

Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra mikroelektroniky

**Automatizovaný systém pre kombinatorickú syntézu
a charakterizáciu polymérov**

Automated system for combinatorial synthesis
and high-throughput characterization of polymeric sensor materials

Rozšírený abstrakt dizertačnej práce na získanie
vedeckej hodnosti Ph.D.

Vedný odbor: 26-13-9 Elektronika

Piešťany Jún 2005

Dizertačná práca bola vypracovaná na Univerzite v Regensburgu (Nemecko), Institute for Analytical Chemistry, Chemo and Bio-sensors a bola podporovaná Ministerstvom pre vedu a výskum Nemeckej spolkovej republiky (Projekt: KOMBISENS)

Predkladateľ: Ing. Valentin Kulikov
Katedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechniky a informatiky
Slovenská technická univerzita, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ: 1) Prof. Daniel Donoval
Katedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechniky a informatiky
Slovenská technická univerzita, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ 2) Prof. Alexander Koch
špecialista Technische Universität München
Oponenti:

Autoreferát bol rozoslaný dňa: _____

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa:..... o.....hodine pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou predsedom spoločnej odborovej komisie dňa: _____

26-13-9 Elektronika

špecializácia: Mikroelektronika

na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Prof. Ing. Daniel Donoval DrSc.
predseda komisie

Obsah

1	ABSTRAKT	0
2	ÚVOD DO PROBLEMATIKY	0
3	SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	0
4	CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	0
5	DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY	0
6	ZÁVER	0
7	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	0
8	AUTOROVE PUBLIKÁCIE	0
8.1	ČLÁNKY	0
8.2	REVIEW	0
8.3	PATENT	0
8.4	KONFERENCIE	0
8.5	ĎALŠIE PREZENTÁCIE TEJTO PRÁCE	0
9	SUMMARY	0

1 Abstrakt

Dizertačná práca popisuje systém pre kombinatorickú syntézu a charakterizáciu elektrických vlastností vodivých polymérov.

Systém v prvom kroku uskutočňuje rast tenkých vrstiev organických polymérov prostredníctvom elektrochemickej syntézy (elektropolymerizácie) z východiskových monomérov na elektricky adresovaných elektródach situovaných na priamom elektródovom poli elektród. Automatické dávkovanie zlúčenín vstupujúcich do elektrochemických reakcií na jednotlivých elektródach umožňuje účinný prieskum vplyvu ich koncentrácie a zloženia na syntetizované vrstvy.

V ďalšom kroku sú syntetizované elektródy podrobené automatizovanému elektrickému meraniu ich elektrickej vodivosti (dané štruktúrou elektród tvoriacich chemorezistory), ktoré sa riadi navrhnutým protokolom merania. Jednotlivé elektródy majú špeciálnu interdigitálnu štruktúru vhodnú pre štvorbodové merania vodivosti. Štvorbodové meranie bolo použité za účelom eliminovať elektrické vplyvy kontaktov (medzi elektródami a polymérmi) na merané elektrické vlastnosti syntetizovaných materiálov. Záverom sú zozbierané údaje zo syntézy a merania, vyhodnotené v programe pre analýzu dát, čo je posledným krokom.

Práca popisuje celkový návrh a detailnú realizáciu konceptu elektropolymerizácie, merania a analýzy dát, jednoducho celého meracieho pracoviska, riadiacich programov a taktiež aj spomínaného protokolu merania, ktorý poskytol rýchle a súhrnné analyzovanie vlastností syntetizovaných vrstiev. Celé zariadenie je riadené tromi programami, ktoré uskutočňujú i) riadenie elektropolymerizácie, ii) riadenie merania a iii) analýzu dát. Funkčnosť a aplikácia zariadenia boli overené výskumom a optimalizáciou organických materiálov na báze anilínu určených pre senzory na detekciu plynného HCl (chlorovodíka). Vyvinutý senzor, ktorý bol v práci optimalizovaný, má byť komerčne použitý v požiarnych hlásičoch, ktoré majú odhaliť požiare vznikajúce pri preťažení elektrického vedenia, kedy dochádza k vznieteniu ich izolácie (PVC). Počas horenia PVC dochádza k uvoľňovaniu plynného HCl.

V práci sú uvedené výsledky experimentov získaných počas výskumu vhodných materiálov a ich zloženia pre senzory plynného HCl prostredníctvom navrhnutého zariadenia. Toto pracovisko môže byť všestranne aplikované nielen na syntézu a analýzu elektrických vlastností jednovrstvových a viacvrstvových polymérových štruktúr pre senzory plynov, ale aj pre vývoj chemických a biologických senzorov, organickej elektroniky a mnohých ďalších aplikácií.

2 Úvod do problematiky

Výrazný rozvoj polovodičového priemyslu umožňuje aplikáciu nových technológií a postupov pre rýchlejšiu rast jednotlivých vedeckých disciplín, predovšetkým vývoj počítačových a meracích technológií. Týmto sa otvárajú nové obzory pre výskum nových materiálov, čo má pozitívny vplyv nielen na polovodičový priemysel, ale aj na rôzne ďalšie oblasti nášho života.

Výskum organických polymérov v dnešnej dobe púta obzvlášť výraznú pozornosť, a to vďaka ich unikátnym mechanickým (voláme ich aj "plasty"), optickým, elektrickým vlastnostiam, nízkym výrobným nákladom a recyklovateľnosti (v porovnaní s anorganickými materiálmi používanými štandardne v polovodičovom priemysle).

Myšlienku použitia organických polymérov po prvýkrát načrtol Naarmann [1, 2] v roku 1964. Od tohto obdobia sa polyméry začali využívať ako aktívne prvky v rôznych aplikáciách, napr. v roku 1969 [3] sa použili na generovanie svetla. Polyméry dopované karbónom a kovmi boli následne použité ako "ohybné" polovodiče, potom ako fotodetektory v elektro-fotografických kopírovacích strojoch a v ďalších iných aplikáciách.

V roku 1977 bolo objavené, že konjugované polyméry so striedavou väzbou (polyacetylén) majú vodivostné vlastnosti. Prostredníctvom dopovania môže polymér získať n- alebo p- typ vodivosti, a to chemicky alebo elektrochemicky (resp. prostredníctvom svetla alebo iným vhodným spôsobom). Je možné uviesť polymér do stavu s vlastnosťami kovov a takýmto spôsobom môže byť konvertovaný na dobrý elektrický vodič s elektrickými vlastnosťami blízkymi vlastnostiam kryštálu medi. Za tento objav vďačíme trom profesorom A. J. Heegerovi, A. G. MacDiarmidovi a H. Shirakawovi [4], ktorým bola udelená Nobelova cena za chémiu v roku 2000. Týmto sa vývoj vodivých polymérov výrazne urýchlil, čo vyústilo do objavov množstva nových polymérov a ich derivátov, vrátane ich použitia v pôsobivom aplikačnom rozsahu [5-7].

Výsledky pozorované na poly(p-phenylenevinylene) – PPV, ktorý sa prejavil ako vhodný materiál pre aktívnu vrstvu LED (Light Emitting Diode), boli publikované v roku 1990 [8], čo položilo základ aplikácie organických polymérov v optoelektronike (light emitting electronic). Dnes displeje na polymérovej báze je možné nájsť v prvých výrobkoch ako sú zobrazovacie moduly (náhrady LCD displejov), v digitálnych fotoaparátach (napr. KODAK), zobrazovacích jednotkách (TV, Philips).

Okrem toho sú vodivé polyméry používané ako antistatické pokrytia [9], ďalej ako antikoročné vrstvy [10, 11] na ochranu železných súčiastok a súčastí, ďalej pre výrobu elektrochromických okien [12], vo výrobe vodivých textílií [13].

Ďalšiu oblasť uplatnenia našli vodivé polyméry v biosenzoroch [14, 15], napr. ako selektívne filtre [16], ako amperometrické [17] a potenciometrické [18] senzory, potom pre

zhotovenie pH [19] a referenčných elektród [20-22], pre detekciu a rozpoznávanie DNA [23], ďalej v senzorech pre potravinársky priemysel [24, 25], v chemických senzorech [26, 27] na detekciu plynov, kde súbor takýchto senzorov (každý z nich je citlivý na iný cieľový plyn) dostal označenie elektronický nos [25, 28].

Avšak hlavné využitie organických polymérov sa predpokladá v organickej elektronike. V súčasnosti sú už používané ako polovodiče v optoelektronike, spomínané vyššie, s unikátnymi mechanickými, optickými a elektrickými vlastnosťami (organické OLED alebo tiež polymer PLED, organické zobrazovacie jednotky) [29-32], niektoré z nich už našli priemyselné využitie [33-35]. Okrem toho sú používané v mikrosystémoch [36] a elektronických prvkoch [37, 38]. Vďaka nízkym nákladom na ich produkciu a jednoduchú recykláciu je zaujímavé ich použitie na formovanie rôznych elektronických prvkov, napr. tenkovrstvových tranzistorov [39-44], p-n fotodiód [45], Schottkyho diód [46-49], pamätí [50], celkovo integrovaných obvodov [51, 52], vrátanie ich púzdenia [53], v kondenzátoroch s ultravysokou kapacitou [54, 55] a plošných spojoch [56-58].

Taktiež sa objavila myšlienka použiť "inkjet" tlač, ktorá sa využíva v súčasných atramentových tlačiarňach, pre tlač celých elektronických obvodov na vhodný podkladový materiál (napríklad fólie), pričom atrament je v tomto prípade zamenený polyméromi [59]. Ďalej využitie vodivých polymérov je vo výkonových článkoch – akumulátoroch, ktoré vďaka unikátnym vlastnostiam polymérov majú malý objem, váhu a ponúkajú vysokú kapacitu [60, 61]. Takéto články majú uplatnenie v prenosnej elektronike (mobilných telefónoch, notebookoch, fotoaparátach a mnohých ďalších). Okrem toho je ich použitie výhodné v solárnych článkoch [62] pre aplikáciu na Zemi, vo vesmíre a pre mnohé ďalšie.

Ako je možné vidieť, požiadavky na polymérové materiály sú kvôli ich širokému aplikačnému rozsahu rôzne a niekedy dokonca protichodné. Za účelom nájsť tie najvhodnejšie pre konkrétnu aplikáciu je potrebná technológia, ktorá umožní rýchlu, lacnú syntézu polymérov a ich hodnotnú charakterizáciu. Jedna z takýchto technológií je popísaná v tejto dizertačnej práci.

3 Súčasný stav problematiky

V poslednej dobe sa kombinatorická syntéza a charakterizácia stala stredobodom pozornosti vo viacerých aplikáciách, čo vyústilo do množstva metód a techník popísaných vo viacerých publikáciách [63-75]. Niektoré z nich čiastočne ovplyvnili túto prácu a iné z nich boli publikované neskôr v porovnaní s touto prácou. Tento odstavec obsahuje stručný prehľad takýchto prác, ako popis súčasného stavu problematiky.

Glass a spol. [65] popísali multi-elementové mikroelektrodové pole pre elektrochemické senzory. Toto pole bolo vyrobené na izolovanom kremíkovom substráte použitím štandardných litografických metód (samotné elektródy boli z platiny, zlata, irídia a uhlíka). Autori vyvinuli postup na výrobu detektorov (založených na mikroelektrodových poliach) a spôsob merania ich voltampérových charakteristík. Ich práca bola založená na jednoduchých bodových elektródach, ktoré umožňovali voltametrické merania v elektrolytoch (kde bodová elektróda bola jeden merací pól a referenčná elektróda druhý, pričom obidve elektródy boli ponorené v elektrolyte), ale nedovoľovali formovanie chemorezistorov.

Sullivan a spol. [73] použili elektrodové pole umiestnené v jednej elektrochemickej komore, pričom prúd jednotlivými elektródami bol meraný sekvenčne (v jednom momente bola meraná iba jedna z elektród). Ich elektrodové pole bolo vyrobené na kremíkovej doske, ktorá bola termicky oxidovaná za účelom vytvorenia izolačnej vrstvy na povrchu polovodivého substrátu. Ich elektrodové pole obsahovalo 64 jednobodových pracovných elektród (štvorcového rozmeru 1x1 mm). Tieto elektródy boli prepojené s komerčným potenciostatom prostredníctvom domácky vyrobeného viackanálového prepínača (multiplexora), ktorý adresoval jednotlivé pracovné elektródy počas experimentu. Každá z elektród elektrodového poľa bola modifikovaná prostredníctvom organosulfurovej zlúčeniny. Potom bola celá elektrochemická komora vystavená ultrafialovému žiareniu (aparátúra umiestnená v temnej miestnosti), pričom sa snímal obraz jednotlivých elektród v definovanom čase (prostredníctvom 35 mm fotoaparátu – Fluorescent screening). Tento koncept umožňoval iba manuálne dávkovanie zlúčenín a bol vyvinutý hlavne pre optické merania jednoduchých pracovných elektród. Podobne ako v predchádzajúcom koncepte ani tento neumožňoval jeho využitie pre syntézu a charakterizáciu chemorezistorov. Autori podotkli, že nimi vyvinutá metóda môže byť jednoducho adaptovaná pre formáciu elektrodových polí (knižníc) založených na kombináciách organosulfurových komponentov jednotlivo na každej z pracovných elektród. Takéto knižnice by mohli byť vytvorené prostredníctvom automatizovaného dávkovacieho systému. Takýto systém by umožňoval prípravu požadovaných zlúčenín a ich aplikáciu na pracovných elektródach poľa, pričom každá z elektród by bola individuálne adresovaná prostredníctvom MX riadeného prostredníctvom počítača.

Schuhmann a spol. [76] použili robotický systém na kombinatorickú prípravu a meranie elektrochemických elektród. Ich pracovisko bolo postavené na fixnej základni (so zlúčeninami) a pohyblivých elektrochemických elektródach. Zlúčeniny boli umiestnené v štandardnej microtiterplate (MT), ktorá predstavovala súbor elektrochemických komôr s konštantným objemom. Robot počas experimentu presúval skupinu ôsmich nezávislých pracovných elektród (každá z nich mala pri sebe umiestnenú pomocnú a referenčnú elektródu) a ponáral ich do jednotlivej osminy MT komôr (naplnených požadovanými zlúčeninami alebo rozpúšťadlami). Takže MT bola rozdelená do stĺpcov, (čo poskytovalo osem riadkov pre osem pracovných elektród, ako už bolo uvedené), kde každý zo stĺpcov obsahoval rovnakú zlúčeninu. To znamená, že jeden polymerizačný krok bol uskutočnený súčasne pre osem elektród (jeden stĺpec MT). Použili osem nezávislých potenciostatov, ktoré umožnili paralelnú elektropolymerizáciu a amperometrické, prípadne potenciometrické merania na ôsmich nezávislých pracovných elektródach. Ich cieľom bolo vytvoriť automatizovaný systém pre syntézu a meranie biosenzorov, kde je potrebné potlačiť spotrebu potrebných zlúčenín na minimum, pretože sú cenovo náročné. Aj napriek tomu, že tento koncept môže byť rozšírený pridaním ďalších MT, koncept používal robotický systém na posun pracovných elektród. Ak by bolo potrebné rozšírenie počtu kanálov, potom by bolo nutné pridať ďalšie potenciostaty a elektródy (pracovné, pomocné, referenčné). Prípravu cieľových zlúčenín uskutočňoval dávkovací robot, prípadne operátor manuálne v laboratórnych podmienkach (atmosféra, tlak, teplota, atď.). Toto riešenie bolo nevýhodné pre experimenty vyžadujúce dlhší experimentálny čas, a hlavne tam, kde vystavovanie zlúčenín laboratórnym podmienkam modifikovalo ich vlastnosti.

Jiang a spol. [68] publikovali nepriame elektródové pole a jeho meranie (screening) prostredníctvom elektrolytickej sondy. Ich nepriame elektródové pole bolo vytvorené na vodivom substráte. V ich práci predstavili túto techniku ako relatívne presnú a jednoduchú na použitie s všestranným využitím pre výskum katalýzy, elektrolytov, a ďalších, a to bez špeciálnych požiadaviek na prístrojové vybavenie. Napriek tomu, že táto metóda poskytuje spoľahlivé výsledky, tak priame elektródové pole a zodpovedajúce meranie ponúkajú presnejšie výsledky, a to dokonca aj napriek faktu, že zväčšenie počtu elektród je náročnejšie. Autori použili robotický systém na pohyb ramena s meracou sondou. Táto metóda nepriameho poľa elektród umožňuje amperometrické a voltametrické merania, ale neumožňuje formáciu interdigitálnych elektód (chemorezistorov).

Koncept prezentovaný v tejto práci [7, 77] je založený na priamom elektródovom poli s elektrickou adresáciou pracovných elektród. Elektródové polia sú vyrobené na zoxidovaných kremíkových substrátoch s definovaným počtom pracovných elektród (96 interdigitálnych elektród pre štvorbodové meranie). Takéto usporiadanie elektród a využitie elektrickej adresácie umožnilo vylúčiť robotické systémy, ktoré vyžadovali dozor a boli finančne náročné.

Je všeobecne známe, že pri horení PVC izolácie (polyvinylchloridu) elektrických káblov sa uvoľňuje plynný HCl. Preto je dôležitá aplikácia takýchto senzorov s vysokou citlivosťou, krátkou odozvou, dobrou regeneráciou a spoľahlivosťou v protipožiarnych hlásičoch. Takéto protipožiarné systémy umožnia detekciu požiarov už v ich zárodku, a tak umožnia predísť katastrofickým požiarom. Aj napriek tomu, že HCl senzory sa komerčne vyrábajú (prehľad v [78]), majú slabú odozvu a reverzibilitu.

Hrubý výber vhodných vstupných materiálov (monomérov a prímiesí) uskutočňovali C. Swart [79] a Q. Hao [78]. Ich práca bola založená na overovaní potenciálnych elektrochemických procesov základnými meraniami v plynnej atmosfére na jednoduchých elektródach. Tieto merania uskutočňovali prostredníctvom podobnej meracej techniky, aká bola použitá pre kombinatorické pokusy (aj napriek tomu, že meracie pracovisko pre jednoduché elektródy nie je v práci popísané, niektoré jeho časti sú uvedené v [80]). Ich výsledky položili základ pre budúce kombinatorické výskumy uskutočňované na EP pracovisku, ktoré je popísane v tejto dizertačnej práci. Koncept EP pracoviska bol predstavený na niektorých konferenciách [81-84], v referáte [7], v krátkom technickom popise [77], v popise konceptu vyhodnocovania [85], v ilustrácii aplikačných výsledkov [86] a ďalších.

4 Ciele dizertačnej práce

Ciele dizertačnej práce možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- navrhnúť koncepciu a realizovať automatizované pracovisko pre:
 - elektrochemickú syntézu, založenú na kombinatorickom princípe
 - meranie (high-throughput screening) a komplexnú charakterizáciu elektrických vlastností syntetizovaných polymérov
- získať nové poznatky o elektrochemickej syntézy ko-polymérov
- zistiť citlivosť, rýchlosť odozvy a regenerácie navrhnutého senzora
- využiť pracovisko a overiť jeho vlastnosti pre detekciu plynného HCl

5 Dosiahnuté výsledky

Za hlavné prínosy dizertačnej práce môžeme považovať:

Návrh koncepcie a realizáciu zariadenia na elektrochemickú syntézu založenú na princípe elektrickej adresácie pracovnej elektródy s použitím trojelektrodového elektrochemického systému s centrálnou referenčnou a prídavnou (AUX) elektródou. V ideálnom prípade by mala byť referenčná elektróda v tesnej blízkosti pracovnej elektródy. Takéto usporiadanie by vyžadovalo toľko referenčných elektród, koľko bolo pracovných (v našom prípade 96), a to umiestnených na rovnakom elektródovom poli. Na základe použitej distribúcie elektród boli aplikácie limitované vysokovodivými elektrolytmi a malými elektropolymerizačnými prúdmi, ktoré nespôsobovali značné úbytky napätia v elektrolyte. Takéto obmedzenie nebolo významné pre aplikáciu vyvinutého pracoviska vo výskume vodivých polymérov pre senzory plynov, kde samotné elektrolyty mali vysokú vodivosť a už malé prúdy viedli k elektrochemickej syntéze. Táto limitácia môže byť odstránená spomínanou metódou referenčných elektród umiestnených na elektródovom poli [87-90].

Elektródové pole, obsahujúce 96 elektród s interdigitálnou štruktúrou [91] navrhnutou pre štvorbodové merania elektrickej vodivosti, bolo vytvorené na kremíkovom substráte veľkosti 60x60 mm, na ktorom bola naprášena kovová vrstva (predstavujúca vodivú plochu elektród). Pole bolo následne upravené štandardnými litografickými procesmi za účelom vytvárania požadovanej topológie elektród. Na záver bolo pole pokryté oxidom kremíka (SiO₂) s vytváranými otvormi pre aktívne oblasti pracovných elektród.

Získanie nových poznatkov o rýchlosti rastu ko-polyméru počas elektropolymerizácie, keď boli všetky štyri pásy (strips) polymerizovanej elektródy vzájomne elektricky prepojené, čím sa vytvorila jedna pracovná elektróda. Polymér, ktorý rástol na pásoch, zároveň vyplňal medzery medzi nimi, a tak formoval štruktúru chemorezistora. Zistilo sa, že rast polyméru (anilínu) je rýchlejší v laterálnom smere v porovnaní s vertikálnym rastom na povrchu elektródy.

Získanie nových poznatkov o vlastnostiach elektrochemickej syntézy ko-polymérov, ktoré charakterizujú vplyv elektropolymerizačného náboja na vlastnosti polymérovej vrstvy. Zistili sme, že optimálna hodnota náboja je 0.2 mC, čo zodpovedá hrúbke polymérovej vrstvy okolo 1 μm . Ak EP náboj dosahoval vyššie hodnoty, dochádzalo k poškodeniu tejto vrstvy a zároveň, ak bol náboj príliš malý, nedochádzalo k prekrytiu medzier interdigitálnej elektródy. Preto bol tento náboj v ďalších výskumoch, počas kopolymerizácie anilínu s jeho nevodivými derivátmi, udržiavaný na zistenej hodnote 0.2 mC. Automatizované riadenie elektrochemickej syntézy bolo potrebné z dôvodu časovej náročnosti experimentov, z ktorých väčšina trvala viac ako 12 hodín. Výsledkom syntézy bola skupina chemosenzorov (so zaznamenanými kinetikami), ktoré sa stali objektmi ďalšieho merania a analýzy.

6 Záver

Dizertačná práca popisuje koncept pre i) elektrochemickú syntézu monomérov, ii) ich následné meranie a nakoniec ich iii) časovo nenáročnú analýzu. Taktiež sú v práci prezentované získané výsledky z výskumu polymerických materiálov vhodných pre detekciu plynného chlorovodíka.

Elektrochemická syntéza bola založená na princípe elektrickej adresácie pracovnej elektródy s použitím trojelektrodového elektrochemického systému s centrálnou referenčnou a prídavnou (AUX) elektródou. V ideálnom prípade by mala byť referenčná elektróda v tesnej blízkosti pracovnej elektródy. Takéto usporiadanie by vyžadovalo toľko referenčných elektród, koľko bolo pracovných (v našom prípade 96), a to umiestnených na rovnakom elektrodovom poli. Na základe použitej distribúcie elektród boli aplikácie limitované vysokovodivými elektrolytmi a malými elektropolymerizačnými prúdmi, ktoré nespôsobovali značné úbytky napätia v elektrolyte. Takéto obmedzenie nebolo významné pre aplikáciu vyvinutého pracoviska vo výskume vodivých polymérov pre senzory plynov, kde samotné elektrolyty mali vysokú vodivosť a už malé prúdy viedli k elektrochemickej syntéze. Táto limitácia môže byť odstránená spomínanou metódou referenčných elektród umiestnených na elektrodovom poli [87-90].

Elektrodové pole obsahovalo 96 elektród s interdigitálnou štruktúrou [92] navrhutej pre štvorbodové merania elektrickej vodivosti. Pole bolo vytvorené na kremíkovom substráte veľkosti 60x60 mm, na ktorom bola naprášená kovová vrstva (vodivá plocha elektród). Pole bolo následne upravené štandardnými litografickými procesmi za účelom vytvarovania požadovanej topológie elektród. Na záver bolo pole pokryté oxidom kremíka (SiO_2) s vytvarovanými otvormi pre aktívne oblasti pracovných elektród.

Počas elektropolymerizácie boli všetky štyri pásy (strips) polymerizovanej elektródy vzájomne elektricky prepojené, čím sa vytvorila jedna pracovná elektróda. Polymér, ktorý rástol na pásoch, zároveň vyplňal medzery medzi nimi, a tak formoval štruktúru

chemorezistora. Zistilo sa, že rast polyméru (anilínu) je rýchlejší laterálne v porovnaní s rastom zvisle na povrch elektródy.

Na základe experimentov, ktoré skúmali vplyv elektropolymerizačného náboja na vlastnosti polymérovej vrstvy, bolo zistené, že optimálna hodnota náboja je 0.2 mC, čo zodpovedalo hrúbke polymérovej vrstvy okolo 1 μm .

V ďalšej časti práce je popísané pracovisko na meranie polymérových vrstiev (chemorezistorov) syntetizovaných v predchádzajúcom kroku. Na meranie je použité prakticky rovnaké prístrojové vybavenie ako pre syntézu, iba vlastná konfigurácia je modifikovaná použitým riadiacim programom. Hlavný koncept merania je založený na meraní jednosmerných prúdov tečúcich cez polymerický film, a to súčasne prostredníctvom dvoj- a štvorbodovej meracej metódy. Pokým dvojbodová metóda poskytuje výsledok pozostávajúci z hodnoty odporu vlastného materiálu (polyméru) a dvoch odporov kontaktov, štvorbodová metóda charakterizuje vlastnosti samotného materiálu. Vzhľadom na naše poznatky ohľadom použitia simultánneho dvoj- a štvorbodového merania pre charakterizáciu organických polymérov, je toto použitie popísané po prvýkrát v tejto práci.

Program vykonáva merania na základe definičného súboru, ktorý obsahuje užívateľom definované kroky, a to pre každý jeden chemorezistor. Jeden z týchto krokov definuje termisorpciu, ktorá bola vyvinutá a implementovaná do meracieho programu za účelom zlepšenia regenerácie chemosenzorov. Počet meraní je závislý od hĺbky, do akej je potrebné charakterizovať daný materiál. Keďže na kompletnú charakterizáciu bol potrebný veľký počet meraní (čo si vyžadovalo dlhý čas merania), preto bolo nutné nájsť kompromis medzi časom potrebným na meranie a jeho informatívnym obsahom. Toto bolo dosiahnuté prostredníctvom vyvinutého protokolu merania, ktorý zahrňoval meranie a charakterizáciu najdôležitejších parametrov senzorov, ako napr. reprodukovateľnosť efektu, citlivosť, selektivitu, reverzibilitu, čas odozvy, čas zotavenia a ďalšie.

Spomínaný protokol merania je popísaný v tretej časti tejto práce. Meranie prostredníctvom navrhnutého protokolu, aj napriek kompromisom, vyžadovalo okolo 12 hodín pre meranie jednej knižnice senzorov (knižnica = jedno sensorové pole obsahujúce 96 senzorov). Výsledky jednotlivých meraní boli ukladané a ďalej použité spolu s výsledkami elektrochemickej syntézy (popísanej v prvej časti práce) v analytickom programe. Tento program počíta, zobrazuje, exportuje všetky definované parametre, čím uľahčuje analýzu dát a skraca jej čas na niekoľko minút v porovnaní s minulosťou, kedy bez takéhoto nástroja manuálna analýza dát vyžadovala aj niekoľko dní.

Na záver práce je prezentovaný výskum materiálov určených na detekciu plynného HCl, použitím vyvinutého pracoviska a kombinatorickej metódy. Tomuto výskumu predchádzala skupina experimentov na jednoduchých (nezávislých) elektródach. Tieto boli realizované C. Swart [79] a Qingli Hao [78] a ich účelom bolo nájsť vhodné počiatkové

podmienky elektrochemickej syntézy. Výsledné kombinatorické výsledky boli získané pomocou navrhnutého zariadenia a kooperácie s Dr. Qingli Hao, ktorá ich čiastočne uvádza vo svojej dizertačnej práci [78] zameranej na chemickú stránku KOMBISENS projektu.

Výsledkom popisovaného výskumu bolo určenie materiálov (kopolyméru) s vhodnými vlastnosťami pre detekciu plynného HCl, ktoré boli použité na prípravu senzorov pre protipožiarne systémy s vysokou citlivosťou, reverzibilitou a selektivitou, na detekciu horenia izolácií elektrických káblov, čo bolo cieľom tohto projektu. Dobrá regenerácia a opakovateľnosť efektu boli dosiahnuté aplikovaním termodesorpcie, kedy senzor počas regenerácie (za prítomnosti dusíka) bol krátkodobo zahriaty na teplotu nad 125°C.

Navrhnutý senzor bol porovnaný s komerčne prístupnými senzormi, pričom vyvinutý senzor vykazoval podstatne lepšie vlastnosti (citlivosť, čas odozvy) v porovnaní s komerčným. Toto porovnanie (na základe podmienok DIN normy) poskytol priemyselný partner projektu a v práci je uvedené iba ako ilustrácia úspešného riešenia, ďalšie podrobnosti nie sú uverejnené, keďže výsledky výskumu spadajú pod jeho kompetenciu. Syntetizované kopolyméry sú sľubnými materiálmi pre ďalšiu komercializáciu pre senzory plynov.

Hoci EP pracovisko bolo vyvinuté na výskum vhodných materiálov pre senzory plynov, otvorilo nové aplikačné obzory pre mnoho ďalších oblastí, z ktorých niektoré sú uvedené v tejto práci.

Vyvinuté zariadenie a programové vybavenie popísane v tejto dizertačnej práci výrazne zvýšilo prínos pre syntézu polymérov a ich výskum. V budúcnosti môže byť zariadenie rozšírené pre aplikáciu fotochemickej syntézy a optického merania syntetizovaných vrstiev.

Zmenou topológie použitého elektródového poľa je možné zväčšiť počet pracovných elektród z 96 na 384 (teoreticky až na 436, to ale vyžaduje podstatný zásah do zariadenia). Takéto pracovné elektródy (s definovaným tvarom kruhovým, štvorcovým, prípadne iným) môžu byť použité pre amperometrické, potenciometrické alebo voltametrické merania chemosenzorov, biosenzorov, pre DNA aplikácie, a v mnohých ďalších oblastiach. Táto metóda môže byť použitá takmer pre každú technológiu, kde elektrické vlastnosti polymérov sú stredobodom pozornosti. Niekoľko potenciálnych aplikácií v biosenzoroch, a organickej elektronike je zhrnutých v dizertačnej práci.

7 Zoznam použitej literatúry

- [1] Naarmann H., Beck F. and Kastning E., "Organic semiconductors", 3-19640924, 1964
- [2] Naarmann H., "Polymeric organic semiconductors", *Naturwissenschaften* **56**, 308-313, 1969
- [3] Dresner J., "Double injection electroluminescence in anthracene", *RCA Rev.* **30**, 322-334, 1969
- [4] MacDiarmid A.G., "Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel Lecture)", *Angewandte Chemie, International Edition* **40**, 2581-2590, 2001
- [5] Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W. and Vorotyntsev M.A., "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects", *Electrochimica Acta* **45**, 2403-2421, 2000
- [6] Gerard M., Chaubey A. and Malhotra B.D., "Application of conducting polymers to biosensors", *Biosensors & Bioelectronics* **17**, 345-359, 2002
- [7] Mirsky, V. M. and Kulikov, V., "Combinatorial electropolymerization: concept, equipment and applications", in book: High Throughput Analysis: a Tool for Combinatorial Materials Science, 2004, 431-446
- [8] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L. and Holmes A.B., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature (London, United Kingdom)* **347**, 539-541, 1990
- [9] Khan M.A. and Armes S.P., "Conducting polymer-coated latex particles", *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **12**, 671-674, 2000
- [10] Spinks G.M., Dominis A.J., Wallace G.G. and Tallman D.E., "Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals", *Journal of Solid State Electrochemistry* **6**, 85-100, 2002
- [11] Garces P., Lapuente R., Andion L.G., Cases F., Morallon E. and Vazquez J.L., "Electropolymerization of phenol on carbon steel and stainless steel electrodes in carbonate aqueous medium", *Polymer Journal (Tokyo)* **32**, 623-628, 2000
- [12] Heuer H.W., Wehrmann R. and Kirchmeyer S., "Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)", *Advanced Functional Materials* **12**, 89-94, 2002
- [13] Kuhn H.H., Kimbrell W.C., Fowler J.E. and Barry C.N., "Properties and applications of conductive textiles", *Synthetic Metals* **57**, 3707-3712, 1993
- [14] Zhang S., Wright G. and Yang Y., "Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction", *Biosensors & Bioelectronics* **15**, 273-282, 2000
- [15] Kurzawa C., Hengstenberg A. and Schuhmann W., "Immobilization method for the preparation of biosensors based on pH shift-induced deposition of biomolecule-containing polymer films", *Analytical Chemistry* **74**, 355-361, 2002

- [16] Christie I.M., Rigby G.P., Treloar P., Warriner K., Maines A., Ashworth D., Eddy S., Reddy S.M. and Vadgama P., "The use of chemical sensor systems for sampling, selectivity and speciation", *NATO ASI Ser. , Ser. 2* **38**, 41-56, 1997
- [17] Palmisano F., Zambonin P.G. and Centonze D., "Amperometric biosensors based on electrosynthesised polymeric films", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **366**, 586-601, 2000
- [18] Karyakin A.A., Bobrova O.A., Lukachova L.V. and Karyakina E.E., "Potentiometric biosensors based on polyaniline semiconductor films", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B33**, 34-38, 1996
- [19] Kaden H., Juttner K., Jahn H., Berthold M., Mangold K.M. and Schafer S., "New polypyrrole-modified potentiometric sensors", *Chemie Ingenieur Technik* **72**, 1534-1538, 2000
- [20] Mangold K.M., Schafer S. and Juttner K., "Reference electrodes based on conducting polymers", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **367**, 340-342, 2000
- [21] Mangold K.M., Schafer S. and Juttner K., "Reference electrodes based on conducting polymer bilayers", *Synthetic Metals* **119**, 345-346, 2001
- [22] Kaden H., Jahn H., Berthold M., Juttner K., Mangold K.M. and Schafer S., "Polypyrrole as the active material for potentiometric sensors", *Chemical Engineering & Technology* **24**, 1120-1124, 2001
- [23] Livache T., Bazin H., Caillat P. and Roget A., "Electroconducting polymers for the construction of DNA or peptide arrays on silicon chips", *Biosensors & Bioelectronics* **13**, 629-634, 1998
- [24] Prodromidis M.I. and Karayannis M.I., "Enzyme based amperometric biosensors for food analysis", *Electroanalysis* **14**, 241-261, 2002
- [25] Ampuero S. and Bosset J.O., "The electronic nose applied to dairy products: a review", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B94**, 1-12, 2003
- [26] Haupt K., "Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry", *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* **126**, 747-756, 2001
- [27] Partridge A.C., Jansen M.L. and Arnold W.M., "Conducting polymer-based sensors", *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **C12**, 37-42, 2000
- [28] Jurs P.C., Bakken G.A. and McClelland H.E., "Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes", *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **100**, 2649-2678, 2000
- [29] Bernius M.T., Inbasekaran M., O'Brien J. and Wu W., "Progress with light-emitting polymers", *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **12**, 1737-1750, 2000
- [30] Salaneck W.R. and Logdlund M., "Conjugated polymer surfaces and interfaces in polymer-based light-emitting diodes", *Polymers for Advanced Technologies* **9**, 419-428, 1998

- [31] Birgerson J., Fahlman M., Broems P. and Salaneck W.R., "Conjugated polymer surfaces and interfaces: a mini-review and some new results", *Synthetic Metals* **80**, 125-130, 1996
- [32] Jung B.J., Lee J.I., Chu H.Y., Do L.M. and Shim H.K., "Synthesis of Novel Fluorene-Based Poly(iminoarylene)s and Their Application to Buffer Layer in Organic Light-Emitting Diodes", *Macromolecules* **35**, 2282-2287, 2002
- [33] Organic displays, DuPont Displays, Internet address:
<http://www.dupont.com/displays/oled/>
- [34] Organic displays, IBM, Internet address:
<http://www.almaden.ibm.com/st/projects/oleds/fabrication/index.html>
- [35] Organic displays, Cambridge Display Technology, Internet address:
<http://www.cdtltd.co.uk/>
- [36] Gardner J.W. and Bartlett P.N., "Application of conducting polymer technology in microsystems", *Sensors and Actuators, A: Physical* **A51**, 57-66, 1995
- [37] Mitzi D.B., Chondroudis K. and Kagan C.R., "Organic-inorganic electronics", *IBM Journal of Research and Development* **45**, 29-45, 2001
- [38] Blom P.W.M., De Jong M.J.M. and Liedenbaum C.T.H.F., "Device physics of polymer light-emitting diodes", *Polymers for Advanced Technologies* **9**, 390-401, 1998
- [39] Garnier F., "Thin-film transistors based on organic conjugated semiconductors", *Chemical Physics* **227**, 253-262, 1998
- [40] Kagan C.R., Mitzi D.B. and Dimitrakopoulos C.D., "Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors", *Science (Washington, D. C.)* **286**, 945-947, 1999
- [41] Jones E.T.T., Chyan O.M. and Wrighton M.S., "Preparation and characterization of molecule-based transistors with a 50-nanometer source-drain separation with use of shadow deposition techniques. Toward faster, more sensitive molecule-based devices", *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5526-5528, 1987
- [42] Koezuka H., Tsumura A., Fuchigami H. and Kuramoto K., "Polythiophene field-effect transistor with polypyrrole worked as source and drain electrodes", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1794-1796, 1993
- [43] Lovinger A.J. and Rothberg L.J., "Electrically active organic and polymeric materials for thin-film-transistor technologies", *Journal of Materials Research* **11**, 1581-1592, 1996
- [44] Tsumura A., Koezuka H. and Ando T., "Polythiophene field-effect transistor: its characteristics and operation mechanism", *Synth. Met.* **25**, 11-23, 1988
- [45] Kudo T., Kimura M., Hanabusa K. and Shirai H., "Fabrication of p-n junction diodes from phthalocyanine and electropolymerized perylene derivatives", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2**, 231-235, 1998
- [46] Uehara K., Ichikawa T., Maekawa A., Serikawa T., Nishiyama N. and Tsunooka M., "Control of electron transfer direction in an organic two-layer diode based on a lightly-doped poly(3-methylthiophene)/9-fluorenone derivatives junction", *Thin Solid Films* **266**, 263-266, 1995

- [47] Singh R., Srivastava D.N. and Singh R.A., "Schottky diodes based on some semiconducting polymers", *Synthetic Metals* **121**, 1439-1440, 2001
- [48] Narasimhan M., Hagler M., Cammarata V. and Thakur M., "Junction devices based on sulfonated polyaniline", *Applied Physics Letters* **72**, 1063-1065, 1998
- [49] Tsutsumi H., "Synthesis of post-polymerizable polyaniline-p-styrenesulfonic acid composite and its application to Schottky diode", *Synthetic Metals* **69**, 143-144, 1995
- [50] Moeller S., Perlov C., Jackson W., Taussig C. and Forrest S.R., "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory", *Nature (London, United Kingdom)* **426**, 166-169, 2003
- [51] Gelinck G.H., Geuns T.C.T. and de Leeuw D.M., "High-performance all-polymer integrated circuits", *Applied Physics Letters* **77**, 1487-1489, 2000
- [52] McCoy C.H. and Wrighton M.S., "Potential-dependent conductivity of conducting polymers yields opportunities for molecule-based devices: a microelectrochemical push-pull amplifier based on two different conducting polymer transistors", *Chemistry of Materials* **5**, 914-916, 1993
- [53] Yoda N., "Recent developments in advanced functional polymers for semiconductor encapsulants of integrated circuit chips and high-temperature photoresist for electronic applications", *Polymers for Advanced Technologies* **8**, 215-226, 1997
- [54] Andrieu X., "Ultracapacitors for portable electronics", *New Trends in Electrochemical Technology* **1**, 521-547, 2000
- [55] Arbizzani C., Mastragostino M. and Soavi F., "New trends in electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources* **100**, 164-170, 2001
- [56] Goodenough M. and Whitlaw K.J., "The use of conductive organic coatings for metallization of printed circuit boards", *Trans. Inst. Met. Finish.* **70**, 135-140, 1992
- [57] Hupe J., Wolf G.D. and Jonas F., "A known principle with a novel basis. Through-hole contacting of printed circuit boards using conductive polymers", *Galvanotechnik* **86**, 3404-3411, 1995
- [58] Goosey M., "Polymers in printed circuit board (PCB) and related advanced interconnect applications", *Plastics for Electronics (2nd Edition)*, 293-332, 1999
- [59] Organic ICs, Plastic Logic, Internet address:
<http://www.plasticlogic.com/>
- [60] Oyama N., "Polymer batteries", *Kogyo Zairyo* **47**, 26-27, 1999
- [61] Nishizawa M., "Microelectrode-based characterization systems for advanced materials in sensor and battery applications", *Chem. Sens.* **16**, 139-141, 2000
- [62] Fahlman M. and Salaneck W.R., "Surfaces and interfaces in polymer-based electronics", *Surface Science* **500**, 904-922, 2002
- [63] Baeck S.H., Jaramillo T.F., Braendli C. and McFarland E.W., "Combinatorial Electrochemical Synthesis and Characterization of Tungsten-Based Mixed-Metal Oxides", *Journal of Combinatorial Chemistry* **4**, 563-568, 2002

- [64] dem Bussche-Hunnefeld C., Balkenhohl F., Lansky A. and Zechel C., "Combinatorial chemistry", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **359**, 3-9, 1997
- [65] Glass R.S., Perone S.P. and Ciarlo D.R., "Application of information theory to electroanalytical measurements using a multielement, microelectrode array", *Analytical Chemistry* **62**, 1914-1918, 1990
- [66] Green M., "Electrically addressable electrochemical cell array" **2001-16057**, 21-20021231
- [67] Jandeleit B., Schaefer D.J., Powers T.S., Turner H.W. and Weinberg W.H., "Combinatorial materials science and catalysis", *Angewandte Chemie, International Edition* **38**, 2494-2532, 1999
- [68] Jiang R. and Chu D., "A combinatorial approach toward electrochemical analysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **527**, 137-142, 2002
- [69] Liu H., Felten C., Xue Q., Zhang B., Jedrzejewski P., Karger B.L. and Foret F., "Development of Multichannel Devices with an Array of Electrospray Tips for High-Throughput Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry* **72**, 3303-3310, 2000
- [70] Nagale M.P. and Fritsch I., "Individually Addressable, Submicrometer Band Electrode Arrays. 2. Electrochemical Characterization", *Analytical Chemistry* **70**, 2908-2913, 1998
- [71] Nagale M.P. and Fritsch I., "Individually Addressable, Submicrometer Band Electrode Arrays. 1. Fabrication from Multilayered Materials", *Analytical Chemistry* **70**, 2902-2907, 1998
- [72] Reddington E., Sapienza A., Gurau B., Viswanathan R., Sarangapani S., Smotkin E.S. and Mallouk T.E., "Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts", *Science (Washington, D. C.)* **280**, 1735-1737, 1998
- [73] Sullivan M.G., Utomo H., Fagan P.J. and Ward M.D., "Automated Electrochemical Analysis with Combinatorial Electrode Arrays", *Analytical Chemistry* **71**, 4369-4375, 1999
- [74] Vermeulen C., Pellaud J., Gijs L. and Collin S., "Combinatorial Synthesis and Sensorial Properties of Polyfunctional Thiols", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 5445-5449, 2001
- [75] Zou L., Savvate'ev V., Booher J., Kim C.H. and Shinar J., "Combinatorial fabrication and studies of intense efficient ultraviolet-violet organic light-emitting device arrays", *Applied Physics Letters* **79**, 2282-2284, 2001
- [76] Schuhmann W., "Amperometric enzyme biosensors based on optimized electron-transfer pathways and non-manual immobilization procedures", *Reviews in Molecular Biotechnology* **82**, 425-441, 2002
- [77] Kulikov V. and Mirsky V.M., "Equipment for combinatorial electrochemical polymerization and high-throughput investigation of electrical proprieties of the synthesized polymers", *Measurement Science and Technology* **1**, 2004

- [78] Qingli Hao, "Thesis: Development of Conductometric Polymer Sensor for Gaseous Hydrogen Chloride", University Regensburg, Institute for Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, 2003
- [79] Claudia Swart, "Diploma work: Electrochemically Prepared Conductive Polymers as Materials for Sensing HCl Gas", University Regensburg, Institute for Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, 2001
- [80] Kulikov, V., "Automated system for combinatorial synthesis and high-throughput characterization of polymeric sensor materials, documentation DVD-R", Directory: DVD-R:\, Availability: University of Regensburg, contact person: Prof. V. M. Mirsky
- [81] Valentin Kulikov, Vladimir M.Mirsky, Claudia Swart and Otto S.Wolfbeis, "Combinatorial Electropolymerization", *Conference (Poster presentation) EUROCOMBI*, 2000
- [82] Valentin Kulikov, V.M.Mirsky and O.S.Wolfbeis, "Automated Set-up for Formation and Investigation of Thin Polymer Films", *Conference (oral presentation) APCOM ISBN 80-8040-160-8*, 2004
- [83] Valentin Kulikov, Qingly Hao and Vladimir M.Mirsky, "Combinatorial investigation of organic semiconductors", *Conference (Poster presentation) ASDAM*, 2002
- [84] Valentin Kulikov, Qing-li Hao, Vladimir M.Mirsky and Otto S.Wolfbeis, "Set-up for Combinatorial Electropolymerization and Investigation of Polymer Properties", *Conference (Poster presentation) EUROSENSORS*, 2002
- [85] Valentin Kulikov, Qingli Hao, Otto S.Wolfbeis and Vladimir M.Mirsky, "Multiparameter High Throughput Characterization of Combinatorial Chemical Microarrays of Chemosensitive Polymers", *Molecular Rapid Communication, Accepted*, 2004
- [86] Valentin Kulikov, Vladimir M.Mirsky, Tanya Delaney, Daniel.Donoval, Alexander W.Koch and Otto S.Wolfbeis, "High-throughput analysis of bulk and contact conductance of polymer layers prepared by combinatorial electropolymerization", *Measurement Science and Technology* **15**, 2004
- [87] Suzuki H., Hiratsuka A., Sasaki S. and Karube I., "Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B46**, 104-113, 1998
- [88] Suzuki H., Shiroishi H., Sasaki S. and Karube I., "Microfabricated Liquid Junction Ag/AgCl Reference Electrode and Its Application to a One-Chip Potentiometric Sensor", *Analytical Chemistry* **71**, 5069-5075, 1999
- [89] Suzuki H., Hirakawa T., Sasaki S. and Karube I., "An integrated three-electrode system with a micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode", *Analytica Chimica Acta* **387**, 103-112, 1999
- [90] Tu Y.F., Fu Z.Q. and Chen H.Y., "The fabrication and optimization of the disposable amperometric biosensor", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B80**, 101-105, 2001
- [91] Scheying G., Schulte T., Brinz T., Kulikov V. and Mirsky V., "Procedure and device for the production and examination of group arrangements [Machine Translation]" **2001-10131581**, 10-20020321, 2002

8 Autorove publikácie

8.1 Články

- [a1] Valentin Kulikov, Vladimir M. Mirsky, Tanya Delaney, Daniel Donoval, Alexander W. Koch and Otto S. Wolfbeis, "High-throughput analysis of bulk and contact conductance of polymer layers prepared by combinatorial electropolymerization", *Measurement Science and Technology* **16**, 2005
- [a2] Vladimir M. Mirsky, Valentin Kulikov, Qingli Hao, Otto S. Wolfbeis, "Multiparameter High Throughput Characterization of Combinatorial Chemical Microarrays of Chemosensitive Polymers", *Molecular Rapid Communication* **25**, 2004
- [a3] Kulikov V. and Mirsky V.M., "Equipment for combinatorial electrochemical polymerization and high-throughput investigation of electrical properties of the synthesized polymers", *Measurement Science and Technology*, **1**, 2004
- [a4] Hao Q., Kulikov V. and Mirsky V.M., "Investigation of contact and bulk resistance of conducting polymers by simultaneous two- and four-point technique", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **94**, 352-357, 2003
- [a5] Vladimir M. Mirsky*, Valentin Kulikov, Qingli Hao, Otto S. Wolfbeis, "Application of Combinatorial Electropolymerization to the Development of Chemical Sensors", MRS 2003 conference Proceedings

8.2 Review

- [a6] Mirsky, V. M. and Kulikov, V., "Combinatorial electropolymerization: concept, equipment and applications", in book: High Throughput Analysis: A Tool for Combinatorial Materials Science, 2004, 431-446

8.3 Patent

- [a7] Scheying G., Schulte T., Brinz T., Kulikov V. and Mirsky V., "Procedure and device for the production and examination of group arrangements" **2001-10131581**, 10-20020321, 2002

8.4 Konferencie

- [a8] APCOM 2000 - APPLIED PHYSICS OF CONDENSED MATTER (September 17–19, Slovakia), "Direct Current Automated Test System", ISBN 80-8040-160-8
- [a9] EUROCOMBI (July 1– 5, Budapest), "Combinatorial Electropolymerization" (Poster presentation)
- [a10] APCOM 2001 (September 17–19), "Automated Set-up for Formation and Investigation of Thin Polymer Films" (Oral presentation), ISBN 80-8040-160-8
- [a11] APCOM 2002 (Jun 19-21, Slovakia), "Combinatorial Electropolymerization" (Poster presentation), ISBN 80-8040-186-1

- [a12] ASDAM 2002 - Advanced Semiconductor Devices and Microsystems (October 14-16, Slovakia), „Set-up for Combinatorial Electrochemical Synthesis and High-throughput Investigation of Organic Semiconductor Polymers for Electronic Devices“ (Poster presentation)
- [a13] EUROSENSORS 2002 (September 15-18, Prague CZ), “Set-up for Combinatorial Electro-polymerization and Investigation of Polymer Properties”, (Poster presentation)

8.5 **Ďalšie prezentácie tejto práce**

- [a14] The 6-th SMARTON Workshop of European Science Foundation, Leuven (Belgium), 2002, Poster presentation
- [a15] Fall Meeting of Material Research Society, Boston (USA), 2003, Invited lecture of Dr. V. M. Mirsky
- [a16] 3. Bio Sensor Symposium, Potsdam, 2003, Poster presentation
- [a17] 9-th International meeting on Chemical Sensors, Boston (USA), 2002, Poster presentation
- [a18] 53rd Annual meeting of Electrochemical Society, Düsseldorf (Germany), 2002, Poster presentation
- [a19] International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM), Bad Herrenalb (Germany), 2003, Invited lecture of Dr. V. M. Mirsky

9 Summary

The developed equipment, presented in this thesis, provide about a 100-fold increase of throughput of polymer synthesis and investigation. In the future, it can be extended by combination with photochemical polymerization techniques or with optical investigation methods.

By changing the topology of the used electrode array to single spots it is possible to increase the number of work electrodes up to 384 and even more (theoretically up to 436). The formed electrode spots can be used for amperometric, potentiostatic or voltametric measurements for instance in research of amperometric chemo-sensors, biosensor, DNA applications and many others. This approach can be used widely for almost every technology, where electrical properties of polymers or polymeric structures are points of interest. Several challenging applications for biosensors and organic semiconductors are concluded in the outlook, which follows.