



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 06 118 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
G 01 N 25/20
G 01 N 25/02

21 Aktenzeichen: 101 06 118.8
22 Anmeldetag: 8. 2. 2001
43 Offenlegungstag: 14. 8. 2002

DE 101 06 118 A 1

71 Anmelder:
Bayerisches Zentrum für Angewandte
Energieforschung eV, 97074 Würzburg, DE

72 Erfinder:
Drach, Volker, Dr., 97265 Hettstadt, DE; Ebert,
Hans-Peter, Dr., 97337 Dettelbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Gerät zur simultanen thermischen Mikroanalyse von Materialvariationen

DE 101 06 118 A 1

Beschreibung

[0001] Das erfindungsgemäße Gerät dient zur simultanen thermischen Analyse einer Vielzahl von Materialproben, die in der Regel sehr klein sind. Dabei wird ein Flächen-Heizer, auf dem alle zu analysierende Materialvariationen angebracht sind, mit einer berührungsfreien Temperatur-Detektion (Thermographie) kombiniert. Die in ihrem zeitlichen Leistungsverlauf steuerbare Heizleistung des Flächen-Heizers kann dabei entweder durch einen elektrischen Folienheizer oder berührungsfrei mittels Strahlungsheizung realisiert werden. Die sich aufgrund des Heizprogramms im thermisch eng angekoppelten Materialprobenfeld ergebende Temperaturentwicklung lässt sich mit hoher Orts-, Temperatur- und Zeitauflösung mittels eines leistungsstarken Thermographiesystems aufzeichnen. Im Idealfall ergibt sich damit die Möglichkeit, Materialvariationen in einer Anzahl, die der Pixel-Zahl des Thermographie-Bildes gleich ist, hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens zu analysieren. Das dynamisch zu steuernde Heizprogramm ermöglicht es, je nach Art und Eigenschaft der Materialproben, die Heizleistung linear mit der Zeit ansteigen zu lassen, sprunghaft ansteigen zu lassen, oder periodisch zu variieren. Die Art der Probenanordnung (Probenfeld mit Materialvariationen) ist variabel: bei einer horizontalen Anordnung des Flächenheizers können beispielsweise pipetierbare Felder für Flüssigkeitströpfchen eingesetzt werden. Festkörper lassen sich in kleinen Proben auf dem Probenfeld bereichsweise aufbringen oder auch als zusammenhängende Schicht (mit einem Gradienten, der die Eigenschaft oder die Materialzusammensetzung variiert) analysieren, wobei dies auch in vertikaler Anordnung erfolgen kann. Die orts aufgelöst zu bestimmenden Materialparameter sind die Wärmekapazität, die Phasenumwandlungs-Temperatur und -Enthalpie, bei chemischen Umwandlungsprozessen auch die Reaktions-Enthalpie. Zur Kalibrierung und zur Quantifizierung der Messparameter können auch im Probenfeld integrierte Kalibrierfelder mit Substanzen bekannter thermophysikalischer Eigenschaften dienen. Das erfindungsgemäße Gerät ist damit ein Kalorimeter für die simultane thermische Analyse vieler Materialvariationen.

Stand der Technik

[0002] Bei der klassischen thermischen Analyse (TA) dienen Kalorimeter der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität, der Phasenumwandlungs-Temperaturen und -Enthalpien einzelner Proben oder der Bestimmung von Reaktions-Enthalpien bei chemischen Umwandlungs-Prozessen einer Probe. Die Messmethode beruht stets darauf, dass sich die meist in einem Tiegel befindliche Probe einem bestimmten Heiz- oder Temperaturprogramm zu unterziehen hat, sodass sich in der dynamischen Antwort der Temperatur oder des Wärmestroms die gesuchten thermischen Größen manifestieren. Es existieren hierbei verschiedene Varianten der Versuchsführung, wobei diejenigen mit periodischer Heizleistung oder linearem Temperaturanstieg am weitesten verbreitet sind.

[0003] Bei letzterer wird die Wärmezufuhr zur Probe so geregelt, dass sich zu jedem Zeitpunkt dieselbe Anstiegsrate der Temperatur ergibt. Die momentan erforderliche Heizleistung ist dann ein direktes Maß für die bei der jeweiligen Temperatur von der Probe aufgenommene "fühlbare" oder "latente" Wärme. Die Quantifizierung erfolgt nach einer Leermessung ohne Probe meist auf differentielle Weise, d. h. im gleichzeitigen Vergleich mit einer derselben Temperatur-Anstiegsrate unterworfenen Referenzprobe bekannter Eigenschaften von (DSC = Differential Scanning Calorimeter).

ter).

[0004] Bei der Versuchsführung mit periodisch oszillierender Heizleistung wird im quasistationären Zustand die Amplitude der Temperaturoszillation ausgewertet. Das Verhältnis dieser Temperaturamplitude zur Amplitude der Heizleistung sowie der Phasenverschiebung wird unter Berücksichtigung der Heizfrequenz, der Kapazität des Probentiegels und eventuell des Vergleichs mit einer Referenzprobe auf die Wärmekapazität oder Umwandlungsenthalpie zurückgeführt. Eine Überlagerung der periodischen Heizleistung mit einer vergleichsweise langsam ansteigenden oder absteigenden Grund-Heizleistung erlaubt auch hierbei die temperaturabhängige Bestimmung von kalorischen Größen (MDSC = Modulated Differential Scanning Calorimeter).

[0005] Bei der Anpassung dieser Verfahren an kleine Proben ist zu beachten, dass je kleiner die Proben sind, desto geringere Wärmemengen werden sie bei ihrer Erwärmung aufnehmen. Übliche Aufbauten können diese für mikroskopische Proben nicht auflösen, da die Wärmekapazität der Probenhalterung, des Probentiegels, selbst zu groß ist und das Signal der Probe deshalb im Rauschen untergeht.

[0006] Alle diese Geräte und Verfahren unterscheiden sich von der vorliegenden Erfindung darin, dass jeweils nur eine einzige Probe analysiert werden kann. Bei der Untersuchung kombinatorisch variierten Materialproben kann die Fülle verschiedener Testsubstanzen nur durch serielle, d. h. zeitaufwendige Abarbeitung vieler Proben analysiert werden. Die Temperaturmessung erfolgt außerdem nicht berührungsfrei mittels IR-Strahlung oder einem darauf aufbauenden Bildgebungssystem (Thermographie), sondern durch Kontakt-Thermometer, meist Widerstandsthermometer oder Thermoelemente, aus deren Eigenkapazität im allgemeinen zusätzliche Probleme für die Charakterisierung kleiner Proben erwachsen.

[0007] Sogenannte Laserkalorimeter verwenden Laser als Heizquelle und teilweise Thermographiesysteme zur Messung der Temperaturverteilung. Der Schwerpunkt liegt hierbei jedoch auf der Bestimmung optischer Eigenschaften oder der Wärmeleitfähigkeit von Materialien und Schichten. Außerdem erfolgt auch hier nicht die simultane Charakterisierung verschiedener Materialien.

Aufgabe der Erfindung

[0008] Zur Entwicklung- und Optimierung insbesondere mehrkomponentiger Materialien bedient man sich in jüngster Zeit kombinatorischer Untersuchungstechniken. Hierbei überlagert man Gradienten des Anteils verschiedener Komponenten auf einer Fläche; in diesem zweidimensionalen Feld lässt sich somit eine ganze Bibliotheken, bestehend aus z. T. mehr als 10^4 Testsubstanzen, mit nahezu kontinuierlich variierender Zusammensetzung realisieren. Dieses Verfahren ließ sich zum Herausfinden von Substanzkombinationen mit optimalen Eigenschaften hinsichtlich Photolumineszenz, Supraleitung oder pharmazeutischer Wirkung anwenden. Ähnliches sollte sich auch auf die Optimierung hinsichtlich thermischer Eigenschaften übertragen lassen; beispielsweise von sogenannten "Phase Change Materials" (PCM), die bezüglich Phasenübergangstemperatur und Schmelzwärme optimiert sind. Um den Vorteil dieser Art der Materialoptimierung – die Zeit- und Kostenersparnis bei der Herstellung – voll ausschöpfen zu können, bedarf es jedoch geeigneter Verfahren, mit denen die Großzahl der Materialvariationen schnell, idealerweise simultan, thermisch charakterisiert werden kann.

[0009] Das erfindungsgemäße Gerät kombiniert die Fülle räumlicher Temperatur-Information, die ein Thermogra-

phie-System bietet, mit der Flexibilität in der Dynamik eines Folien-Heizers. Vorzugsweise wird ein Thermographiesystem, d. h. eine Thermokamera eingesetzt, mit der hohe Orts-, Zeit- und Temperaturauflösungen erreichbar sind.

[0010] Der Folien-Heizer kann dabei entweder mittels eines elektrischen Folienheizers oder berührungsfrei mittels Strahlungsheizung auf eine absorbierende Folie erfolgen; bei beiden Techniken erfolgt die zeitliche Variation der Heizleistung kontrolliert (über Heizstrom oder Einstrahlung) und aufgrund der geringen Masse der Folie nahezu verzögerungsfrei. Diese Freisetzung der Heizleistung, die auf alle auf der Folie angebrachten Proben einheitlich einwirkt, verläuft dynamisch. Dabei sind (siehe **Fig. 1**) sprunghaft oder linear mit der Zeit ansteigende oder periodische Heizleistung möglich oder Kombinationen davon. Ein leistungsstarkes Thermographiesystem (Thermokamera) zeichnet die Temperaturentwicklung mit hoher Orts-, Temperatur- und Zeitauflösung von der nicht mit Proben belegten Seite auf. Im Fall einer horizontalen Anordnung, insbesondere für ein Feld von Flüssigkeitströpfchen, erfolgt die Inspektion der Probenebene von unten, eventuell mit Hilfe eines IR-Spiegels. In der Probenebene sind abhängig von Probenart, -geometrie und -träger laterale thermische Wechselwirkung für die quantitative Auswertung zu berücksichtigen. Zur Ermittlung der lateralen Wechselwirkung und zur Kalibrierung können im Probenfeld integrierte Kalibrierfelder dienen, welche einen leichten messtechnischen Zugang zur Quantifizierung der thermischen Größen erlauben. Aus der Verknüpfung des vorgegebenen, für alle Proben einheitlichen Heizprogramms und der gemessenen, im allgemeinen uneinheitlichen Temperaturverteilung gewinnt man als ortsaufgelöst zu bestimmende Materialparameter die Umwandlungstemperatur oder -enthalpie oder die Reaktionsenthalpie. Bei geeigneter Versuchsführung gewinnt auch die Temperaturleitfähigkeit und daraus die Wärmeleitfähigkeit. Da der Probenträger in Foliengeometrie ausgebildet ist und damit (flächenbezogen) geringe thermische Masse besitzt, ist der lokale Einfluss auch kleiner Proben auflösbar. Damit sind die kalorischen Materialparameter vieler Proben mit Massen unter 1 Milligramm und Abmessungen im Bereich einiger Mikrometer zugänglich. Dies erlaubt prinzipiell enorm hohe Untersuchungsdaten für Materialentwickler, die bei separater Charakterisierung einzelner Materialkombinationen nicht denkbar wären.

[0011] In der einfachsten Ausführung (siehe **Fig. 2**) befindet sich die Thermokamera auf der Seite über der Probenfeldfläche. Das Probenfeld wird auf der Rückseite durch die Heizfolie geheizt. Gegebenenfalls befindet sich eine Strahlungsheizung unter der Heizfolie.

[0012] Eine für die praktische Handhabung besonders geeignete Form ist eine Geräteausführung, bei der die Thermokamera die Rückseite der Heizfolie detektiert (siehe **Fig. 3**). Dabei können mögliche Fehler der Temperaturauflösung aufgrund unterschiedlicher Emissionsgrade der Materialproben vermieden werden. Zudem ist die Probenfeldfläche, insbesondere wenn diese horizontal angebracht ist, von oben frei zugänglich. Um die Thermokamera in einem kompakten Gerätegehäuse unterzubringen, ist es gegebenenfalls nötig, die Wärmestrahlung über einen Infrarotspiegel umzulenken.

Bezugszeichenliste

- 1 Thermographie-System mit zeitaufgelöster Temperaturfeld-Aufzeichnung
- 2 Spiegel
- 3 Horizontale Anordnung: Probenträger mit integriertem, elektrisch betriebenem Heizleiter und infrarotemittierender,

bzw. absorbierender Beschichtung auf der Unterseite

4 Zu untersuchendes Probenfeld

5 Zeitlicher (t) Verlauf der aufgrund des Stromes (I) freigesetzten Heizleistung (P) im Modus linearen Anstiegs

6 Zeitlicher Verlauf der freigesetzten Heizleistung im Modus sprunghaften Anstiegs

7 Zeitlicher Verlauf der freigesetzten Heizleistung (P) im Modus periodischer Heizung

8 Lampe als Strahlungsheizung (steuerbar, eventuell mit steuerbarer Blende)

9 Vertikale Anordnung: Folienartige Probe mit kontinuierlich variierenden thermischen Eigenschaften, eventuell infrarot-absorbierender Beschichtung auf der Seite der Strahlungsheizung

10 Steuer- und Auswerteeinheit

Patentansprüche

1. Gerät zur simultanen thermischen Analyse einer Vielzahl von Materialproben **dadurch gekennzeichnet**, dass das zu untersuchende Probenfeld auf einem dynamisch gesteuerten Flächen-Heizer angebracht ist und die Temperaturänderungen durch berührungsfreie, bildgebende Thermographie detektiert werden.
2. Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Flächen-Heizer aus einer elektrischen Heizfolie besteht oder aus einer absorbierenden Folie, die durch Einstrahlung erhitzt wird.
3. Gerät nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermographiekamera und der Heizstrahler auf der probenabgewandten Seite der Probenfeld-tragenden Folie angebracht sind.
4. Gerät nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Probenfeld vertikal angebracht ist und die Thermographiekamera über einen Infrarot-Spiegel die Folie, bzw. das Probenfeld detektiert.
5. Gerät nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Proben als pipetierbare Tröpfchen auf dem Probenfeld aufgebracht werden.
6. Gerät nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Probenfeld eine Kalibrierprobe enthält.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

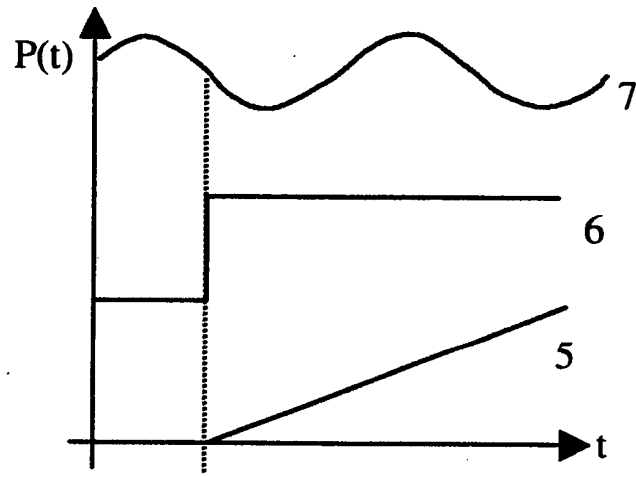


Fig. 1

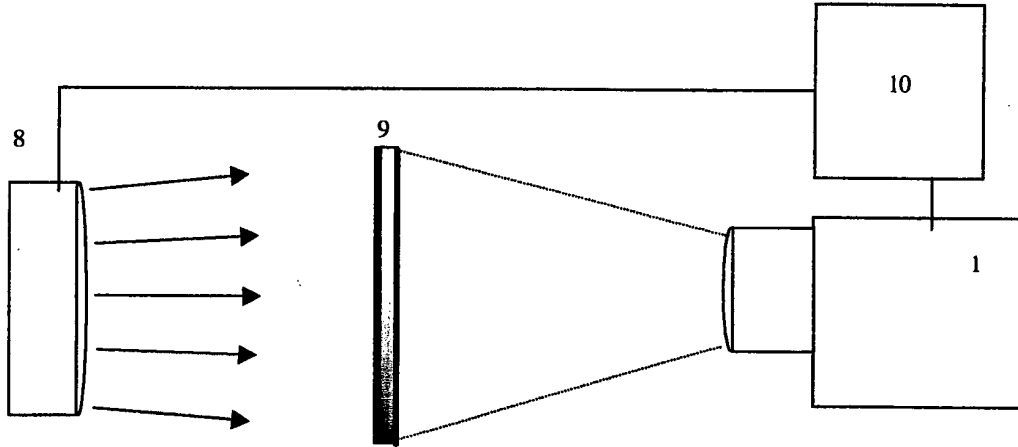


Fig. 2

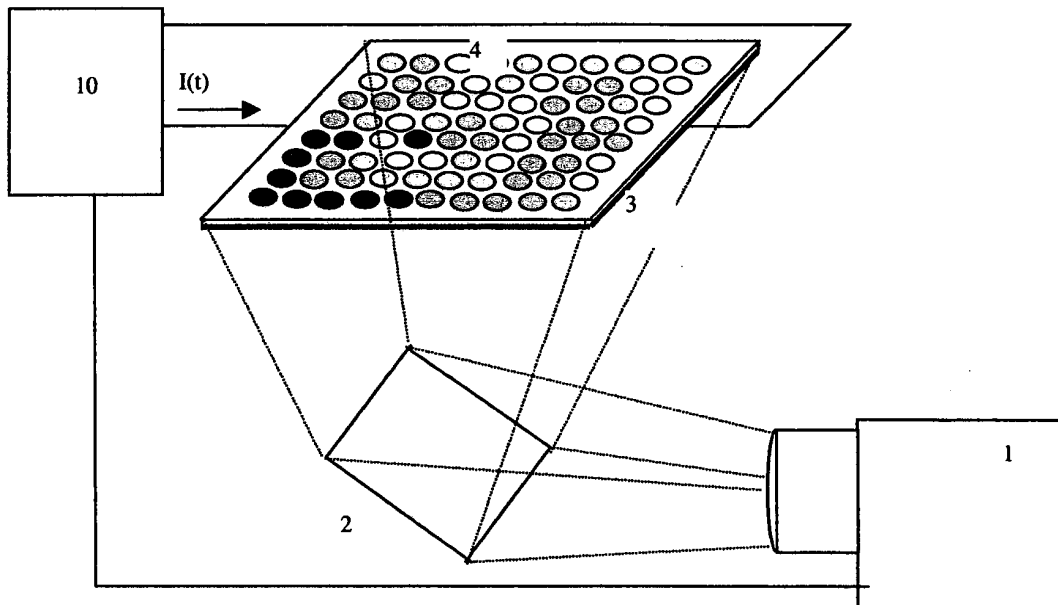


Fig. 3