohen Zahl funktioneller Gruppen für die Anwendung in der Sensorik als interessant. Weil bis zu diesem Zeitpunkt an dünnen Schichten von HBPs noch sehr wenig geforscht wurde, sich aber ein faszinierendes Anwendungspotential vorhersagen lässt, schien es als sehr sinnvoll neben der Charakterisierung der hochverzweigten Polyester am Institut für Polymerforschung (*IPF*) Dresden auch die sensorischen Eigenschaften mit RIfS zu untersuchen.

4.1 Empfindlichkeit der hochverzweigten Polyester gegenüber relativer Luftfeuchte

Die sensorischen Eigenschaften dieser Materialien können viel zum Verständnis des Aufbaus und der Wechselwirkung der funktionellen Gruppen untereinander und mit der Umgebung beitragen. Aufgrund der Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften werden verschieden stark ausgeprägte Wechselwirkungen der HBP-Schichten mit der relativen Luftfeuchte und organischen Lösungsmitteln erwartet. Eigene Messungen zur Untersuchungen zum Quellungsverhalten in verschiedenen Atmosphären mit der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) sowie die Untersuchungen mit in-situ-Ellipsometrie in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Voit am IPF sollten Aussagen zur Eignung in der Sensorik liefern.

4.1.1 Relative Luftfeuchte

Am IPF wurden in-situ-Ellipsometrie Messungen mit stufenlos regulierten Konzentrationen zwischen 0,4% und 95% relativer Luftfeuchte durchgeführt. Der Messzyklus beinhaltete Expositionen mit definierten Konzentrationen relativer Luftfeuchte sowie zur Regeneration trockene Luft [55].

Aus den Messergebnissen und daraus erhaltenen ellipsometrischen Parametern Δ und Ψ konnten mit einem Cauchy-Modell für jeden Messzeitpunkt die Schichtdicke und die optischen Konstanten bestimmt werden. Die Abbildung 51 stellt für Δ und Ψ die experimentellen Werte und die modellierten Werte bei jeweils fünf ausgewählten Wellenlängen dar. Aus den Messkurven ist der geringe Unterschied zwischen dem Modell und den experimentellen Daten zu erkennen, daraus resultiert eine gute mathematische Fitprozedur.

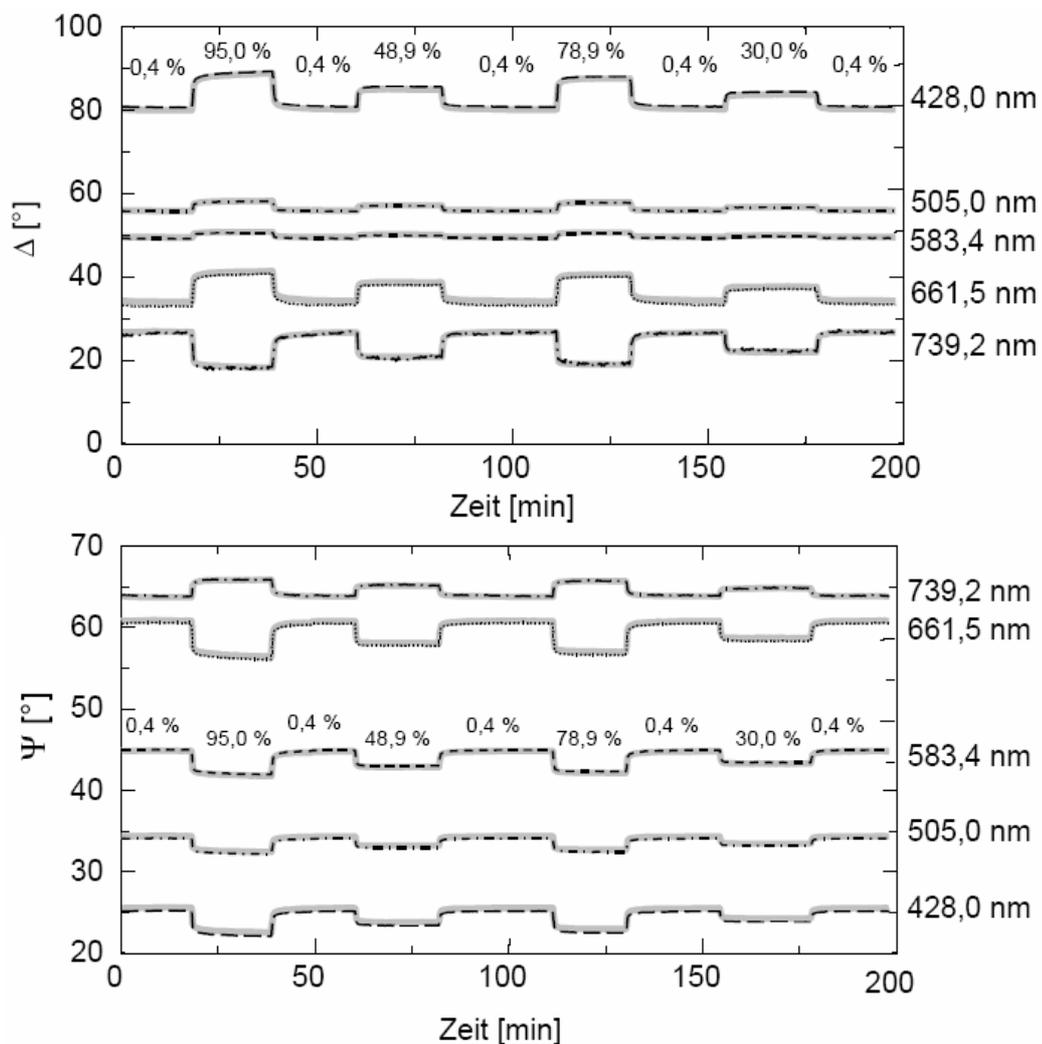


Abb. 51: Zeitliche Änderung der ellipsometrischen Parameter Δ und Ψ bei einer dynamischen Messung bei neun verschiedenen Luftfeuchten und fünf verschiedenen Wellenlängen, modellierte Werte in grau

Die Schichtdicken sowie die optischen Konstanten wurden für die einzelnen Zeitpunkte errechnet und gegen die Zeitskala der Messung aufgetragen. Mit den bekannten Zeitpunkten konnte die Korrelation zwischen Schichtdicke, optischen Konstanten und relativer Luftfeuchte hergestellt werden, Abbildung 52.

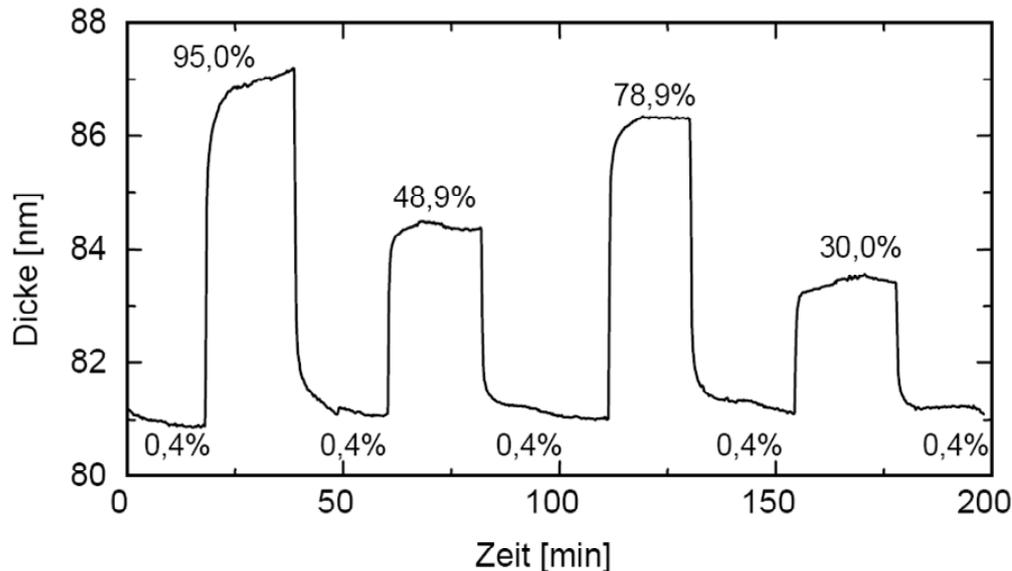


Abb. 52: Ermittelte Schichtdicke bei einer dynamischen Messung von PI-OH als Funktion der Zeit. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die relative Luftfeuchte.

Im in-situ-Experiment konnte bei Vorhandensein von relativer Luftfeuchte ein sprunghaftes Ansteigen der Schichtdicke beobachtet werden. 90% der gesamten Quellung wurde innerhalb von 2 Minuten und die 95% Quellung nach durchschnittlich 3,5 Minuten erreicht beziehungsweise überschritten. Die Desorptionsphase mit trockener Luft dauerte unwesentliche Zeit länger. Letztlich hing die Stärke der Quellung von der Konzentration der relativen Luftfeuchte ab.

Aus den in-situ-Ellipsometrie Messungen lässt sich die Beeinflussung der optischen Konstanten durch die Exposition von relativer Luftfeuchte beobachten. Dieses sowie die Änderung der Schichtdicke ist durch die Aufnahme des optisch dünneren Wasser in die Schicht zu erklären. Mit den unterschiedlichen hydrophilien Eigenschaften der hochverzweigten Polyester lässt sich das unterschiedliche Quellverhalten erklären.

Untersuchungen haben für P1-OH und P1-COOH im Gegensatz zu P1-OAc eine größere Affinität zu Wasser ergeben, dies bekräftigt die stärkere Quellung mit zunehmender relativer Luftfeuchte.

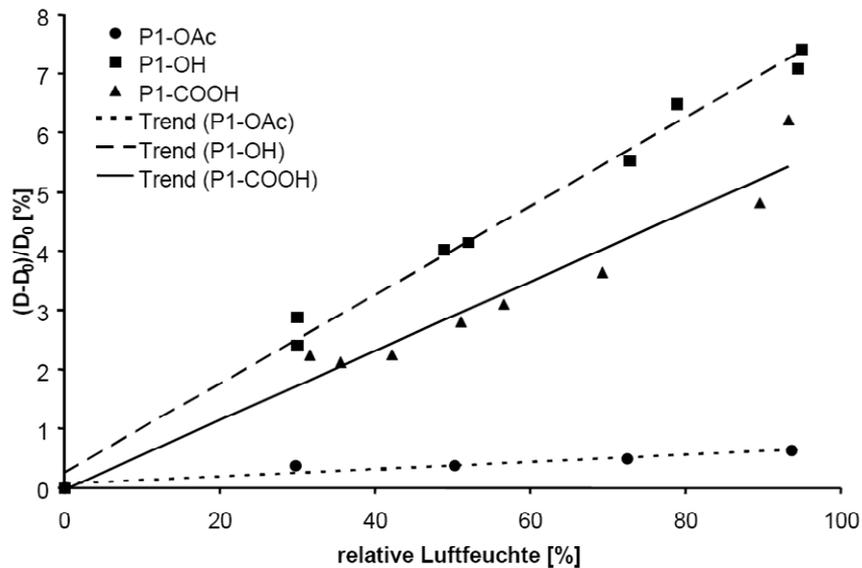


Abb. 53: Abhängigkeit der relativen Schichtdickenänderung von der Luftfeuchte

Die Abbildung 53 zeigt einen nahezu linearen Anstieg für alle Materialien. Es wird deutlich, dass in den gemessenen Konzentrationen keine Sättigung eintritt und es somit für die sensorische Anwendung von Bedeutung ist. Daraus resultieren die Möglichkeit der schnellen und einfachen Kalibrierung sowie eine hohe Sensibilität über einen großen Konzentrationsbereich.

Die bis hierher am IPF gewonnenen Erkenntnisse ließen die Vermutung zu, dass sich die hochverzweigten Polyester für die sensorische Anwendung eignen würden. Um einen Vergleich zu erzielen, wurde mit P1-OH, P1-COOH und P1-OAc mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie (RIFS) Quellexperimente durchgeführt und einzelne Messpunkte der Empfindlichkeit gegenüber relativer Luftfeuchte aufgenommen [57].

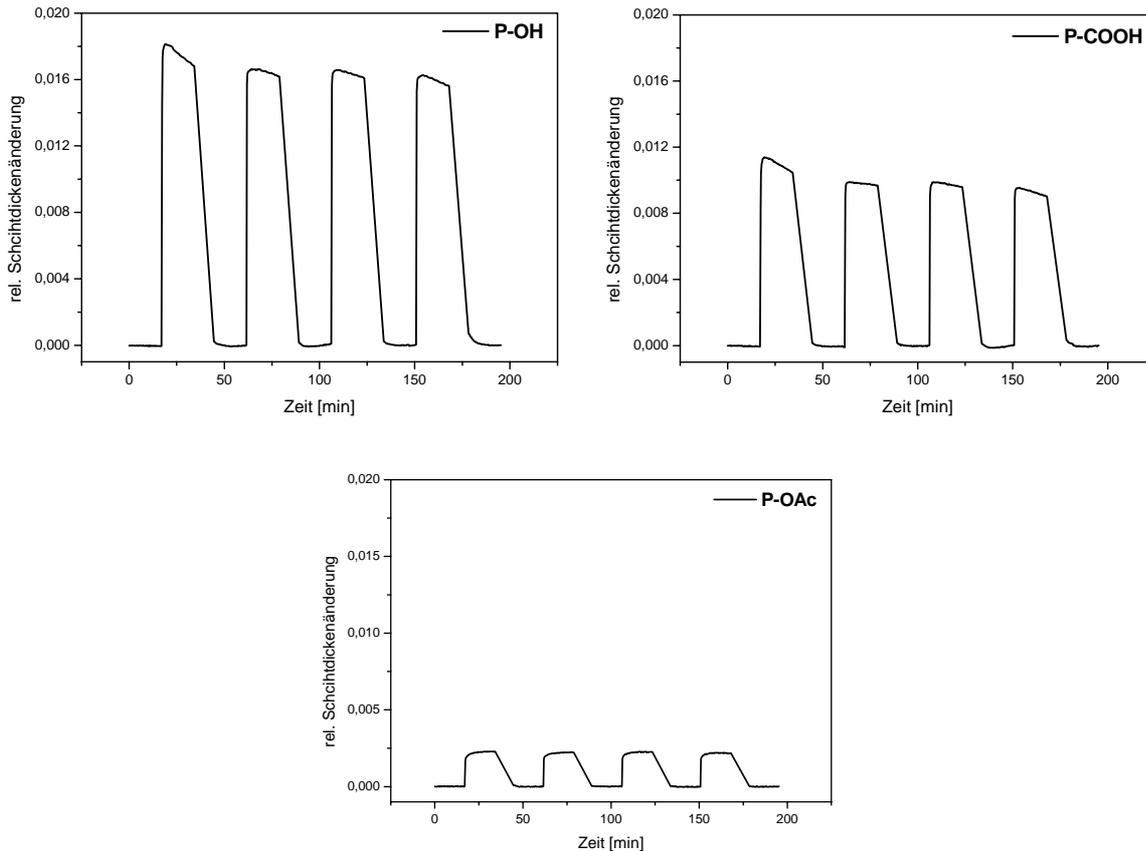


Abb. 54: Änderung der relativen Schichtdickenänderung bei Exposition von 20% relativer Luftfeuchte mit RfS, keine Basislinienkorrektur.

Für das Experiment mit RfS wurden die Materialien (HBP) mit der im Experimentteil im Abschnitt III Kap. 1.1 und 1.3 beschriebenen Apparatur einer Atmosphäre mit definierter relativer Luftfeuchte von 20% ausgesetzt und die dabei hervorgerufenen Änderungen in der Schichtdicke bestimmt. Die Materialien zeigen auch hier eine sehr hohe Sensibilität gegenüber relativer Luftfeuchte. Während der Regeneration mit trockener Luft fand eine vollständige Desorption innerhalb weniger Minuten statt, Abbildung 54. Damit stimmen die Ergebnisse der in-situ-Ellipsometrie Messungen mit denen der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie gut überein.

4.2 Empfindlichkeit der hochverzweigten Polyester gegenüber organischen Lösungsmitteln sowie den Analyten der homologen Reihe der Alkohole

Auf Grund der unterschiedlichen Wechselwirkungen und dem unterschiedlichen Ansprechverhalten der hochverzweigten Polyester bei den Messungen mit relativer

Luffeuchte wurden weitere sensorische Messungen durchgeführt. Zur Bekräftigung der unterschiedlichen Wechselwirkungen der HBP-Schichten mit Analyten, werden nachfolgend die Ergebnisse der Messung mit organischen Lösungsmitteln vorgestellt.

4.2.1 Organische Lösungsmittel

Die weiteren Untersuchungen zum Verhalten der hochverzweigten Polyester (HBP) wurden begonnen mit Expositionsmessungen von organischen Lösungsmitteln (VOC, volatile organic compounds) am IPF Dresden [55, 57].

Die HBP wurden in derselben Apparatur, wie zuvor bei der Messung der relativen Luffeuchte verschiedenen Lösungsmittelatmosphären ausgesetzt. Die Änderungen der Schichtdicke und des Brechungsindex wurden mit in-situ-Ellipsometrie verfolgt.

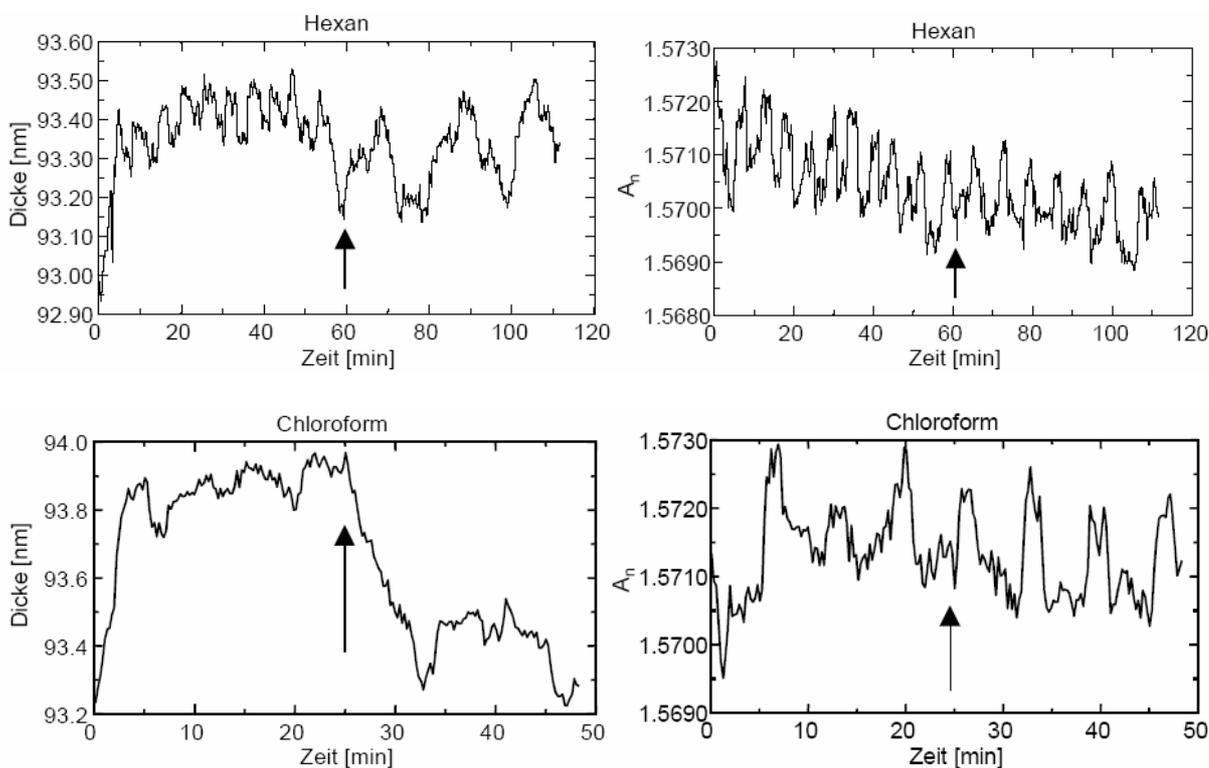


Abb. 55: Quellverhalten von PI-COOH in mit Hexan und Chloroform beladener Atmosphären. Es sind jeweils die zeitlichen Funktionen von Schichtdicke und des Koeffizienten A_n aus der Reihenentwicklung des Brechungsindex angeführt.

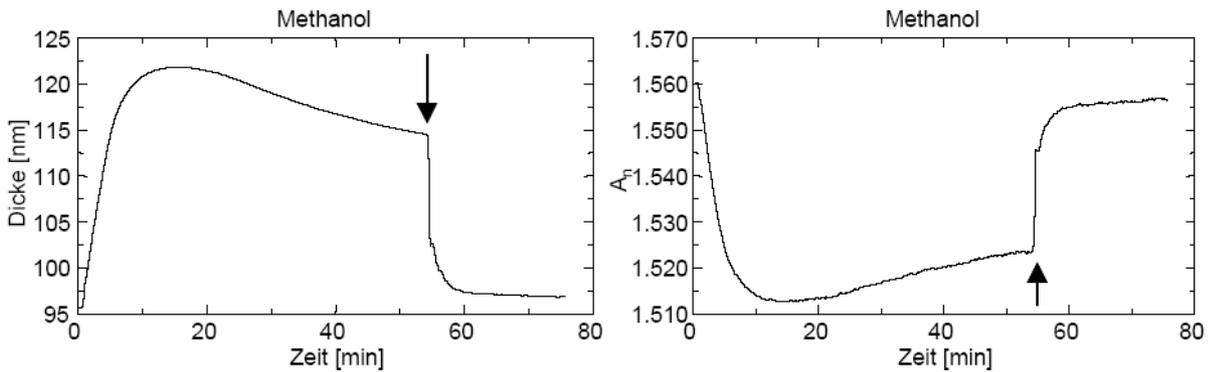


Abb. 56: Quellverhalten von PI-COOH in mit Methanol beladener Atmosphären. Es sind jeweils die zeitlichen Funktionen von Schichtdicke und des Koeffizienten A_n aus der Reihenentwicklung des Brechungsindex angeführt.

Durch das Einbringen von definierten Mengen an Lösungsmitteldämpfen in die Messzelle, stellte sich ein Gleichgewichtsdampfdruck (Tabelle 12) ein. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Messzelle geöffnet, so dass eine Durchmischung mit Umgebungsluft und die Desorptionsphase einsetzen konnten. In Abbildung 55 und 56 ist das Ergebnis mit drei unterschiedlichen Lösungsmitteln und der Schicht von PI-COOH dargestellt. Die Pfeile zeigen den Zeitpunkt der Öffnung der Messzelle.

Aus der Abbildung wird das Verhalten gegenüber dem unpolaren Hexan und den polaren Stoffen Chloroform und Methanol sehr deutlich. Methanol zeigt eine deutliche Änderung der Schichtdicke und des Brechungsindex. Der Brechungsindex zeigt sich als effektiver Wert aus dem Brechungsindex des Lösungsmittels und des Polymers. Die Werte für das reine Lösungsmittel sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tab. 12: Brechungsindex und Dampfdruck bei 20 °C der verwendeten Lösemittel

Lösemittel	Brechungsindex n_{D20}	Dampfdruck bei 20°C [hPa]
Hexan	1,375	160
Chloroform	1,446	213
Methanol	1,329	128

Deutliche Unterschiede sind im Verhalten der hochverzweigten Polyester gegenüber den organischen Lösungsmitteln auf Grund ihrer Hydrophilie und Hydrophobie sowie des polaren und unpolaren Charakters der Lösungsmittel zu beobachten.

4.2.2 Homologe Reihe der Alkohole

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messbedingungen für organische Lösungsmittel mit der in-situ-Ellipsometrie erlauben keine Aussage zur Beladung der Atmosphären mit Lösungsmittelmolekülen. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau lässt sich eine definierte Variation der Analytkonzentration nur sehr schwer einstellen. Für die weiteren Messungen unter definierten Lösungsmittelatmosphären wurde der Versuchsaufbau RIfS mit der dazugehörigen Gasmischanlage verwendet. Mit diesem lassen sich quantitative Untersuchungen bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen durchführen. Es wurde die homologe Reihe der Alkohole von Methanol bis Pentanol untersucht. Neben den HBPs wurde Polyetherurethan (PEUT) als Referenz eingesetzt [27].

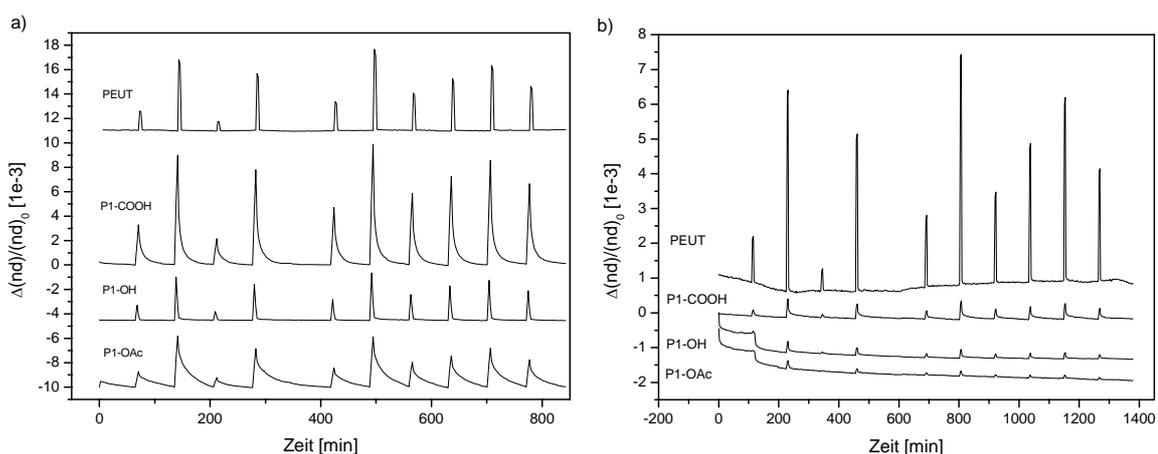


Abb. 57: Darstellung der relativen Signale von PEUT, P1-COOH, P1-OH und P1-OAc gegenüber unterschiedlichen a) Methanol- bzw. b) Pentanol-Konzentrationen in willkürlicher Reihenfolge. Zur Veranschaulichung ist zu den verschiedenen Graphen ein konstanter Wert addiert worden.

In Abbildung 57 sind die Messkurven für die sensitiven Schichten exemplarisch für die Analyten Methanol und Pentanol aufgeführt. Wie schon bei den Messungen der relativen Luftfeuchte zeigen die HBPs eine reversible und vollständige Desorptionsphase innerhalb weniger Minuten, die deutliche Unterscheidung der in zufälliger Reihenfolge applizierter Analytkonzentrationen ist erkennbar. Die Konzentrationen für Methanol variieren zwischen 0 bis 17554 ppm (Abb. 57 a) und für Pentanol zwischen 0 bis 303 ppm (Abb. 57 b). Ein direkter Vergleich der absoluten Konzentra-

tion für die applizierten Alkohole ist nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Konzentrationen über den Sättigungsdampfdruck normiert [66, 72].

$$c_{rel} = \frac{p_i}{p_{i,0,T(Array)}} \quad (30)$$

p_i ist der eingestellte Partialdruck, $p_{i,0,T(Array)}$ ist der Sättigungsdampfdruck der Komponente i bei den Experimentparametern im Sensorarray, $T_{(Array)}$ ist die Temperatur der Polymere und Gase bei Exposition und hat einen Wert von 303 K.

Auf Grund der polaren und unpolaren Charaktere der Analyten und Polymere wurde die größte Quellung bei der Konstellation erwartet, bei der beide einen starken Dipolcharakter aufweisen. Somit sollte die stärkste Quellung bei Methanol und P1-COOH auftreten. Methanol besitzt den größten Dielektrizitätskoeffizient ϵ (siehe Tabelle 13). Dementsprechend sollte in der Reihenfolge steigender Kettenlänge bis Pentanol und bei den sensitiven Materialien von den Säuregruppen über Phenole zu den Acetaten die Wechselwirkung weniger stark ausgeprägt sein.

Tab. 13: Dielektrizitätskonstanten der Alkohole

Dielektrizitätskonstante	Methanol	Ethanol	Propanol	Butanol	Pentanol
ϵ	32.6	24.3	20.1	17.8	13.9

Mit Zunahme der CH₂-Gruppen in einem Molekül steigt auch dessen Größe. Damit eine Quellung beobachtet werden kann, müssen die Analytmoleküle in die Polymermatrix diffundieren. Mit zunehmender Größe des Moleküls gestaltet sich dies immer schwieriger und ein gewisser Sättigungseffekt lässt sich in den Kalibrierkurven sehr viel früher erkennen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Referenzpolymer (PEUT) stets eine lineare Kalibrierfunktion.

Bei den durchgeführten Experimenten ist die Abnahme der Quellung mit steigender Anzahl der CH₂-Gruppen feststellbar. Mit steigender Konzentration der Analyten ist in den Kalibrierkurven eine eindeutige Sättigung zu erkennen. Wie bereits festgestellt wurde, quollen die sensitiven Schichten bei Exposition von Methanol am

stärksten, was unter dem Einfluss des hydrophilen und hydrophoben Charakters der HBPs zu erklären ist. Mit Ethanol zeigten alle Polymersysteme ähnliches Verhalten. Für P1-COOH ging die Quellung gegenüber Methanol um eine Größenordnung zurück, dieses Verhalten setzte sich in der weiteren Reihe der Alkohole fort. P1-COOH und P1-OH stellen hier eine schnelle Sättigung im Gegensatz zu P1-OAc dar.

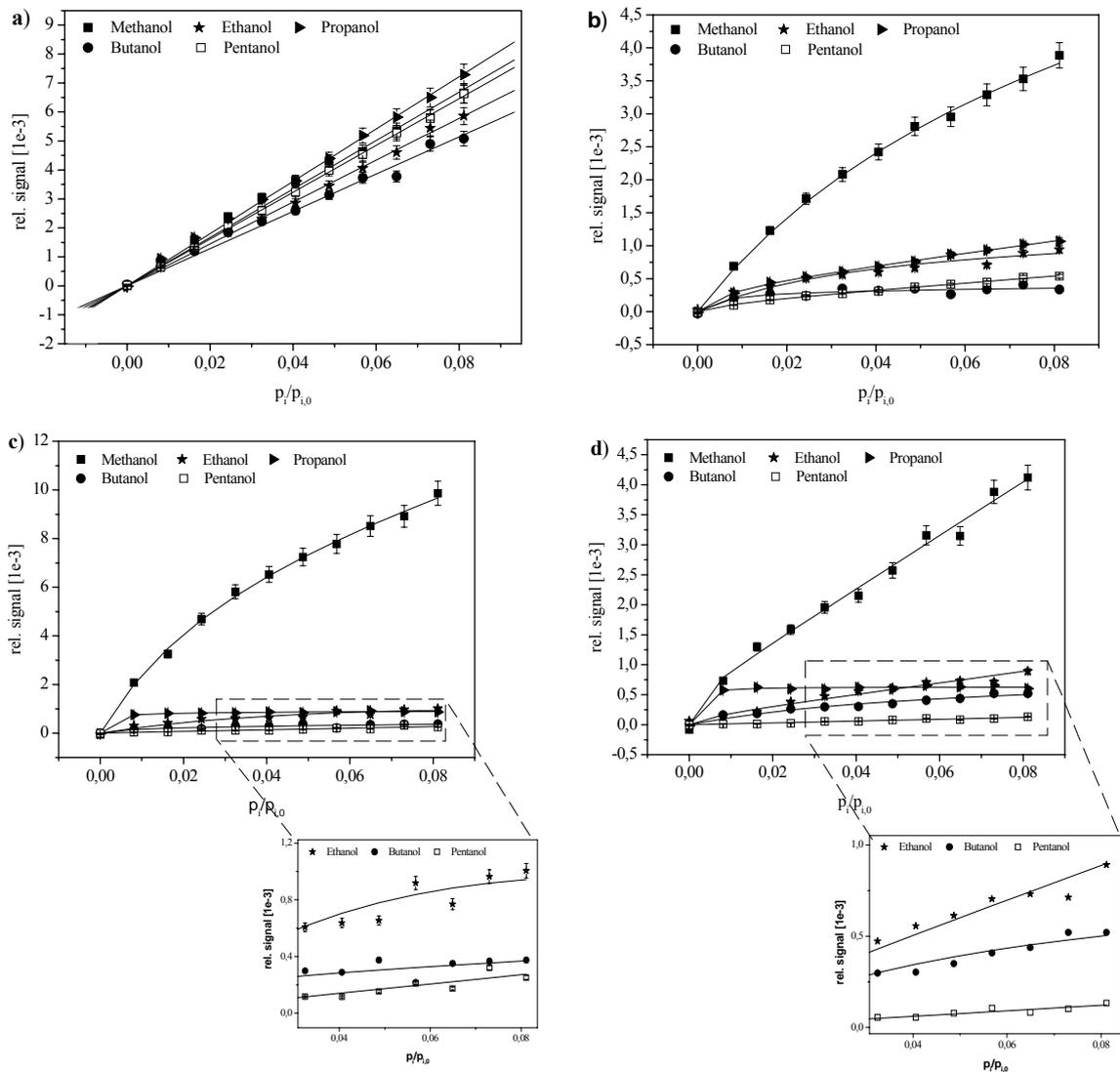


Abb. 58: Kalibrierfunktion der charakterisierter Materialien a) PEUT, b) P1-COOH, c) P1-OH und d) P1-OAc; zur besseren Übersichtlichkeit wurde in den Diagrammen c) und d) ein Teil gezoomt.

Mit zunehmender Analytkonzentration wird bei allen Polymeren ein nahezu linearer Anstieg beobachtet. Ein eindeutiger Trend in der Kalibrierkurven der homologen Reihe der Alkohole blieb aus, Abbildung 58.

Eine ausschließliche Begründung des Verhaltens in den funktionellen Gruppen ist nicht einzig ausschlaggebend für die Quelleigenschaften. Andere Parameter, wie die Größe und Gestalt des freien Volumens in den Polymeren sowie Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymergerüst können die Erklärung für das Verhalten sein. Weiterhin können Parameter wie Adhäsionskräfte zwischen dem Analyt und dem Polymer sowie die Kondensationswärme der Analyten Einfluss auf das Quellverhalten haben. Die Empfindlichkeit beziehungsweise die Sensitivität lässt sich bei einem linearen Verlauf der Kalibrierfunktion aus der Steigung der Kurve berechnen. Die Empfindlichkeit umfasst die Wechselwirkung zwischen Analyt- und Polymermolekül. Bei nichtlinearem Verhalten, wie sie bei den HBPs beobachtet werden, dient die Anfangssteigung der Kalibrierfunktion zur Festlegung der Empfindlichkeit, dies schließt die Betrachtung der Effekte zur Sättigung aus. Auf Grund der frühen Sättigung durch eine schnelle Beladung der Polymere wurden nur die jeweils ersten beiden Messpunkte berücksichtigt und in der Tabelle 14 gegenübergestellt.

Tab. 14: Kalibrierdaten der sensitiven Schichten für die Analyte, m = Empfindlichkeit/Anfangssteigung, r = Regressionskoeffizient

	Methanol		Ethanol		Propanol		Butanol		Pentanol	
	m	r	m	r	m	r	m	r	m	r
PEUT	8.36e-2	0.9966	7.23e-2	0.9992	9.02e-2	0.9995	6.43e-2	0.994	8.08e-2	0.999
P1-OH	8.85e-2	1	3.64e-2	1	3.48e-2	1	2.5e-2	1	1.24e-2	1
P1-COOH	19.2e-2	1	3.78e-2	1	3.21e-2	1	1.89e-2	1	0.54e-2	1
P1-OAc	10.2e-2	1	1.79e-2	1	1.52e-2	1	1.34e-2	1	0.14e-2	1

Aus den Ergebnissen ist die erwartete Abnahme der Empfindlichkeit in der Reihe von Methanol bis Pentanol für alle drei HBPs deutlich zu erkennen. Am stärksten ist die Abnahme bei P1-COOH und am geringsten bei P1-OH, jedoch bestand die Annahme, dass bei P1-OAc die schwächste Abnahme zu beobachten wäre.

Weitere Messungen mit unterschiedlichen Analyten sollten zusätzliche Erkenntnisse ergeben.

4.3 Empfindlichkeit der hochverzweigten Polyester gegenüber Freonen

Die bei den Messungen der hochverzweigten Polyester mit der homologen Reihe der Alkohole gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse sind die Grundlage für die weiteren Untersuchungen zur Quellung von hochverzweigten Polyestern. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse sollen zur Vollständigkeit des Bildes der Quelleigenschaften von HBP dargestellt werden. In Analogie zu den Messungen der Analyte R22 und R134a mit den mikroporösen Polymeren im vorstehenden Kapitel sollen nun die sensorischen Eigenschaften des hochverzweigten Polymers P1-OH mit den selben Analyten diskutiert werden [27].

4.3.1 Freone

Das sensitive Material P1-OH wurde zusammen mit den Referenzpolymeren PEUT und PDMS verwendet. Begonnen wurde diese Versuchsreihe mit der Untersuchung des Ansprechverhaltens der unterschiedlichen Polymerschichten mit einer vorher ausgewählten Konzentration des jeweiligen Freons. Der Analytstrom wurde mit 25 ml/min gewählt, dies entspricht 8 Vol.-%. Die sensitiven Schichten wurden anschließend 2 h lang dem Analyten ausgesetzt. Innerhalb dieser Zeit wurden 90% der Quellung durch Sorptionsgleichgewicht für P1-OH erreicht.

4.3.1.1 Ansprechverhalten R 134a

Die PDMS Schicht zeigte für beide Freone einen deutlich geradlinigen Anstieg der Grundlinie (Abb. 59b). Dies steht nicht in Abhängigkeit zum jeweiligen Analyten. Dennoch hat das Ergebnis der Messung mit dem PDMS Sensor für die weitere Betrachtung eine wichtige Bedeutung. Für die Auswertung des PDMS Signals ist ausschließlich die relative Änderung des Signals erforderlich. Folglich hat der Anstieg

keine Auswirkungen auf das Ergebnis. PDMS erreichte innerhalb von 150 Minuten das Sorptionsgleichgewicht sowie nach der Exposition des Analyten eine vollständige Desorption. PEUT (Abb. 59a) zeigt wie PDMS eine sehr schnelle Sensorantwort auf den Analyt R134a und zeigte ebenfalls eine schnelle und vollständige Desorption. Jedoch erreicht P1-OH (Abb. 59c) das Gleichgewicht nur langsam und nicht innerhalb der vorgegebenen Messzeit von 150 min. Der Regenerationsprozess – die Desorption – ist ebenfalls langsam und wird durch das ausgeprägte Tailing des Sensorsignals angezeigt.

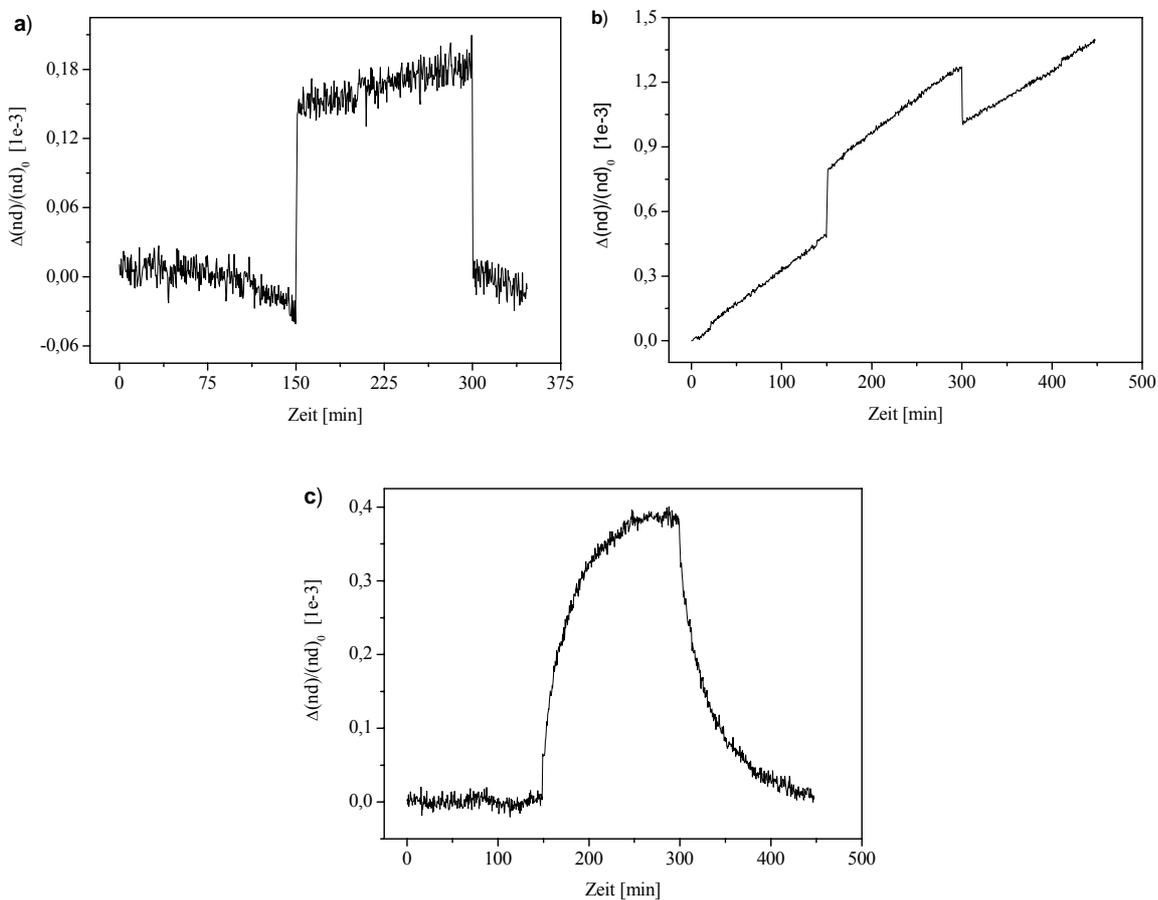


Abb. 59: Ansprechverhalten R 134a. Polymerschichten a) PEUT, b) PDMS und c) P1-OH.

4.3.1.2 Ansprechverhalten R22

Die Messung wurde mit denselben Parametern für den Analyt R22 durchgeführt. Nach 10 bis 15 Minuten haben alle sensitiven Schichten das Sorptionsgleichgewicht erreicht und zeigen nach der Analytexposition eine vollständige Desorption. Die dargestellten Kurven der sensitiven Schichten in Abbildung 60 zeigen im Gegensatz zu den Kurven des größeren Analyten R134a ein schnelleres Ansprechverhalten für den kleineren Analyten R22. Die drei sensitiven Schichten erreichen das Sorptionsgleichgewicht und desorbieren vollständig innerhalb weniger Minuten.

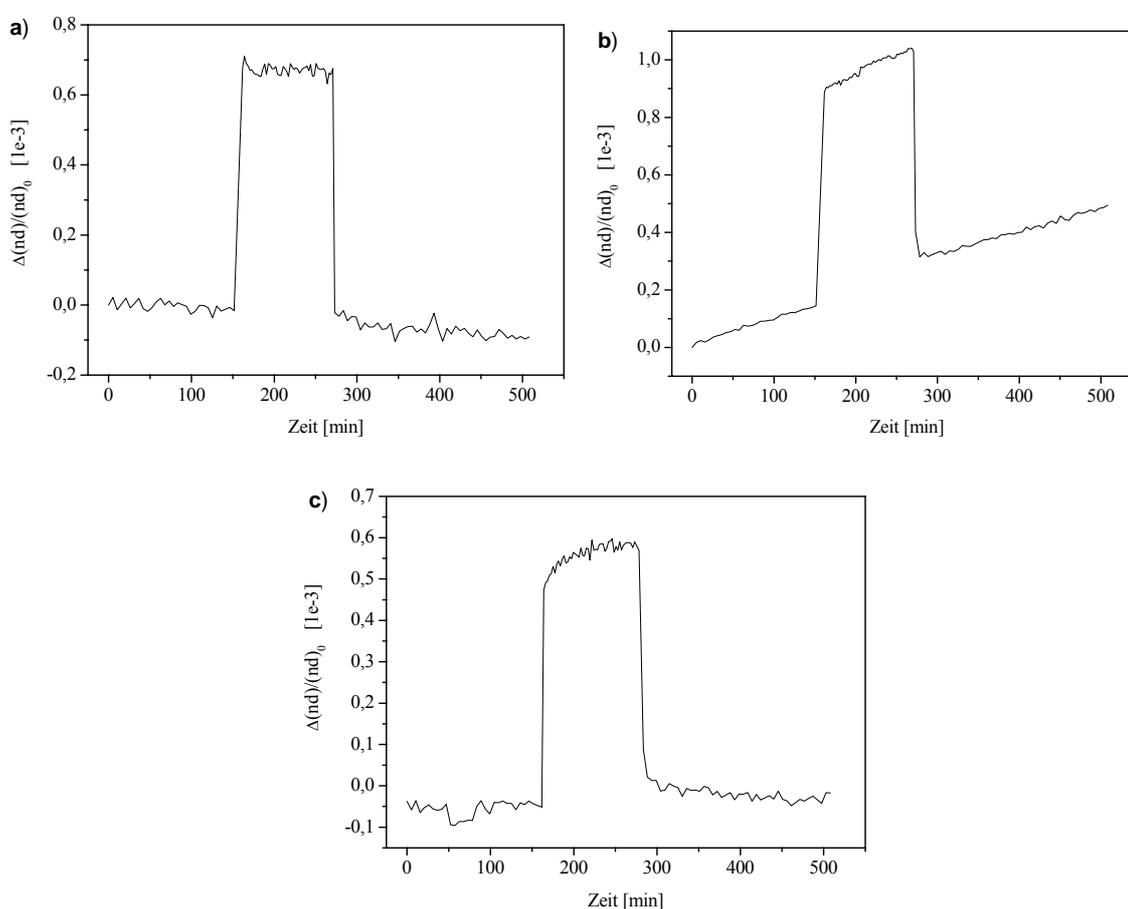


Abb. 60: Ansprechverhalten R 22. Polymerschichten a) PEUT, b) PDMS und c) PI-OH.

Die Zeitabhängigkeit der Messpunkte wurde in einem Intervall von 10 Minuten den Kurven aus den Abbildungen 59 und 60 entnommen und für die untersuchten Schichten bei Exposition der beiden Analyte in Abbildung 61 gegenübergestellt.

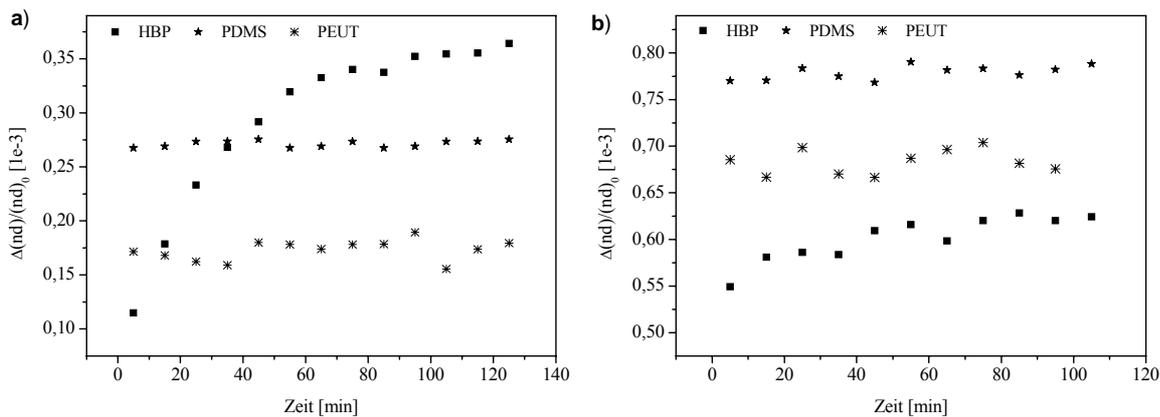


Abb. 61: Zeitaufgelöster Signalverlauf der untersuchten sensitiven Schichten, a) R134a und b) R22

Abbildung 61 zeigt, dass das Signal von R22 für P1-OH niedriger ist als bei den Referenzschichten PEUT und PDMS, obwohl alle Polymerschichten eine schnelle Sensorantwort für R22 zeigen. Für R134a zeigen die Referenzschichten ebenfalls eine schnelle Sättigung, aber ein kleineres relatives Signal gegenüber dem relativen Signal der Sensorantwort von R22. P1-OH zeigt ein langsames Ansprechverhalten gegenüber R134a, aber letztendlich ein deutlich höheres relatives Signal als die Referenzschichten und damit ein gutes sensitives Verhalten gegenüber der Analytexposition.

4.3.2 Messungen zur Kalibrierung

In einer praxisnahen Kalibrierung wurde das Sensorarray der Messapparatur auf die Temperatur von 303 K konstant temperiert. Der maximale Analytfluß wurde auf 300 ml/min eingestellt und die Analyte mit einer Durchflussrate von 6 bis 31 ml/min beigemischt. Die Sensoren wurden je Konzentration für 30 Minuten dieser Analytexposition ausgesetzt und anschließend zwei Stunden mit reiner synthetischer Luft regeneriert, um eine vollständige Desorption zu gewährleisten. Diese Messparameter resultieren aus Erfahrungswerten zuvor gemachter Messungen. Bei der Einstellung der fünf verschiedenen äquidistanten Konzentrationen im Bereich von 2 bis 10 Vol.-% ergaben sich die in Abbildung 62 dargestellten Ergebnisse für

die beiden Analyte R22 und R134a. Bei der Analytexposition von R22 erreichte P1-OH innerhalb weniger Minuten einen konstanten Wert, das Sorptionsgleichgewicht. Ein entscheidender Vorteil dieser sensitiven Schicht zeigt sich deutlich in der vollständigen Desorption in ähnlich kurzer Zeit. Jedoch wurde bei der Exposition des größeren Moleküls R134a nahezu 90 Minuten für die Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts benötigt und etwa 200 Minuten bis zur vollständigen Desorption. Mit den Messwerten für die Änderung der optischen Schichtdicke nd nach 30 Minuten lassen sich die Messpunkte für die Kalibrierfunktionen ermitteln.

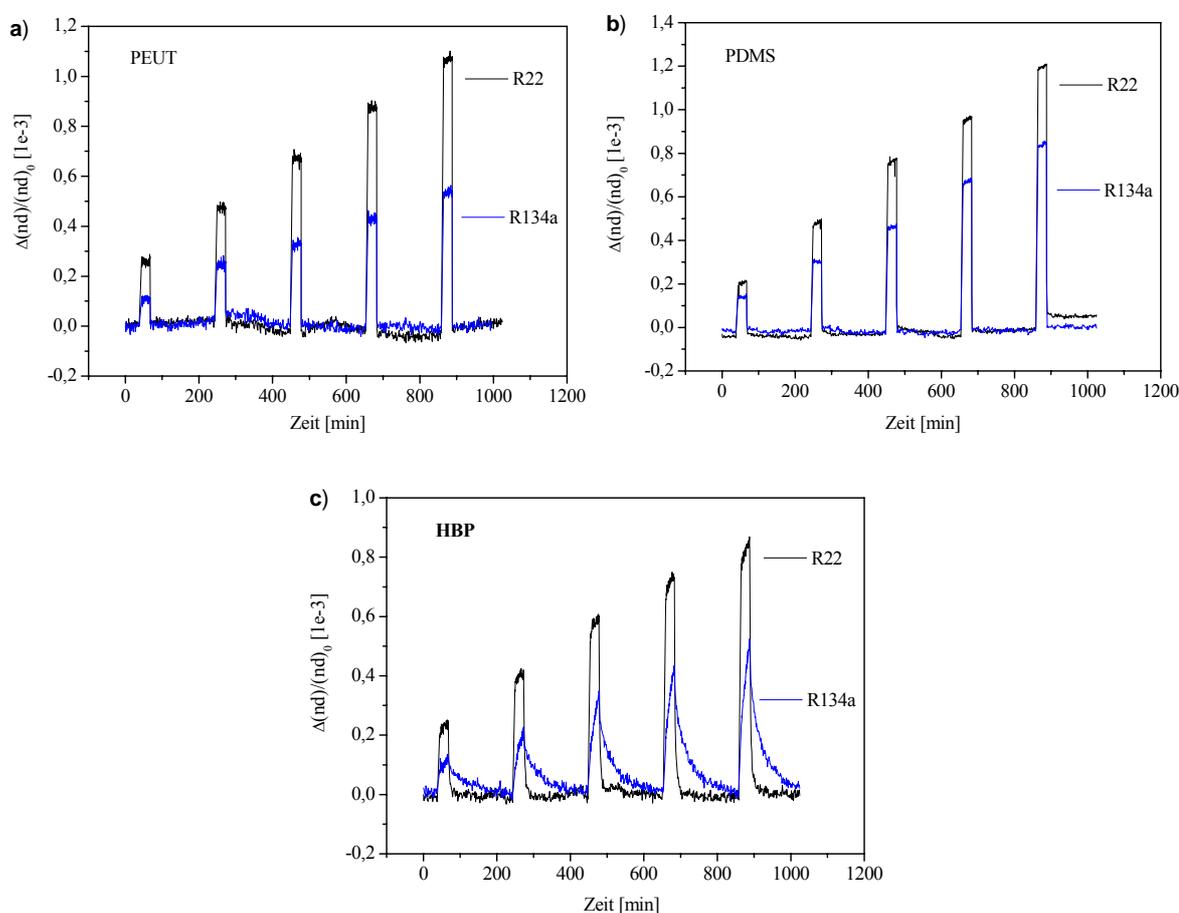


Abb.62: Kalibrierung mit R 22 und R 134a für a) PEUT, b) PDMS und c) P1-OH.

Abbildung 62 zeigt auf Grund der unterschiedlichen Quellung gegenüber den Analyten und damit verbunden der unterschiedlichen Empfindlichkeit sehr deutlich die Möglichkeit zur Unterscheidung beider mit dem HBP P1-OH. Die Sorption von R134a zeigt stets eine niedrigere Empfindlichkeit, als die von R22, was durch die Plots der Kalibrierung in Abbildung 63 dargestellt wird.

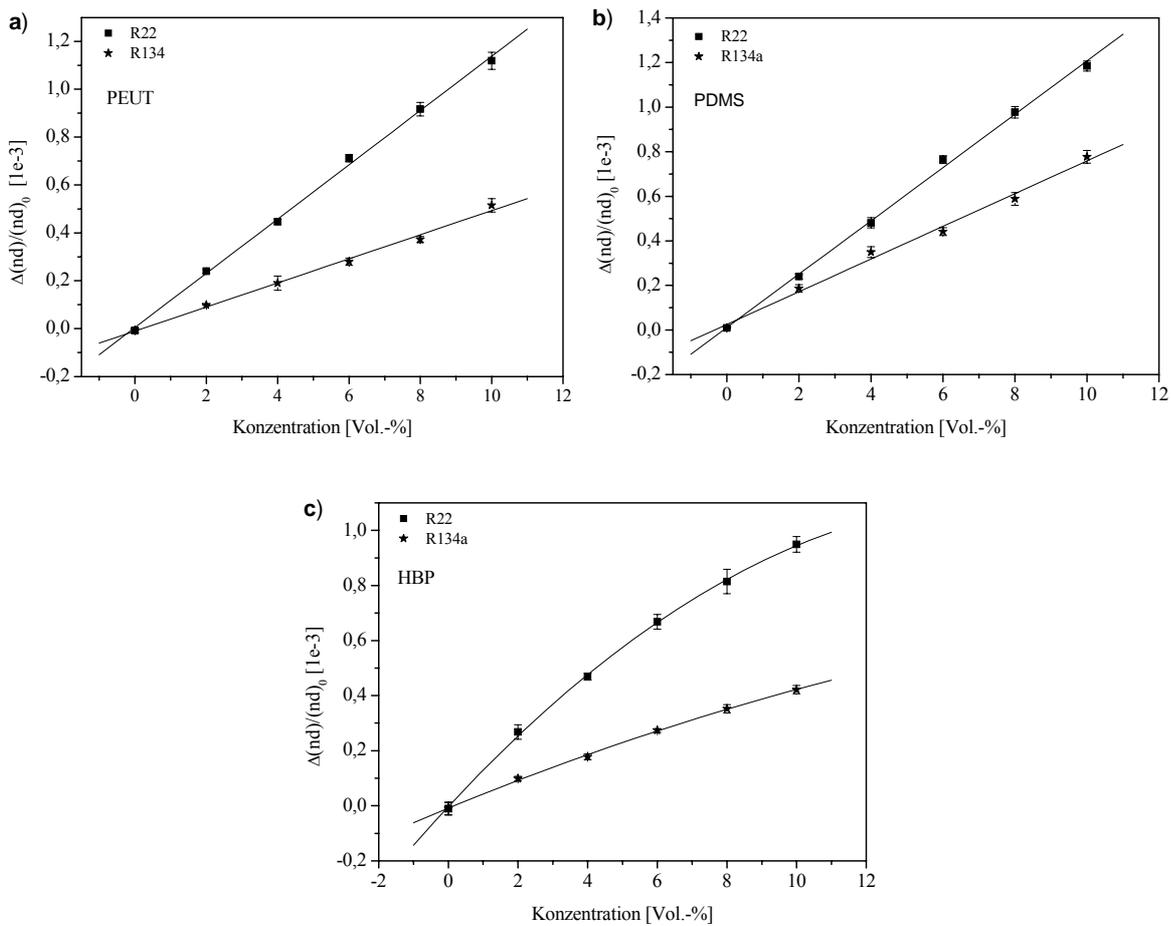


Abb. 63: Kalibrierfunktionen für die Analyten R22 und R134a für a) PEUT, b) PDMS und c) P1-OH.

Die sensitiven Schichten PDMS und PEUT folgen mit ihrem Ergebnis dem Henrymodell für beide Analyte (vgl. Gleichung 21). Dies gilt nahezu auch für P1-OH und R134a. Jedoch müssen die Signale von R22 und P1-OH mit dem kombinierten Langmuir/Henry Modell ausgewertet werden [73] (vgl. Gleichung 22). Folglich existieren für große Moleküle immer unspezifische van-der-Waals Wechselwirkungen, welche einen linearen Term darstellen. Die Wechselwirkungen zwischen den Analyten und den partiell selektiven Arealen innerhalb der empfindlichen Schichten ist für den anderen nicht-linearen Term der Funktion verantwortlich.

4.3.3 Vergleich der Kalibriermessungen

Die Kalibriermessungen stellen Daten für die Beschreibung des Sorptions- und Quellverhaltens der sensitiven Schichten zur Verfügung. Sie beschreiben die Fähigkeit zur Diskriminierung und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Analyten und den sensitiven Schichten. Die Empfindlichkeiten der sensitiven Schichten sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Kalibrierdaten der sensitiven Schichten für die beiden Analyte, m = Empfindlichkeit/Anfangssteigung, r = Regressionskoeffizient

sensitive Schichten	R22		R134a	
	m	r	m	r
PDMS	2.39e-4	0.998	1.47e-4	0.996
PEUT	2.27e-4	0.999	1.01e-4	0.996
P-OH	1.39e-4	1	0.86e-4	0.997

Die Empfindlichkeit aller Schichten ist gegenüber dem Analyt R22 im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem Analyt R134a deutlich höher. Infolgedessen kann man feststellen, dass mit den hier untersuchten sensitiven Schichten und gerade mit dem hochverzweigten Polyester P1-OH es möglich ist, beide Freone R22 und R134a sensorisch zu diskriminieren. Die Unterschiede der Empfindlichkeiten werden aus der Gegenüberstellung in Abbildung 64 deutlich.

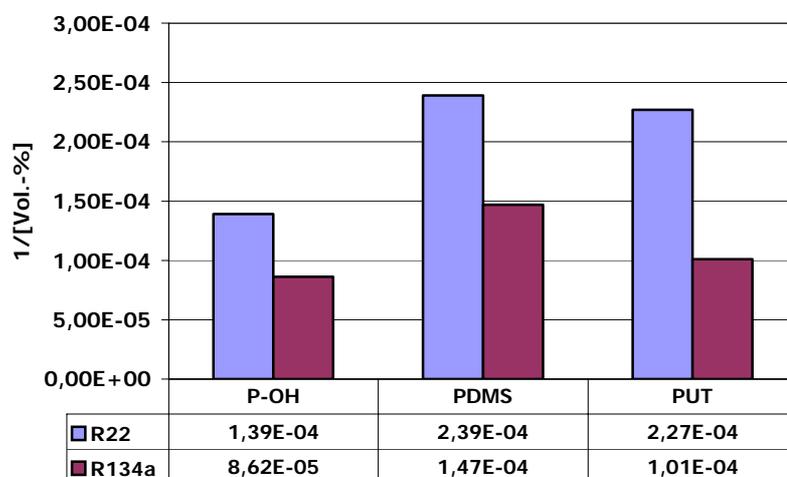


Abb. 64: Vergleich der Empfindlichkeiten der sensitiven Schichten für die Analyte R22 und R134a

V ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Sensormessungen mit unterschiedlichen Analyten durchgeführt. Als Analyte kamen die homologe Reihe der Alkohole von Methanol bis Pentanol sowie die beiden Freone R22 und R134a (Kühlmittel) zur Anwendung. Für die Durchführung der Sensormessungen stand die Methode der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) zur Verfügung. Neben dem bekannten RIfS-System wurde der in der Arbeitsgruppe entwickelte low-cost 4 λ -Aufbau verwendet. Die mit dem low-cost System erzielten Ergebnisse sind mit denen des bekannten RIfS-Systems durchaus vergleichbar. Durch das neuartige Detektionsprinzip ist es möglich, auf kostenintensive optische Bauteile zu verzichten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der low-cost Aufbau parallelisiert und muss noch den Labor- und Vor-Ort-Bedingungen angepasst werden. Somit wird es mit einem kompakten, kostengünstigen Sensorsystem möglich sein, vor Ort die Kontrolle der Typenreinheit der Analyte R22 und R134a durchzuführen.

Die Analyte R22 (Chlordifluormethan) und R134a (Tetrafluorethan) wurden jeweils in einem breiten Konzentrationsbereich sowie in binären Gemischen untersucht und konnten mit deutlichen und aussagekräftigen Ergebnissen nachgewiesen werden. Die bereits Polymersysteme wie Polyetherurethan und Polydimethylsiloxan wurden für den Nachweis der Analyte stets als Referenzen verwendet. Die mit ihren Eigenschaften eines Molekularsiebeffektes eingesetzten mikroporösen Polymere haben sich für den Nachweis und die sensorische Diskriminierung der Analyte als sehr gut geeignet erwiesen. Die mikroporösen Polymere weisen bekannten eine sehr gute Beständigkeit gegenüber systemimmanenten Schwankungen auf, sie besitzen eine sehr gute Langzeitstabilität.

Die Auswertung mit multivariaten Auswerteverfahren wie Neuronalen Netzen (ANN, Artificial Neuronal Networks) wurde zur Klassifizierung und Quantifizierung der Messdaten verwendet. Die Anwendung modellfreier Methoden ermöglichte die exakte Durchführung und Bewertung zuvor festgelegter vollfaktorieller Versuchspläne. Die daraus gewonnenen Ergebnisse ließen die Optimierung der sensitiven Polymersysteme zu, so dass es möglich wurde, das Sensorsystem immer exakter an die Vorgaben anzupassen.

Die Sensormessungen zur Quantifizierung von binären Mischungen der Freone R22 und R134a und eines ternären Alkoholgemisches sowie die Anwendung multivariater Auswerteverfahren verdeutlichen und erklären diese Aussagen [61, 59]. Mit den erzielten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass für die Quantifizierung der in dieser Arbeit verwendeten Analyte die Kombination zweier sensitiver Schichten sehr gute und aussagekräftige Ergebnisse erbrachten. Daher sollte immer ein spezifisches mit einem unspezifischen Polymer als Referenz kombiniert werden. Dies lässt die Unterscheidung und eindeutige Auswertung der Ergebnisse auf Grund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen zu.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die sensorische Diskriminierung der ozon-schädigenden Freone R22 und R134a (Kühlmittel) sowie die Quantifizierungen von binären und ternären Analytsystemen mit beiden Sensorsystemen erfolgreich durchgeführt und in dieser Arbeit belegt werden konnten.

Der stets in die Messungen integrierte low-cost 4 λ -Aufbau erzielte mit den untersuchten sensitiven Schichten sehr gute und für die praktische Umsetzung quantifizierbare Ergebnisse. Durch weitere gerätespezifische Optimierungen ist der low-cost 4 λ -Aufbau für die Vor-Ort-Messung bestens geeignet.

Weitere Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Detektionsmethoden wurden teilweise im Anschluss an diese Arbeit durchgeführt und können zur weiteren Diskussion in der angegebenen Literatur nachgelesen werden [59, 69, 70].

Die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden zum ersten Mal in der sensorischen Applikation verwendeten hochverzweigten Polyester (HBP) zeigten hervorragende Ergebnisse. Diese homogenen und isotropen Filme der hochverzweigten Polyester (HBP) weisen durch das Herstellungsverfahren des Spin-coatings eine glatte Oberfläche auf und lassen sich auf diese Weise einfach herstellen. Außerdem lassen sich – wie bei den anderen verwendeten Polymersystemen – mit dieser Methode die Schichtdicke des Polymerfilms sowie durch entsprechende Vorbereitung der zu beschichtenden Oberfläche die nachfolgenden Eigenschaften beeinflussen. Die Oberflächen wurden am Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden untersucht und die Hydrophilie der Polyester P1-OH und P1-COOH auf Grund ihrer säurehaltigen funktionellen Gruppen an der äußersten Oberfläche festgestellt. Wenn diese Filme über ihre Glasatemperatur T_g getempert wurden, verringerte sich deren freie Oberflächenenergie drastisch. Die Oberflächen des HBP P1-OAc sind nachweislich weniger hydrophil und ändern nach der Temperung ihre Oberflächeneigenschaften nicht. Diese Unterschiede bezüglich der molekularen Struktur- und Oberflächeneigenschaften zeigten sich im Experiment durch das Quellverhalten bei Exposition von unterschiedlichen Konzentrationen relativer Feuchte. Die hydrophilen HBPs wiesen im Experiment deutlich stärkere Effekte im Gegensatz zu dem hydrophoberen HBP P1-OAc auf. Die Polarität der Oberfläche stellt somit einen starken Einfluss auf das Quellverhalten dar. Die Exposition der unterschiedlichen flüchtigen organischen Verbindungen (VOC's) mit unterschiedlicher Polarität hat gezeigt, dass diese mit den sensorischen Eigenschaften der HBPs nachgewiesen werden können.

Die hochverzweigten Polyester (HBP) stellen folglich ein sehr interessantes Material für die Anwendung als chemische Sensoren dar. Sie ermöglichen – wie durch die vorgestellten Ergebnisse gezeigt werden konnte – Messungen zur Quantifizierung sowie zur sensorischen Trennung der homologen Reihe der Alkohole und der halogenierten Kohlenwasserstoffe – der Freone R22 und R134a.

Die erfolgte Charakterisierung und Kalibrierung mit den hochverzweigten Polyester (HBPs) sowie der Auswahl von Messdaten mit einer optimalen Empfindlichkeit gegenüber den verwendeten Analyten stellen die Grundlage für weiterführende Untersuchungen mit den hochverzweigten Polyestern als sensitive Materialien in der Sensorik dar [27, 55, 57, 59, 61].

2 Ausblick

Die Ergebnisse haben für die mikroporösen und hochverzweigten Polymersysteme deutlich gemacht, dass diese noch weiter optimiert und an weitere Vorgaben – wie beispielsweise Vor-Ort Messungen – angepasst werden können. Deshalb können weitere Untersuchungen mit anderen weniger verbreiteten Freonen (Kühlmitteln) Aufschluss darüber geben, wie selektiv die in dieser Arbeit charakterisierten sensitiven Polymersysteme gegenüber weiteren experimentellen Parametern sind. Dies würde die Leistungsfähigkeit der sensitiven Polymersysteme mit den in der Arbeit verwendeten Detektionsmethoden zur Diskriminierung höherer Gemische festigen. Zwei wesentliche Gesichtspunkte zur weiteren Optimierung sind zum einen die Verringerung der Schichtdicken der sensitiven Polymere und zum anderen die Optimierung der verwendeten beschichteten Gläser. Hiermit kann vornehmlich für den 4λ -Aufbau ein schnelleres Ansprechverhalten und damit verbunden eine wesentlich schnellere Desorptionsphase der sensitiven Schichten erreicht werden.

Die Erkenntnis aus der vorliegenden Charakterisierung der mikroporösen Polymere sollte zukünftig je nach Fragestellung der sensorischen Anforderung die Anwendung und Charakterisierung weiterer mikroporöser – gröbenselektiver – Polymersysteme beinhalten. So wäre bei Vorhandensein eines breiten Spektrums an gröbenselektiven Polymeren mit unterschiedlichen Porengrößen eine Vielzahl von sensorischen Fragestellungen gezielt zu beantworten. Ihre lange Lebensdauer und robusten Eigenschaften gewähren kontinuierliche und reproduzierbare Ergebnisse in einem Sensorsystem. Diese Erkenntnisse bekräftigen die weitere Anpassung der Sensorsysteme, vornehmlich des miniaturisierten 4λ -Aufbau, an Vor-Ort Messungen.

Die ersten grundlegenden Erkenntnisse über die sensorischen Eigenschaften der hochverzweigten Polymere (HBP) eröffnen die Möglichkeit einer breiten Anwendungsmöglichkeit. Sie zeichnen sich durch die große Anzahl ihrer funktionellen Gruppen und somit zur Möglichkeit einer hohen Selektivität aus. Ein großer Vorteil dieser Polymersysteme ist die Möglichkeit zur Anpassung an die gewünschten sensorischen Fragestellungen durch das Maßschneiden der funktionellen Gruppen. Die Reaktion mit sehr spezifischen Rezeptoren würde die Selektivität gegenüber speziellen Analyten deutlich erhöhen.

Die Optimierung der Polymer- und Sensorsysteme bedarf einer grundsätzlichen Einbindung der multivariaten Auswerteverfahren, den neuronalen Netzen (ANN). Mit diesen Auswerteverfahren lassen sich die in dieser Arbeit untersuchten Polymersysteme exakt an die sensorischen Fragestellungen anpassen. Somit ist es unumgänglich, diese Auswerteverfahren in die Optimierungsprozesse zu implementieren und bereits in den Messzyklus beziehungsweise die Auswertesoftware von Anfang an mit aufzunehmen und zu automatisieren.

Die angesprochenen Ausblicke verdeutlichen das weitere Optimierungspotential der untersuchten Systeme, und sie weisen darauf hin, dass eine möglichst intensive, interdisziplinäre Vernetzung zwischen dem präparativen Chemiker, dem Materialwissenschaftler und dem Physikochemiker erforderlich ist. Denn nur eine genaue Charakterisierung der Wechselwirkungsmechanismen kann die Erkenntnisse für eine präzise Präparation neuer Polymersysteme zur Erkennung von Analyten mit sensorischen Methoden ermitteln.

VI ABKÜRZUNGEN & AKRONYME

σ	Standardabweichung
δ_p	parallel polarisiertes Licht
δ_s	senkrecht polarisiertes Licht
$\Delta(nd)$	Änderung der optischen Schichtdicke
$\Delta(nd)/(nd)_0$	relative Änderung der optischen Schichtdicke
μ	Dipolmoment
σ_{kin}	kinetischer Durchmesser
Θ	Randwinkel, Kontaktwinkel
APMDS	3-Aminopropylmethyldiethoxysilan
b	Krümmungsparameter der Langmuirfunktion
B	Empfindlichkeit bzw. Sensitivität (Signaländerung)
c_p	im Polymer sorbierte Menge an Lösungsmittel
c'_H	Sättigungskonstante der Langmuir-Funktion
c_{rel}	relative Konzentration
d	physikalische Dichte
D_i	Diffusionskoeffizient
f	Fraktionelles Freies Volumen
Gew.-%	Gewichtsprozent
HBP	Hyperbranched Polymers, hochverzweigte Polymere
I	Intensität
IFS	Interferenzspektrum

k	Henry-Konstante
<i>m</i>	Geradensteigung der Henryfunktion
MeOH	Methanol
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>nd</i>	optische Schichtdicke im Gleichgewicht der Quellung
$(nd)_0$	ursprüngliche optische Schichtdicke vor dem Quellvorgang
nm	Nanometer
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
p_i	Partialdruck des Lösungsmittels im Gasraum
<i>P</i>	Permeabilität
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (Positronenlebensdauer-Spektroskopie)
PC	Polycarbonat (Polymer)
PC	Hauptkomponente
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PCR	Hauptkomponentenregression
PLS	Partial Least Squares
PDMS	Polydimethylsiloxan
PeOH	n-Pentanol
PEUT	Polyetherurethan
ppm	parts per milion
rel. Signal	relatives Signal, anstelle von $\Delta(nd)/(nd)_0$, wenn in der Grafik eine Schicht auf einem Interferenztransducer betrachtet wurde
R	Reflektivität

Ra,q	Rauhigkeiten
R _{max}	Reflektivitätsmaximum
R _{min}	Reflektivitätsminimum
R22	Chlordifluormethan
R134a	1,1,1,2-Tetrafluorethan
r _B	Regressionskoeffizient
r _p	komplexer paralleler Reflexionskoeffizient
r _s	komplexer senkrechter Reflexionskoeffizient
RIfS	Reflektometrische Interferenzspektroskopie
S	Löslichkeitskoeffizient bei Standardtemperatur
SE	Spektrale Ellipsometrie
t _{90%}	Zeitspanne nach der 90% des Gleichgewichtssignals erreicht sind
T _g	Glastemperatur
UE	UltrasonE2010
V	Gesamtvolumen
V ₀	Volumen der Polymersegmente
V _f	Freies Volumen
Vol.-%	Volumenprozent

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Kraus G., *Reflektometrisch-interferometrische Bestimmung organischer Verbindungen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1993**.
- [2] Brecht A., *Interferenzspektroskopische Untersuchungen von Affinitätsreaktionen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1993**.
- [3] Nahm W., *Weißlichtinterferenz an dünnen Schichten*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1992**.
- [4] Brecht A., Gauglitz G., *Recent development in optical transducers for chemical oder biochemical applications*, Sens. Actuators **B 38-39**, 1-7, **1997**.
- [5] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3, II Optik*, 8. Auflage, **1987**.
- [6] Hecht E., *Optik*, Bonn; München; New York; Amsterdam; Tokyo; Madrid; Addison-Wesley, **1989**.
- [7] Brecht A., Gauglitz G., *Optimised layer system for immunosensors based on the RIfS transducer*, Fresenius J. Anal. Chem., **349**, 360-366, **1994**.
- [8] Reichl D., *Aufbau, Charakterisierung und Optimierung eines optischen Sensorsystems zur reflektometrischen Interferenzspektroskopie mit mehrfarbigen Leuchtdioden*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2000**.
- [9] Hehl K., *Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1998**.
- [10] Herold M., *Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2001**.
- [11] Tompkins H.G., *A user's guide to Ellipsometry*, Academic Press, Boston, **1993**.
- [12] Lechner H., *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie von Festkörpern*, Krüss GmbH Süd Stephanskirchen, **2000**.
- [13] Stroppe H., *PHYSIK*, Fachbuchverlag Leipzig, 11. Auflage, **1999**.

- [14] Kwok Y., Gietzelt T., Grundke K., Jacobasch H. J., Neumann A. W., *Contact angle measurement and contact angle interpretation. I. contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique*, Langmuir **13**, 2880-2894, **1997**.
- [15] Owens D.K, Wendt R.C., *Estimation of the surface free energy of polymers*, J. Appl. Polym. Science **13**, 1741-1747, **1969**.
- [16] Lahooti S., del Rio O.I., Cheng P., Neumann A.W. *Axisymmetric Drop Shape Analysis*, In: A.W. Neumann, J.K.Spelt (eds) Applied Surface Thermodynamics, Dekker, New York, 441-507, **1996**.
- [17] Handbuch zum *Alpha Step 500*, Tencor Instruments, Californien **1994**.
- [18] DIN-Norm 51007: Thermische Analyse (TA), Begriffe
- [19] Höhne G.W.H., Utschick H., *Thermische Analyse – Grundlagen und Möglichkeiten*, Proceeding, Anwenderseminar – Highlights der Thermischen Analyse, Würzburger Tage, 7-18, **2000**.
- [20] zur Mühlen E., *Einführung in die mikrothermische Analyse (μ -TA)*, Proceeding, Anwenderseminar – Highlights der Thermischen Analyse, Würzburger Tage, 43-56, **2000**.
- [21] Firmenschrift Firma TA Instruments 2990 Micro Thermal-Analyzer.
- [22] Häßler R., *Mit aufheizbarer Platinspitze in Grenzschichten*, Farbe&Lacke, **105**, 73-79, **1999**.
- [23] Häßler R., *An introduction to μ TATM and its application to the study of interfaces*, thermochimica acta, 361, 113-120, **2000**.
- [24] Hulanicki A., Glab S., Ingmann F., *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1247–1250, **1991**.
- [25] Wolfbeis O. S., Zhujun Z., Seitz W. R., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **337**, 522–527, **1990**.
- [26] Otto M., Katalytische Chemie, VCH, Weinheim, 565-585, 1995.
- [27] Belge G., Beyerlein D., Betsch C., Eichhorn K.J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., *Suitability of hyperbranched polyester for sensoric applications – investigation with reflectometric interference spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem., **374**, 403-411, **2002**.
- [28] Marek M., Brynda E., Pientka Z., Brozová L., *Gas separation properties of ultra-thin films based on fully cyclized polyimides*, Macromol. Rapid Commun., **19**, 53-57, **1998**.

-
- [29] Maier G., *Polymermembranen zur Gastrennung*, Angew. Chem., **110**, 3128-3143, **1998**.
- [30] Schwuger M.J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [31] Hietpas G.D., Allara D.L., *The molecular structure of Poly(biphenyldianhydride-p-phenylenediamine) polyimide thin films by infrared spectroscopy: thickness dependence of structure in the nano- to micrometer range*, J. Polym.Sci, **B36**, 1247-1260, **1998**.
- [32] Despotopoulou M.M., Miller R.D., Rabolt J.F., Frank C.W., *Polymer chain organisation and orientation in ultrathin films: A spectroscopic investigation*, J. Polym Sci., **B 34**, 2335-2349, **1996**.
- [33] Kimura S., Hirose T., Toshima N. (Ed.), *Polymers for Gas Separation*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [34] Alentiev A.Y., Yampolskii Y.P., *Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers*, J. Membr. Sci., **165**, 210-216, **2000**.
- [35] Kaspar S., *Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren – Untersuchung mit RfS*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1996**.
- [36] Naylor T.V., *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Polymer Properties, Pergamon Press, Oxford, 643-668, **1989**.
- [37] Atkins P.W., *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1996**.
- [38] Kirchheim R., *Sorption and partial molar volume of small molecules in glassy polymers*, Macromol., **25**, 6952-6960, **1992**.
- [39] Lin W.H., Chung T.S., *Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes*, J. Membr. Sci., **186**, 183-193, **2001**.
- [40] Elias H.-G., *Makromoleküle*, Hüthig&Wepf, Heidelberg, **1996**.
- [41] Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H., *Makromolekulare Chemie*, 2. überarbeitete Auflage, Birkhäuser Verlag, **1996**.
- [42] Rouse J.H., Twaddle P.L., Ferguson G.S., *Frustrated reconstruction at the surface of a glassy polymer*, Macromol., **32**, 1665-1671, **1999**.
- [43] Simha R., Boyer R.F., *On a general involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers*, J. Chem. Phys., **37**, 1003, **1962**.

- [44] Prucker O., Christian S., Bock H., Rhe J., Frank C.W., Knoll W., *On the glass transition in ultra thin polymer films of different molecular architecture*, Macromol. Chem. Phys., **199**, 1435-1444, **1998**.
- [45] Kahle O., Wielsch U., Metzner H., Bauer J., Uhlig C., Zawatzki C., *Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films, **313-314**, 803-807, **1998**.
- [46] Bondi A., *Physical properties of molecular crystals, liquids and gases*, Wiley, New York, **1968**.
- [47] Buchhold R., *Bimorphe Gassensoren*, Dissertation, Technische Universität, Dresden, **1999**.
- [48] Park J.Y., Paul D.R., *Correlation and predication of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method*, J. Membr. Sci., **125**, 23-39, **1997**.
- [49] Koros W.J., Fleming G.K., *Membrane-based gas separation*, J. Membr. Sci., **83**, 1-80, **1993**.
- [50] Dlubek G., Stejny J., Alam M.A., *Effect of cross-linking on the free volume properties of diethylene glycol bis(allyl carbonate) polymer networks: A positron annihilation lifetime study*, Macromol., **31**, 4574-4580, **1998**.
- [51] Mourits F.M., Rummena F.H.A., *A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods*, Can. J. Chem., **55**, 3007-3020, **1997**.
- [52] Burgath A., Frey H., *Hyperverzweigte Polymere – baumartige Makromoleküle im Aufwind*, GIT Labor-Fachzeitschrift, **42**, 516-520, **1998**.
- [53] Fischer M., Vgtle F., *Dendrimere: vom Design zur Anwendung – ein Fortschrittsbericht*, Angew. Chem., **111**, 934-955, **1999**.
- [54] Voit B., *New developments in hyperbranched polymers*, J. Polym. Sci. A **38**, 2505-2525, **2000**.
- [55] Beyerlein D., *Hochverzweigte Polyester in dünnen Schichten – Charakterisierung der Material- und Grenzflächeneigenschaften*, Dissertation, TU Dresden, TENEVA Verlag, Berlin, **2002**.
- [56] Schmaljohann D., *Funktionalisierung von hochverzweigten Polyestern für den einsatz als Beschichtungs- und Blendmaterial*, Dissertation, TU München, Herbert Utz Verlag München, **1998**.

- [57] Beyerlein D., Belge G., eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., *Preparation and properties of thin films of hyperbranched polyesters with different endgroups*, Macrom. Symp., **164**, 117-132, **2001**.
- [58] Zimmermann R., Birkert O., Gauglitz G., Werner C., *Electrosurface phenomena at polymer films for biosensor application*, ChemPhysChem, **4**, 5, 509-514, **2002**.
- [59] Dieterle F., *Multianalyte, Quantifications by Means of Integration of Artificial Neural Networks, Genetic Algorithms and Chemometrics for Time-Resolved Analytical Data*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2003**.
- [60] Belge G., Dieterle F., Betsch C., Gauglitz G., *Kompakte Sensorsysteme zur parallelen Detektion der Freone R22 und R134a – Ein entscheidender Beitrag zum Kühlmittel-Recycling*, Dresdner Beiträge zur Sensorik, **Band 16**, 80-83, **2002**.
- [61] Dieterle F., Belge G., Betsch C., Gauglitz G., *Quantification of the refrigerants R22 and R134a in mixtures by means of different polymers and reflectometric interference spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem, **374**, 858-867, **2002**.
- [62] Seemann J., *Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1997**.
- [63] Rathgeb F., *Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen in sensitiven Schichten*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1999**.
- [64] Rathgeb F., *Parallele Detektion von Ammoniak und PER mit RIFS*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1996**.
- [65] Riddich A., Bunger R., *Physical properties and methods of purification*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, **1979**.
- [66] Boddenhöfer K., *Chirale Erkennung mit Schwingquarzensensoren*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1997**.
- [67] Dlubek G., Clarke A., Fretwell H., Dugdale S.B., Alam M.A., *Positron lifetime studies in glassy polycarbonate and polystyrene*, Physica Status Solidia, **157**, 351-364, **1996**.
- [68] DuPont, *Teflon® AF amorphous fluoropolymer*, Produktinformation, **2002**.
- [69] Busche S., *Polymere und molekular geprägte Polymere für den Einsatz auf Oberflächen und deren Anwendung in der Oberflächenplasmonenresonanz*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2006**.

- [70] Kasper M., Busche S., Dieterle F., Belge G., Gauglitz G., *Quantification of quaternary mixtures of alcohols: a comparison of reflectometric interference spectroscopy and surface Plasmon resonance spectroscopy*, Measurement Science and Technology, **15**, 540-548, **2004**.
- [71] Reichl D., Krage R., Krummel C., Gauglitz G., *Sensing of Volatile Organic Compounds using a simplified Reflectometric Interference Spectroscopy Setup*, Appl. Spectr., **54**(4), 583-586, **2000**.
- [72] Hierlemann A., *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1996**.
- [73] Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Pergamon Press, **1989**.
- [74] Pethrick R.A., Rankin K.E., *Criteria for uniform thin film formation for polymeric materials*, J. Material Science: Mat. Electr., **10**, 141-144, **1999**.
- [75] Meares P., *The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3415, **1954**.
- [76] Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J., *Sorption and Diffusion in ethyl Cellulose. Part III. Comparison between Ethyl Cellulose and Rubber*, J. Polym. Sci., **27**, 177, **1958**.
- [77] Wells M., Crooks R.M., *Interactions between Organized Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules: 10. Preparation and Properties of Chemically Sensitive Dendrimer Surface*, J. Am. Soc., **118**, 3988, **1996**.
- [78] Tokuhisa H., Crooks R.M., *Interactions between Organized Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules: 12. Two New Methods for Surface-Immobilization and Functionalization of Chemically Sensitive Dendrimer Surfaces*, Langmuir, **13**, 5608, **1997**.
- [79] Hedenqvist M.S., Yousefi H., Malmström E., Johansson M., Hult A., Gedde U.W., Trollas M., Hedrich J.L., *Transport properties of hyperbranched and dendrimer-like star polymers*, Polymer, **41**, 1827-1840, **2000**.
- [80] Sabapathy R.C., Crooks R.M., *Interfacial Reactivity of Hydroxyl-Terminated Monolayers in the Absence of Solvents*, Langmuir, **16**, 1777, **2000**.
- [81] Mutschler T., *Charakterisierung bio- und chemosensitiver Schichten mit Ellipsometrie und AFM*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2004**.

- [82] Li B., He T., Ding M., Zhang P., Gao F., Jing F., Optical anisotropy of flexible polyimide thin films, *J. Mater. Res.*, **13**(5) 1368-1372, **1998**.
- [83] Li D., Neumann A. W., “*Thermodynamic status of contact angles*” in “*Applied Surfaces Thermodynamics*”, Neumann A. W., Spelt J. K., Marcel Dekker, New York, **1996**.

VIII ANHANG

1 Publikationsliste

Microporous layer for selective detection of VOCs in gases and liquids

Belge G., Nopper D., Herold M., Gauglitz G., Buchold R., Gerlach G., Proceedings of SPIE Volume **4205**, Advanced Environmental and Chemical Sensing Technology, 84-92, **2001**

Preparation and Properties of Thin Films of Hyperbranched Polyesters with Different Endgroups

Beyerlein D., Belge G., Eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., Macromolecular Symposia, **164**, 117-132, **2001**.

Suitability of Hyperbranched Polyester for sensoric applications – Investigation with Reflectometric Interference Spectroscopy

Belge G., Beyerlein D., Betsch C., Eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Vogt B., Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, **374 Number 3**, 403-411, **2002**

Kompakte optische Sensorsysteme zur parallelen Detektion der Freone R22 und R134a – ein entscheidender Beitrag zum Kühlmittel-Recycling

Belge G., Dieterle F., Betsch C., Gauglitz G., Proceeding, 5. Dresdner Sensor Symposium 2001, Dresdner Beiträge zur Sensorik, **Band 16**, 80-83, **2002**.

Parallel Detection of VOCs in gas phases based on a compact sensor system

Belge G., Dieterle F., Gauglitz G., Proceeding, 5th International Conference and Exhibition on Optoelectronics, Optical Sensors & Measuring Techniques, OPTO 2002, Erfurt, 137-141, **2002**.

Use of a Modified Cyclodextrin Host for the Enantioselective Detection of a Halogenated Diether as Chiral Guest via Optical and Electrical Transducers

Kieser B.; Fietzek C.; Schmidt R.; Belge G.; Weimar U.; Schurig V.; Gauglitz G., Analytical Chemistry, **74**(13), 3005-3012, **2002**.

Quantification of the refrigerants R22 and R134a in mixtures by means of different polymers and reflectometric interference spectroscopy

Dieterle F., Belge G., Betsch C., Gauglitz G., Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, **374 Number 5**, 858-867, **2002**.

Quantification of quaternary mixtures of alcohols: a comparison of reflectometric interference spectroscopy and surface Plasmon resonance spectroscopy

Kasper M., Busche S., Dieterle F., Belge G., Gauglitz G., Measurement Science and Technology, **15**, 540-548, **2004**.

Poster

Diskriminierung von Gasen mit dünnen mikroporösen Polymerfilmen zur Steigerung der Selektivität von Sensorarrays

Belge G., Betsch C., Dieterle F., Gauglitz G., Kontanz, ANAKON, **2001**.

Preparation and Properties of Thin Films of Hyperbranched Polyesters with Different End Groups

Beyerlein D., Belge G., Eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., 1st International Symposium on Reactive Polymers in Inhomogeneous System, in Melts and at Interfaces, Dresden, **2000**.

Swelling of Thin Layers of Hyperbranched Polyesters

Beyerlein D., Belge G., Eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., Makromolekulares Kolloquium Freiburg, **2001**.

Preparation and Properties of Thin Films of Hyperbranched Polyesters with Different End Groups

Beyerlein D., Belge G., Eichhorn K.-J., Gauglitz G., Grundke K., Voit B., Berliner Polymertage **2000**.

Vergleich zweier Sensorsysteme in der optischen Sensorik zur Quantifizierung ternärer Gemische mit chemometrischen Methoden

Belge G., Dieterle F., Gauglitz G., ANAKON, Kontanz, **2003**.

Vorträge

Microporous layer for selective detection of VOCs in gases and liquids

Belge G., Nopper D., Herold M., **Gaiglitz G.**, Reinhard Buchold, Gerald Gerlach, SPIE **Photonics East, Boston**, Advanced Environmental and Chemical Sensing Technologie, **October 2000**.

Kompakte optische Sensorsysteme zur parallelen Detektion der Freone R22 und R134a – ein entscheidender Beitrag zum Kühlmittel-Recycling

Belge G., Dieterle F., Betsch C., Gaiglitz G., 5. Dresdner Sensor Symposium, **2001**.

Parallel Detection of VOCs in gas phases based on a compact sensor system

Belge G., Dieterle F., Gaiglitz G., OPTO 2002, 5th International Conference and Exhibition on Optoelectronics, Optical Sensors & Measuring Techniques, Erfurt, **2002**.

2 Akademische Lehrer

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer[†], D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, F. Gönnerwein, W. Göpel[†], G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, W. Jäger, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, M. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, G. Reinhardt, V. Schurig, E. Schweda, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar, K.-P. Zeller, Ch. Ziegler

3 Lebenslauf

Name	Georg Thomas Belge
Geburtstag	22. September 1972
Geburtsort	Tübingen
Schulbildung	
09/1979 – 07/1983	August-Lämmle-Grundschule in Kusterdingen
09/1983 – 07/1988	August-Lämmle-Hauptschule in Kusterdingen
09/1988 – 07/1990	gewerbliche Berufsfachschule Tübingen
09/1990 – 07/1993	Technisches Gymnasium Tübingen
Hochschulausbildung	
10/1993 – 05/2000	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
12/1999 – 05/2000	Diplomarbeit , Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen <i>Charakterisierung von mikroporösen Polymeren zur Diskriminierung von Freonen und weiteren organischen Substanzen,</i> betreut von Prof. G. Gauglitz
Seit 06/2000	Promotion , Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen <i>Polymere in dünnen Schichten – Charakterisierung der Wechselwirkungen zur Detektion von Gasen mit optischen Chemosensoren,</i> betreut von Prof. G. Gauglitz
Referendariat	
04/2003 – 06/2005	Vorbereitungsdienst für den höheren feuerwehrtechnischen Dienst
Seit 23.06.2005	Stadtbrandassessor bei der Landeshauptstadt Stuttgart, Branddirektion.