

# Mikromechanische Füllstandssensoren

Entwicklung, Bewertung und Modellierung  
von Sensoren zur Dosierüberwachung  
eines autarken, kapillaren Mikrodosiersystems  
für aggressive Medien.

Von der Fakultät für Konstruktions- und Fertigungstechnik der Universität  
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Phys. Michael Sesterhenn

aus Ochtendung

Hauptberichter: Prof. Dr. Hermann Sandmaier  
Mitberichter: Prof. Dr. Gerald A. Urban

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Januar 2001

Institut für Zeit-, Fein- und Mikrotechnik der Universität Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>11</b>
<b>Abstract</b>	<b>15</b>
0.1 Introduction . . . . .	15
0.2 Capacitive sensor similar to electrolytic capacitor . . . . .	20
0.3 Conductance measurement in electrode arrays . . . . .	23
0.4 Long-term stability . . . . .	26
0.5 System simulation with lumped models . . . . .	27
<b>1 Einleitung</b>	<b>29</b>
1.1 Anforderungen an den Sensor . . . . .	29
1.2 Mögliche Sensorprinzipien . . . . .	32
<b>2 Leitwertsensoren in Form von Elektrodenanordnungen</b>	<b>41</b>
2.1 Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	43
2.1.1 Impedanzspektroskopie . . . . .	45
2.1.2 Zyklische Voltametrie . . . . .	54
2.2 Kennlinien bei hochfrequenter Ansteuerung . . . . .	62
2.2.1 Kennlinien für unterschiedliche Flüssigkeiten . . . . .	63
2.2.2 Eintrocknung von Leitelektrolyten . . . . .	64
2.3 Auswerteelektronik für Elektrodenarrays . . . . .	68
2.4 Diskussion . . . . .	71
<b>3 Interdigitale, kapazitive Sensoren</b>	<b>73</b>
3.1 Analytische Modellbildung . . . . .	77
3.1.1 Elektrischer Isolator im fluidischen Halbraum . . . . .	78
3.1.2 Leiter im fluidischen Halbraum . . . . .	86

3.2	Sensitivität in Abhängigkeit der Fingergeometrie . . . . .	88
3.3	Sensitivität in Abhängigkeit der Passivierungsdicke . . . . .	90
3.4	Fluidische Charakteristik . . . . .	92
3.5	Auswerteelektronik für IDK-Sensoren . . . . .	93
3.6	Diskussion . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis</b>	<b>99</b>
4.1	Analytische Modellbildung . . . . .	101
4.1.1	Maximale Nasskapazität . . . . .	103
4.1.2	Absolute, flächenbezogene Sensitivität . . . . .	104
4.1.3	Maximaler Signalhub . . . . .	104
4.1.4	Temperaturkoeffizienten . . . . .	106
4.2	Messungen . . . . .	107
4.2.1	Messaufbau . . . . .	107
4.2.2	Kennlinien für unterschiedliche Flüssigkeiten . . . . .	107
4.2.3	Frequenzgang . . . . .	112
4.2.4	Eintrocknung der Flüssigkeit . . . . .	114
4.2.5	Einfluss eines oberflächennahen Flüssigkeitsfilms . . . . .	116
4.3	Auswerteelektroniken . . . . .	117
4.4	Diskussion . . . . .	119
<b>5</b>	<b>Kombination der Sensorprinzipien</b>	<b>123</b>
5.1	Designbetrachtungen . . . . .	123
5.1.1	Linearität der Kennlinie . . . . .	124
5.1.2	Beschreibung des Layouts . . . . .	127
5.2	Medienresistenz . . . . .	129
5.2.1	Medienresistenz des stromlosen Sensors . . . . .	129
5.2.2	Medienresistenz des stromdurchflossenen Sensors . . . . .	132
5.3	Diskussion . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Systemsimulation des Sensors</b>	<b>139</b>
6.1	Konventionelle Leitungsmodelle . . . . .	140
6.2	Kapillare Leitungsmodelle . . . . .	142
6.2.1	Benetzungszustände . . . . .	142
6.2.2	Formulierung der Systemgleichungen . . . . .	143
6.2.3	Fortpflanzung der Benetzungszustände . . . . .	144



---

6.2.4	Kommunikation über Modellgrenzen . . . . .	145
6.3	Spezielle Verbindungselemente . . . . .	149
6.4	Kalibrierung der Modelle . . . . .	153
6.5	Das Sensormodell . . . . .	156
6.5.1	Funktionsblöcke im Modell . . . . .	157
6.5.2	Funktionsblock Fluidmanagement . . . . .	157
6.5.3	Funktionsblock Leitwertsensor . . . . .	161
6.5.4	Funktionsblock Elektrolytkondensator . . . . .	164
6.6	Grenzen des Modells . . . . .	168
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>171</b>
	<b>Anhang</b>	<b>173</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Neigungswinkel
$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\Delta\varphi$	$IR_E$ -Fehler durch Spannungsabfall über dem Elektrolyten
$\Delta C_{max}$	maximale Auflösung der Kapazitätsmessung
$\Delta c_{red(ox)}$	Konzentrationsunterschied der reduzierten (oxidierten) Form
$\Delta h$	Höhenunterschied zwischen den beiden Enden einer fluidischen Leitung
$\Delta p$	Druckunterschied zwischen den beiden Enden einer fluidischen Leitung
$\Delta p_{cap}$	kapillarer Druckabfall in einer fluidischen Leitung
$\Delta p_{fric}$	Druckabfall durch Reibung in einer fluidischen Leitung
$\Delta p_{hyd}$	Schweredruck des in einer fluidischen Leitung gespeicherten Volumens
$\Delta p_{inert}$	Druckabfall durch Beschleunigung des trägen Fluids in einer fluidischen Leitung
$\Delta x_{max}$	maximale Auflösung der Meniskusposition
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\varepsilon_r^{eff}$	effektive, relative Permittivität eines geschichteten Dielektrikums
$\varepsilon_{r,Fluid}$	relative Permittivität des Fluids
$\varepsilon_{r,Fluid}^{eff}$	effektive, relative Permittivität des geschichteten Dielektrikums im fluidischen Halbraum
$\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,lin}$	effektive, relative Permittivität des geschichteten Dielektrikums im fluidischen Halbraum in linearer Näherung
$\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,zyl}$	effektive, relative Permittivität des geschichteten Dielektrikums im fluidischen Halbraum in Zylinderwellennäherung
$\varepsilon_{r,H_2O}$	relative Permittivität des Wassers
$\varepsilon_{r,p}$	relative Permittivität der Passivierung
$\varepsilon_{r,Pyrex}$	relative Permittivität von Pyrex
$\varepsilon_{r,Si_3N_4}$	relative Permittivität von Siliziumnitrid
$\varepsilon_{r,SiO_2}$	relative Permittivität von Siliziumoxid
$\eta$	Viskosität
$\eta$	Überspannung
$\eta_{max}$	maximal tolerierbare Überspannung bevor die Stoffumsetzung beginnt
$\Phi$	Wärmestrom

---

$\varphi_0$	Ruhepotential der Elektrode ( $I = 0$ )
$\lambda$	beliebige Konstante
$\mu$	beliebige Konstante
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums
$\mu_r$	relative Permeabilität
$\nu$	beliebige Konstante
$\rho$	Dichte des Fluids
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\tau$	Zeitkonstante
$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$	beliebiger, aber fester Zeitpunkt
$\omega$	Kreisfrequenz
$A$	Fläche
AE	Arbeits Elektrode
$A(x)$	füllstandsabhängige Fläche
$A_0$	Grundfläche, Integrationskonstante
$a_{Abstand}$	Abstand zwischen den Fingern des IDKs
$a_i$	Gewichtungsfaktor der $i$ .ten Teilgröße
$b$	Breite der Platte eines Plattenkondensators
$b$	Breite des Pufferreservoirs
$b_{EZ}$	Breite der Elementarzelle
$b_{Finger}$	Breite der Finger im Interdigitalkondensator
$b_{IDK}$	Breite des Interdigitalkondensators
$b_{max}$	maximale Breite der ortsfesten Kondensatorfläche
$b_{min}$	minimale Breite der ortsfesten Kondensatorfläche
$C(x)$	füllstandsabhängige Gesamtkapazität des Sensors
$C_D$	Doppelschichtkapazität
$C_{D,AE}$	Doppelschichtkapazität der Arbeits Elektrode
$C_{D,GE}$	Doppelschichtkapazität der Gegenelektrode
$C_{Elko}(x)$	füllstandsabhängige Kapazität des flächenhaften Kondensators im Elektrolytkondensatormode
$C_{EZ}^{l,Leiter}$	Kapazität der mit einem elektrischen Leiter bedeckten Elementarzelle pro Einheitslänge
$C_{EZ}^{l,Isolator}$	Kapazität der mit einem elektrischen Isolator bedeckten Elementarzelle pro Einheitslänge
$C_{Fluid}^{l,Leiter}$	Kapazität des mit einem elektrischen Leiter gefüllten, fluidischen Halbraums pro Einheitslänge
$C_{Fluid}^{l,Isolator}$	Kapazität des mit einem Isolator gefüllten, fluidischen Halbraums pro Einheitslänge
$C_{ges}$	Gesamtkapazität
$C_{Halbraum}^l$	Kapazität eines Halbraums pro Einheitslänge
$C_i(x)$	füllstandsabhängige Kapazität der Instanz $i$
$C_K$	imaginärer Anteil der Warburg-Impedanz
$C_M$	Messkapazität
$C_{nass,ges}$	resultierende Gesamtkapazität aller benetzten Einzelinstanzen
$C_{nass,i}$	Kapazität der benetzten Einzelinstanz $i$

---

$C_{nass,max}$	Kapazität des komplett benetzten Sensors
$C_p$	parasitäre (Streu-) Kapazität
$C_{Platte}$	Kapazität einer Platte
$C_{Platte,oben}$	Kapazität der oberen Platte
$C_{Platte,unten}$	Kapazität der unteren Platte
$C_{Platte}(x)$	füllstandabhängige Kapazität eines Plattenkondensators
$C_{Platte}^l$	Kapazität eines Plattenkondensators pro Einheitslänge
$c_{red(ox)}^0$	Konzentration der reduzierten (oxidierten) Form im Elektrolitinneren
$c_{red(ox)}^s$	Konzentration der reduzierten (oxidierten) Form an der Elektrodenoberfläche
$C_{Substrat}^l$	Kapazität des Substrathalbraums pro Einheitslänge
$C_{trocken}$	Kapazität des komplett unbenetzten Sensors
$C_{trocken,i}$	Kapazität der unbenetzten Einzelinstanz $i$
$D$	Diffusionskoeffizient
$d_{Fluid}$	Dicke der Fluidschicht zwischen den beiden Platten eines Plattenkondensators
$d_{H_2O}$	Dicke der Wasserschicht
$D_L$	Diode des linken Fingers einer IDK-Struktur
$d_{Monolage}$	Dicke einer monomolekularen Schicht
$d_{pass}$	Dicke der Passivierung
$D_R$	Diode des rechten Fingers einer IDK-Struktur
$D_{red(ox)}$	Diffusionskoeffizient für die reduzierte (oxidierte) Form
$d_{Si_3N_4}$	Dicke des Siliziumnitrids
$d_{SiO_2}$	Dicke des Siliziumoxids
$d_{Substrat}$	Dicke des Substrats
elektr.	elektrisch
$EZ$	Elementarzelle der Interdigitalstruktur
$F$	Faraday-Konstante: 96485.31 C/mol
$F$	Kraft
$f$	Frequenz
$f_{3dB}$	Frequenz, bei der die Ausgangsgröße auf die Hälfte abgesunken ist
$f_{max}$	maximale Frequenz mit der ein Kondensator noch vollständig aufgeladen werden kann
$g$	Erdbeschleunigung
GE	Gegenelektrode
$h$	Eintrittshöhe des Pufferreservoirs
$i$	beliebige, natürliche Zahl
$i$	imaginäre Einheit
$I$	elektrischer Strom
IDK	Interdigitalkondensator
$I_i$	Strom in Leitung $i$
$j$	Stromdichte
$\hat{j}$	Amplitude der Stromdichte
$j_0$	Grenzstromdichte

---

$k$	beliebige, natürliche Zahl
$k$	Verstärkungsfaktor
$K(x)$	vollständiges, elliptisches Integral 1. Ordnung
$l$	Länge der Platte eines Plattenkondensators
$l$	Länge einer Leitung
$L$	(fluidische) Induktivität einer Leitung
$\vec{L}$	Drehimpuls
$l_{IDK}$	Länge der Finger in einem Interdigitalkondensator
$leer$	Zustandsvariable eines Leitungsmodells
$m$	Masse
$m$	beliebige, natürliche Zahl
$M$	Drehmoment
MID	moulded interconnection device
$n$	beliebige, natürliche Zahl
$n_1 t_2$	Zustandsvariable eines Leitungsmodells
$n_2 t_1$	Zustandsvariable eines Leitungsmodells
$n_{EZ}$	Anzahl der Elementarzellen
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OMM	Oberflächenmikromechanik
$OP_1, OP_2$	Operationsverstärker 1, 2
$OP_3, OP_4$	Operationsverstärker 3, 4
$p$	Druck
$\vec{p}$	Impuls
$p_{cap}$	kapillarer Drucksprung
$p_{fric}$	Druckabfall durch Reibung des Fluids
$p_{hyd}$	Druckabfall durch Schwere des Fluids
$p_{inert}$	Druckabfall durch Trägheit des Fluids
$p_{Leitung}$	Druck im Leitungssystem
$p_{Umgebung}$	Umgebungsdruck
pot.	potentiell
$q$	Massenfluss
$Q$	elektrische Ladung
$Q$	Wärmemenge
$r$	Radius
$R$	molare Gaskonstante: 8.3145 J/(mol K)
$R$	(fluidischer) Widerstand einer Leitung
$R_D$	Durchtrittswiderstand
$R_{D,AE}$	Durchtrittswiderstand der Arbeitselektrode
$R_{D,GE}$	Durchtrittswiderstand der Gegenelektrode
$R_E$	Serienwiderstand des Elektrolyten
$R_{Gas}$	(fluidischer) Reibungswiderstand eines Gases
$R_{ges}$	Gesamtwiderstand des im Messaufbau integrierten Sensors
$R_K$	realer Anteil der Warburg-Impedanz
$R_L$	Leck- oder Isolationswiderstand
$R_{M1}, R_{M2}$	Messwiderstände

---

$R_{Messaufbau}$	parasitärer Widerstand des Messaufbaus ohne Sensor
$R_{nass}$	Widerstand der benetzten Elektrodenstrecke
$R_{Sensor}$	Widerstand des unbenetzten Sensors
$R_{trocken}$	Widerstand der unbenetzten Elektrodenstrecke
$s$	mechanische Position, Weg
$S_{abs}^A$	absolute, flächenbezogene Sensitivität
$S_{abs}^V$	absolute, volumenbezogene Sensitivität
SAW	surface acoustic wave
$S_{rel}$	relativer, maximaler Signalhub bezogen auf die Trockenkapazität
$S_{rel}^{lin}$	relativer, maximaler Signalhub in linearer Näherung
$S_{rel}^{zyl}$	relativer, maximaler Signalhub in zylindrischer Näherung
$T$	Temperatur
$TK_{C_{nass,max}}$	Temperaturkoeffizient der maximalen Nasskapazität
$TK_{S_{rel}}$	Temperaturkoeffizient des relativen Signalhubs
$U$	elektrische Spannung
$U_1, U_2, U_3$	elektrische Spannung an den Punkten 1, 2, 3
$\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$	Amplitude an den Punkten 1, 2, 3
$U_i$	Spannung in einem Teilpfad einer geschlossenen Masche
$U_m$	negative Korrektur- oder Vergleichsspannung
$U_p$	positive Korrektur- oder Vergleichsspannung
$V$	aktuell gespeichertes Volumen (in einer Instanz)
$V_{max}$	maximal speicherbares Volumen einer Instanz
$V_{max,i}$	maximales Volumen der $i$ .ten Instanz
$voll$	Zustandsvariable eines Leitungsmodells
$w$	komplexe Zahl im Bildbereich
$x$	Füllstand im Regelvolumen
$x$	Füllungsgrad einer kapillaren Leitung
$x_i$	Füllungsgrad der $i$ .ten Instanz einer kapillaren Leitung
$z$	komplexe Zahl
$Z$	Impedanz
$Z_W$	Warburgimpedanz

# Zusammenfassung

Bei der bedarfsabhängigen Dosierung von Flüssigkeit mit Hilfe von elektronisch geregelten Mikrodosiersystemen muss die entnommene Flüssigkeitsmenge überwacht werden. Dies kann geschehen, indem in einem Pufferreservoir die gespeicherte Flüssigkeitsmenge unter Verwendung von Füllstandssensoren gemessen wird. Je nach Zusammensetzung der zu dosierenden Flüssigkeit sind die Anforderungen an die Langzeitstabilität und Medienresistenz der Sensoren sehr groß.

Mit dem speziell betrachteten Dosiersystem sollen aggressive Elektrolyte wechselnder und unbekannter Zusammensetzung im pH-Bereich von eins bis neun dosiert werden. Darüber hinaus kann das Dosiersystem aufgrund des Einsatzes nicht auf die zu dosierende Flüssigkeit kalibriert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Füllstandssensoren entwickelt, deren Kennlinie weitestgehend unabhängig von der Zusammensetzung der Elektrolyte ist.

Für die Energieversorgung des kompletten Dosiersystems stehen ferner lediglich niederenergetische Batterien mit hohem Innenwiderstand zur Verfügung. Dies erzwingt, dass die Elektronik die Sensoren einfach und energieoptimiert auslesen können muss. Um dies zu gewährleisten, müssen die Sensoren einen relativen Signalhub von mindestens zwei Größenordnungen besitzen. Die Fülle der möglichen Wirkprinzipien wird durch die Nebenbedingungen an den Signalhub und an die Medienresistenz stark eingeschränkt.

Die vielversprechendsten Wirkprinzipien sind Leitfähigkeitsänderungen oder kapazitive Änderungen, die einerseits mit Elektrodenstrecken und andererseits mit interdigitalen Kondensatoren oder Kondensatoren auf Elektrolytkondensatorbasis gemessen werden können.

Um die Leitfähigkeitssensoren unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Elektrolyte auszulegen, musste von der traditionellen, füllstandsanalogen Widerstandsmessung ausgedehnter Elektroden abgesehen werden. Der Leitfähigkeitssensor wurde aus einer Anordnung von Mikroelektroden aufgebaut, wobei jede Mikroelektrode nur zwischen den Benetzungszuständen „nass“ und „trocken“ unterscheidet. Die Ortsauflösung des Sensors ist damit diskret und von der Anzahl der verwendeten Mikroelektroden direkt abhängig.

Eine Leitfähigkeitsmessung mit einer Elektrodenstrecke ist immer mit einem Ladungsdurchtritt über ein elektrochemisches Interface und somit mit Stoffumsetzung verbunden. Um die Langzeitstabilität des Sensors dennoch garantieren zu können, wurden durch impedanzspektroskopische und zykelvoltametrische

Untersuchungen Betriebsbedingungen ermittelt, die eine Nettostoffumsetzung über lange Zeiten an Mikroelektroden und damit eine Modifikation der Elektrodenstrecke verhindern.

Die zur Füllstandsmessung eingesetzten Interdigitalkondensatoren müssen extrem planar aufgebaut sein, damit die Fingerstruktur nicht wie ein kapillares Kanalsystem wirkt. Dadurch trägt jedoch die Kapazität zwischen den Fingern nicht mehr zum Messsignal bei, und die zu detektierende Flüssigkeit wird nur noch in das wenig sensitive Streufeld des Interdigitalkondensators eingeführt. Die nähere Betrachtung solcher planarer Interdigitalkondensatoren zeigte, dass diese zwar prinzipiell für die Füllstandsmessung geeignet sind, der maximale relative Signalhub ist allerdings zu gering, um mit einer einfachen und energieoptimierten Elektronik ausgelesen werden zu können. Von einer Integration dieses Sensorprinzips in den endgültigen Sensor wurde daher abgesehen.

Bei den kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis wird die ortsfeste Platte eines Plattenkondensators durch eine passivierte Metallisierung aufgebaut. Die andere Platte wird hingegen durch den fortschreitenden Elektrolyten gebildet, so dass die effektive Fläche des Kondensators füllstandsabhängig ist. Das in den Kondensator eingeführte Dielektrikum besteht somit aus der Passivierung der ortsfesten Platte und nicht aus dem Elektrolyten. Obwohl die Eigenschaft „Leitfähigkeit“ des Elektrolyten benutzt wird, kann es beim kapazitiven Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis nicht zur Stoffumsetzung kommen, da über die komplett passivierte Platte nur Verschiebungsströme fließen können. Für hinreichend dünne Passivierungen werden relative Signalhübe von mehr als zwei Größenordnungen erreicht, so dass sich dieses Wirkprinzip für eine ortsanaloge Füllstandsmessung einfach zusammenhängender Flüssigkeiten eignet.

Zum endgültigen Füllstandssensor wurde eine lineare Elektrodenanordnung mit einem kapazitiven Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis kombiniert. Da die beiden Wirkprinzipien unterschiedlich auf blasenbehaftete Flüssigkeitssysteme ansprechen, bietet diese Kombination den Vorteil, aus dem Differenzsignal der beiden Sensoren auf diesen wichtigen Störfall schließen zu können.

Die eigentliche Regelgröße des Mikrodosiersystems ist das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen. Die Sensoren messen jedoch lediglich den Füllstand in diesem Pufferreservoir. Ist das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen nicht zum Füllstand proportional, so müssen die einzelnen Sensorprinzipien für das entsprechende Pufferreservoir kompensiert werden, damit die Sensoren eine lineare Kennlinie bzgl. des gespeicherten Volumens aufweisen. Diese Kompensation wurde für die Geometrie des Pufferreservoirs im spezifischen Mikrodosiersystem durchgeführt.

Die Langzeitstabilität des Füllstandssensors wurde mit Hilfe von Versuchen zur Medienresistenz quantitativ untersucht. Die einzelnen Versuche simulierten über einen kurzen Zeitraum die Belastungen, die bei einem Betrieb des Dosiersystems über zehn Jahre auftreten. Dabei zeigte sich, dass der Betrieb der Sensoren sowohl im chemischen als auch im elektrochemischen Gleichgewicht über zehn Jahre garantiert werden kann.



---

Bei der Entwicklung eines mikromechanischen Bauelements ist es nicht mehr ausreichend, nur die mikromechanische Struktur und die Prozesse zu deren Erzeugung zu entwickeln. Um kostenintensive „Hardware-in-the-Loop“-Optimierungen des Gesamtsystems zu vermeiden, muss neben der Entwicklung der mikromechanischen Struktur auch ein Verhaltensmodell für die Systemsimulation erzeugt werden. Aus diesem Grund wurden auf einem kommerziell erhältlichen Simulator parametrisierbare Modelle entwickelt, die das Verhalten der einzelnen Sensorprinzipien und die Geometrie des Pufferreservoirs auf verschiedenen Abstraktionsebenen abbilden. Die modulare Verschaltung der einzelnen Modelle führte zu einem „lumped model“ der kompletten Einheit aus Pufferreservoir und eingebautem Sensor, dessen Simulationsergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen standen, und das in der Bauteilbibliothek zum Evaluieren zukünftiger Einsatzgebiete des Sensors bereitsteht.



# Abstract

In this thesis a new sensor detecting fluidic levels of electrolytes in capillary microfluidic systems is presented. The sensor shown in figure 0.2 uses two different and independent working principles, that complement one another. On the one hand an array of microelectrodes is used to measure the change in conductance at discrete points during priming. On the other hand a capacitive sensor similar to an electrolytic capacitor measures the analog, continuous position of the meniscus. On account of the difference between and the transient behavior of the two signals, the sensor is also able to detect not simply connected surfaces like liquids afflicted with gaseous bubbles. Due to the special design there is no need to calibrate any of the two working principles for detecting diverse electrolytes and the relative signal level swing is greater than two orders of magnitude for each principle. This high relative signal level swing leads to an outstanding resolution, so that positions of menisci can be resolved with submicron accuracy and in suitable reservoirs the stored volume can be resolved in the subnanoliter range. The appearing capacitances and resistances can easily be evaluated, so that by giving up a part of the high resolution simple and energy optimized drive electronics can be used to read out the sensor. Furthermore it is shown that the sensor can withstand harsh environments (pH 1 to pH 9, particles up to  $10\mu\text{m}$ ) for at least ten years.

## 0.1 Introduction

In capillary dosage systems, as they are for example used for drug or lubricant delivery, the liquid is released as required. Due to capillary pressure, the environment, into which the liquid is to be released, determines how much liquid shall be released. The capillary dosage system is therefore responsible, that enough liquid is on demand available at the capillary dispenser and that no uncontrolled contamination of the environment occurs due to the dropping off of the liquid. This can be guaranteed with the assembly as shown in figure 0.1.

In the system the liquid to dose is led from a reservoir through a capillary line to a 2/2-port-valve. While priming the hydrostatic pressure in the reservoir can normally be disregarded, because the liquid is carried to the valve due to the much higher capillary forces. The valve again is connected to a capillary dispenser through a capillary line. In order to secure with an unknown dosage quantity that there is always enough liquid available at the dispenser, too

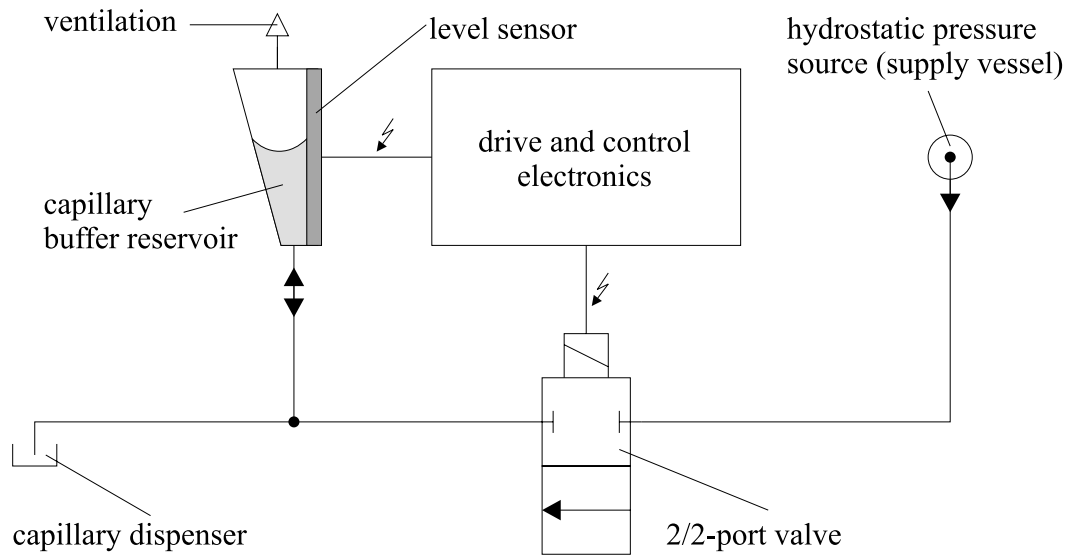


Figure 0.1: Capillary and electronically controlled system for dosing on demand.

much liquid must be transported through the capillary line in the average. The excessive amount of liquid must therefore temporarily be stored in a capillary buffer reservoir near the dispenser. The liquid level in the buffer reservoir rises thereby. The buffer reservoir is ventilated, so no excess pressure is produced. In order to prevent overflow, the level in the reservoir must be measured with a level sensor and periodically checked with an electronic control system. When a specific threshold is exceeded, the valve will be shut electronically and the flow of liquid from the reservoir is stopped. However, the dispensing of liquid at the capillary dispenser continues and the dispensed quantity is taken from the buffer reservoir. In consequence the level falls again in the buffer reservoir. When the liquid level has fallen below a lower threshold, the valve will again be opened electronically. This in consequence leads again to a continuous rise of the level in the buffer reservoir.

For the particular application level sensors for extremely miniaturized and autarkic dosing on demand systems have been developed, which are suitable for dosing of aggressive electrolytes, that are polluted with particles.

The pH-values of the electrolytes are between 1pH and 9pH and the size of the particles is smaller than  $10\mu\text{m}$ . The sensors serviceable life should be at least 10 years. The wide spectrum of electrolytes and the demand for the serviceable life build up high demands regarding the media resistance of the sensor.

Because of the specific use, the sensors cannot be calibrated for the respective electrolytes. The characteristic curves of the developed sensors must therefore show no or only a slight dependence of the compounds of the electrolytes. Furthermore, for the power supply only low energetic round cells, like they are used in wrist watches, with their high internal resistances are available due to

the extremely limited space.

These batteries have not only to supply the readout electronics of the sensor but also a step-up transducer, which produces approx. 150V from 3V battery voltage for driving the piezoelectric valve. The average current drawn from the batteries for the sensor electronics must not exceed approx.  $10\mu\text{A}$  to meet the target of the serviceable life of the batteries of at least one year. Only  $0.6\text{ cm}^3$  of space are available for the entire electronics of the dosage system, in which needs to fit a microprocessor, various discrete devices of the high voltage power supply and other components such as the printed circuit board. Therefore neither space nor energy are available for a sophisticated signal conversion of the measured and drive signals or for a drift compensation of the electronics.

Considering these extreme restrictions the sensor had to be developed,

- with a relative signal level swing of at least two orders of magnitude,
- which can be read out with extreme simple but still energy optimized electronics, which means handable capacity and conductance
- which are particle resistant
- which have an excellent media resistance
- whose characteristic curves are not dependent of the compounds of the electrolytes.

These requirements were met by two different principles which were integrated in the sensor layout as shown in figure 0.2.

One principle consist of an array of microelectrodes, who detect the change of conductivity when they are primed, the second principle is similar to an electrolyte capacitor, except that one ‘plate’ of the capacitor is formed by the moving electrolyte. Before the two principles will be described in detail, a short description of the layout shall be made: The external dimensions of the sensors are  $2 \times 10\text{ mm}^2$  and the sensor is installed in a wedge-shaped buffer reservoir, as shown in figure 0.3. This buffer reservoir is primed from the left-hand to right-hand side. The shape of the buffer volume is wedge-shaped, because the continuous increase of the capillary effective dimension leads to a continuous decrease of the capillary forces. As a result, the direction into which the buffer reservoir will be emptied is predetermined.

With the increasing level the amount of liquid stored in the buffer reservoir increases and the stored amount of liquid is no longer proportional to the level. The quantity, that really has to be controlled by the dosing system, is not the level but the volume of the liquid which is stored in the buffer reservoir,

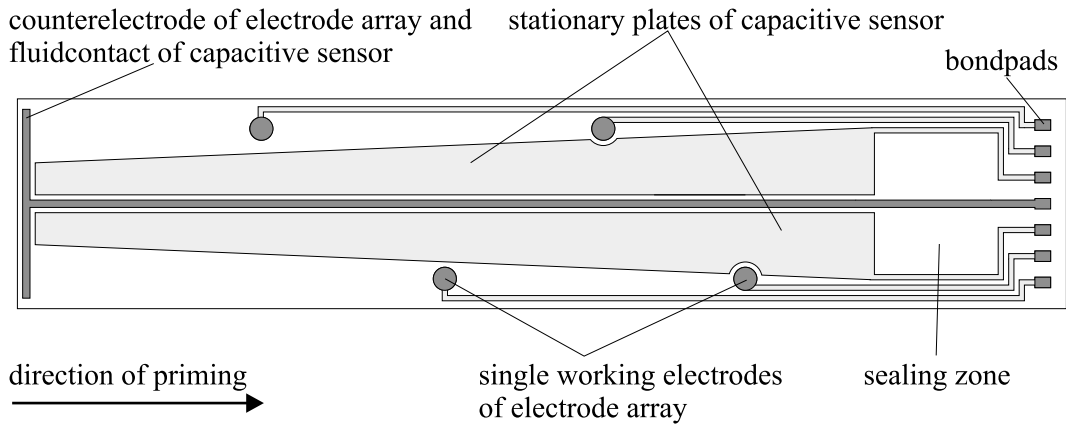


Figure 0.2: Layout of microfluidic level sensor, showing both working principles.

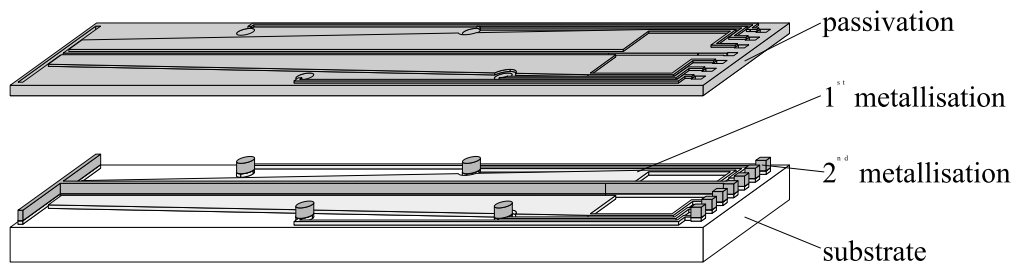
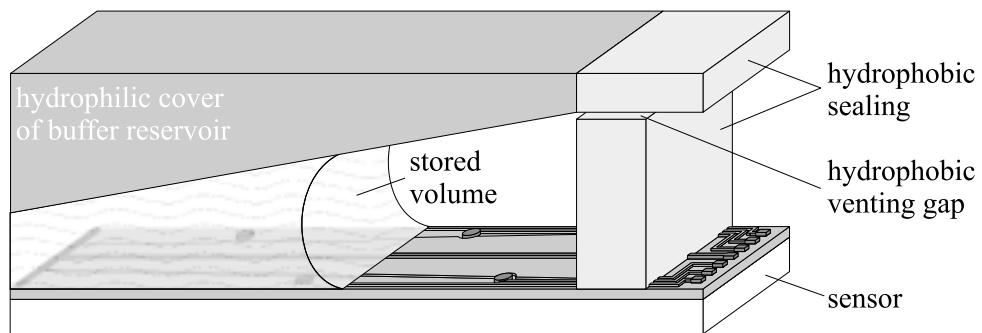


Figure 0.3: Upper figure: mounted sensor in capillary buffer reservoir. Lower figure: structural assembly. (schematically).

even though the sensor can only directly measure the level. Therefore it is necessary to adapt the layout of the sensors to the shape of the buffer reservoir, so that the measured signal of the level is proportional to the stored volume. The capacitive method on basis of an electrolyte capacitor is sensitive to the surface. Therefore a linear characteristic curve can be achieved if the increase of the capacitor surface secures that the change of the capacity per change of volume remains constant.

$$\frac{\Delta C(\Delta A)}{\Delta V} = \text{const.} \quad (0.1)$$

However, at the sensor principle in form of an electrode array the switching points  $x_i$  of the  $n$  electrodes have to be arranged on the sensor base in such a manner, that the stored volume is separated into isochoric zones.

$$V(x_i) - V(x_{i+1}) = \text{const. for } i \in \{1..(n-1)\} \quad (0.2)$$

For this reason, the distances between the working electrodes become smaller as the liquid level increases (as shown in figure 0.2). An open zone borders on the stationary capacitor plate of the capacitive sensor to seal the buffer reservoir opposite the bondpads. A hydrophobic partition with hydrophobic venting gap is attached in this area. Although the hydrophobic venting gap is open for air, liquid is effectively prevented from reaching the electronics and bondpads through capillary resistance.

Both sensor principles share a T-formed electrode. For the capacitive sensor, this electrode serves as fluidcontact for charging the fluidic plate. For the conductivity sensor, it serves as common counterelectrode for each of the working electrodes. Through the use of a common counterelectrode for electrode arrays which have many single electrodes, the wiring can be more or less cut in half.

The sensor is assembled as follows. Because parasitic capacities on insulating substrates are markedly reduced and the substrate must not be passed through in an additional process step, the substrate is made of a Pyrex-wafer. The first metallisation on the substrate, a Ti-Pt-Ti-Sandwich, is subsequently applied and structured using the Lift-Off-Process. Afterwards,  $\text{SiO}_2$  is sputtered on as the first layer of a two-layered passivation whereby the bonding effect of the titanium is restored through a short sputteretch. This first, 200nm thick passivation layer of silicium oxide, is then coated with a 200nm thick layer of PECVD-nitride for the purpose of improved chemical resistance. Then, both passivation layers are opened above the T-formed counterelectrode, the single electrodes and the bondpads so that this structures can be covered in an additional Pt-Lift- Off-Process with the second metallisation.

The individual sensor principles will be gone into in greater depth in the following.

## 0.2 Capacitive sensor similar to electrolytic capacitor

The capacitive sensor on an electrolytic capacitor base carries out an analog position measurement of the liquid level measuring the integral degree of wetness of the stationary electrode. This type of capacitive sensor can only measure the liquid level in a buffer reservoir when the liquid is fundamentally contiguous. If the shape of the stationary electrolyte is compensated to that of the buffer reservoir, the storage volume of even bubble bound systems can still be measured through the omission of the self-forming menisci forms however only with the criteria that the individual liquid islands are electrically contacted. Through the capillary guidance of the liquid in the buffer reservoir and the central T-formed shape of the liquid contacts, the contacting of the stored liquid volume is guaranteed not to be carried out selectively at specific positions of the sensor, but rather, evenly distributed across the entire sensor.

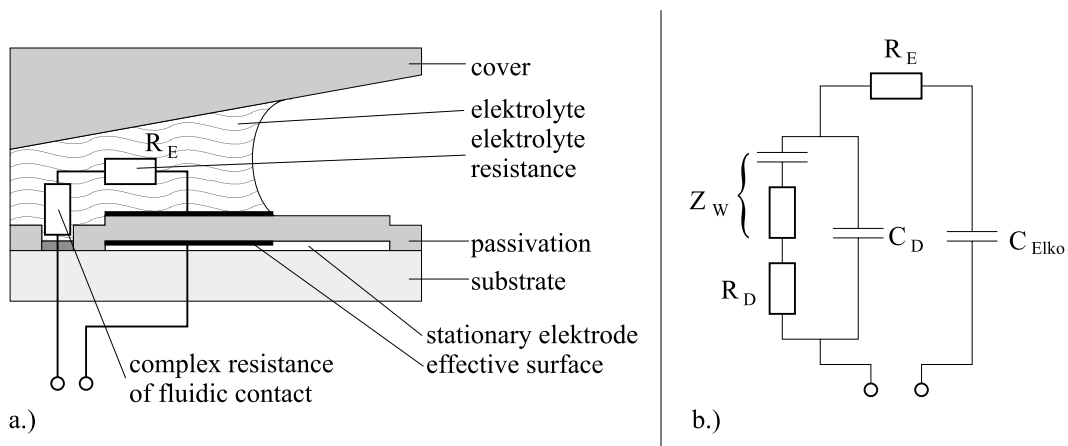


Figure 0.4: a.) Working principle of the capacitive sensor. b.) Equivalent circuit diagram.

The functional principle of the sensor is made apparent in figure 0.4. The electrolyte is contacted on the fluidcontact and forms a plate capacitor through the overlap of the stored liquid volume with the completely passivated stationary electrode. In this plate capacitor, the passivation is inserted as a dielectric. On account of the electrolyte array to the fluidic plate and the impedance of the electrochemical half-cell, an ohmic resistance is pre-connected to the capacitor. The electrolytic resistance is however, dependent on the liquid level and together with the capacitance forms a timing circuit. In order to make the frequency dependence of the sensor characteristic independent from the liquid level, the distances of the differential capacitor surfaces from the fluidcontact for every liquid level must be identical. This is for uncompensated, stationary electrode forms very easy, for compensated stationary electrode forms with their wedge shaped geometries however, only fulfilled partially. Because the



dependence is only slight, a constant read out frequency for every level can be found which is far enough under the maximum read out frequency of

$$f_{max} < \frac{1}{5R_E(x)C(x)} \quad (0.3)$$

for all  $R_E(x)$  and  $C(x)$  which are dependent on liquid level  $x$ , so that the capacity can be completely charged within one period. For the measured, good conductive electrolytes, this read out frequency was 200kHz.

The liquid level dependent capacitance of the sensor can be calculated with the thickness of the individual passivation layers  $d_{SiO_2}$  and  $d_{Si_3N_4}$ , the permittivity of the layers  $\varepsilon_{SiO_2}$  and  $\varepsilon_{Si_3N_4}$ , the liquid level dependent wetted surface  $A(x)$  and the parasitic dry capacitance  $C_{dry}$  fundamentally out of the formula from a capacitor, in which a layered dielectric is inserted.

$$C_{Elko}(x) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{Si_3N_4} \varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{Si_3N_4} d_{SiO_2} + \varepsilon_{SiO_2} d_{Si_3N_4}} A(x) + C_{dry} \quad (0.4)$$

In figure 0.5 a characteristic of an uncompensated sensor for a specific electrolyte is shown.

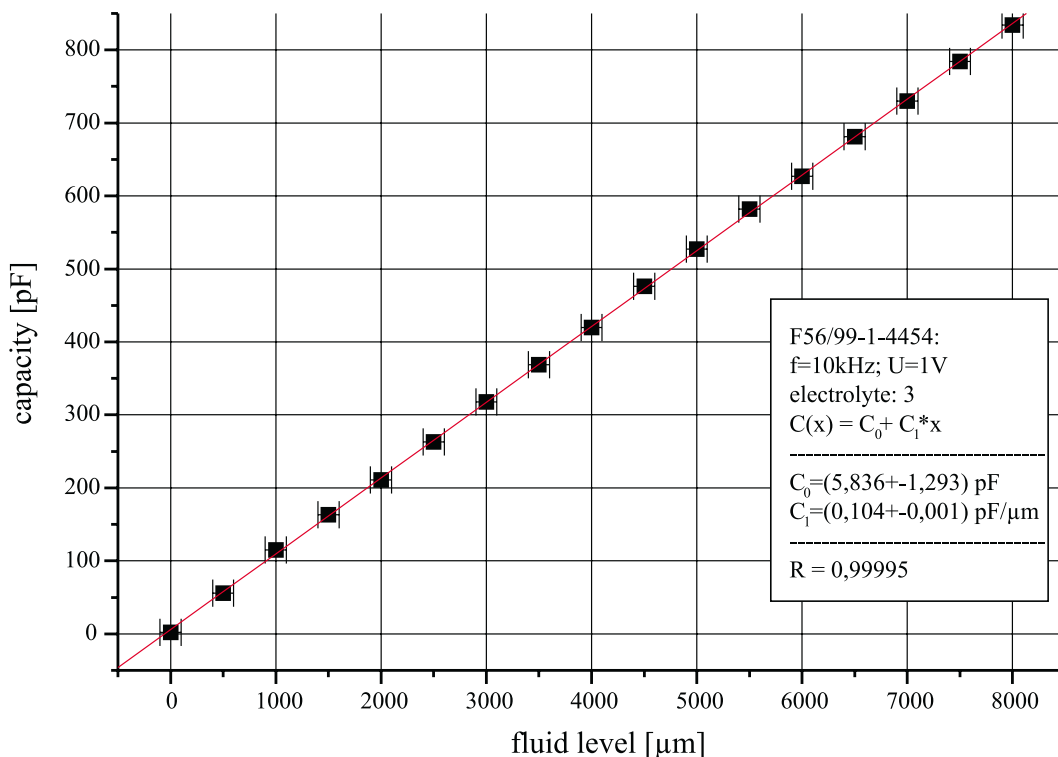


Figure 0.5: Characteristic curve of capacitive working principle.

The characteristic measured displays a very linear run. The measured absolute, surface relative sensitivity of the sensor is  $(94.0 \pm 0.7) \text{pF}/\text{mm}^2$ , the measured

dry capacities  $(1.9 \pm 0.2)\text{pF}$ , so that the relative signal level swing is calculated at  $(359 \pm 26)$ . All of the values agree with the theory within an  $1\sigma$ -interval.

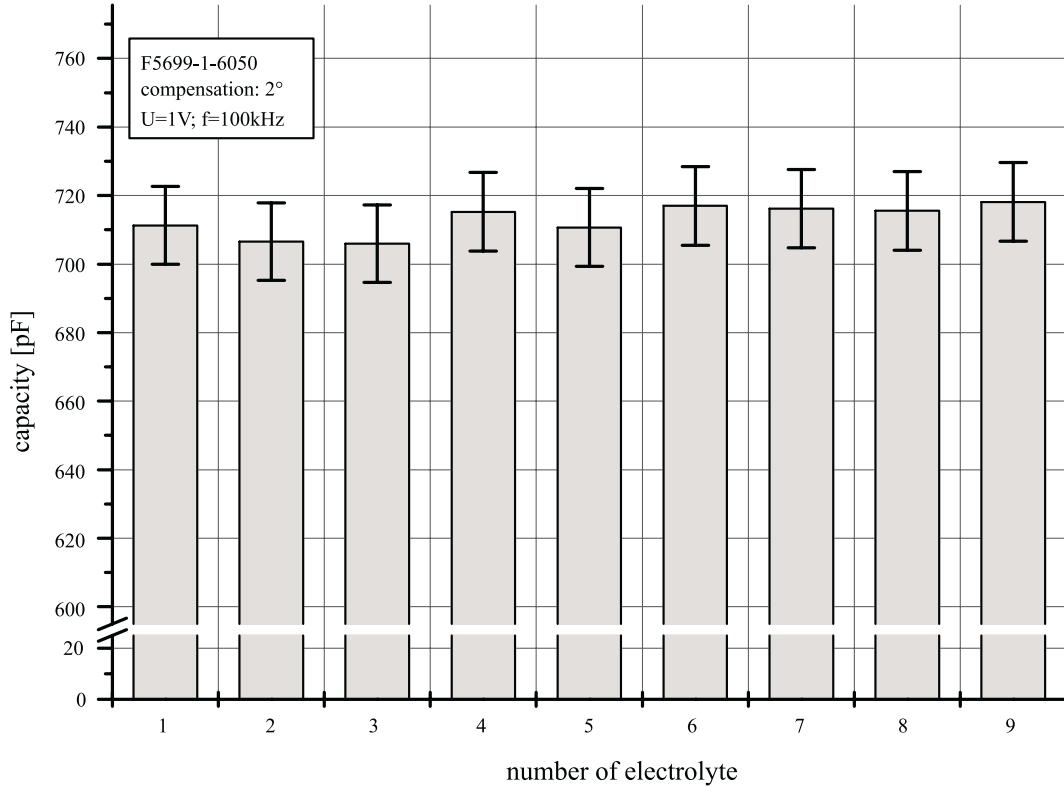


Figure 0.6: Maximum capacities for different electrolytes.

To obtain enough accuracy concerning the relative signal level swing and long-term stability, the thickness of the passivation for the capacitive sensor principle is so chosen, that the relative signal swing is approximately a factor four greater as the minimum required and the thickness of the individual passivation layers corresponds to at least six times the step height of the first metallisation.

The maximum wet capacities shown in figure 0.6 for the diverse electrolytes have a mean value of  $(712.9 \pm 4.6)\text{pF}$ . The differences in the values are only recognizable on account of the large break in the axes. The statistical error is a mere 0.65%, so that the maximum wet capacities can be considered identical in terms of measuring accuracy. In addition, the very minimal differences can easily be defined through the variable, effective surface of the individual electrolytes and through an uneven wetting of the track conductors in the sensor area, which is used to seal the buffer reservoir from electronics.

This high, relative signal level swing provides an outstanding resolution, enabling menisci positions to be resolved with submicron accuracy and the volume of the stored liquid to be resolved in the subnanoliter range. The capacitance and resistance that occur are so easy to evaluate, that energy optimized drive electronics can be used when necessary for the sensor read out.

## 0.3 Conductance measurement in electrode arrays

Especially in the use of microelectrodes, changes in the degree of wetness of an individual electrode surface which occur by progressing liquid levels can be seen as discrete. On account of the small area, the electrodes are either completely surrounded by the liquid or are dry. By the limitation of these two wetting conditions to a discrete evaluation for every electrode pair, it's possible to detect the first, clear and within broad boundaries of the liquid composition, independent resistance jump from more or less unlimited to a few  $k\Omega$  (according to electrode size and conductivity of the electrolyte). Because the liquid level can only be measured at the switching points of the electrodes, the conductivity sensors measure the liquid level in the form of electrode arrangements in the sensor at distinct positions as compared to capacitive sensors which are on a electrolyte capacitor basis. In general a linear electrode arrangement with  $n$  electrodes subdivides the available area of measurement in  $n+1$  sections and by simple compositions of liquids which are be capillary-fed from one side of the buffer reservoir  $n+1$  values can be measured. The high signal level swing of the individual electrode pairs is achieved therefore with little position resolution. An increase in the position resolution is however, possible when the number of electrodes is increased. The circuital and wiring erogation linearly rises along with the electrode count, raising half of the electrode pairs to a collector. This, even with the use of multiplexors and interconnecting.

The measurement of the conductivity with an electrode array is an electrochemical procedure in which a transport of charges is carried out via an electrochemical interface. This involves the conversion from an electronic conduction in the metallic phase to an ionic conduction of the current in the electrolytic phase. This electrochemical reaction via an electrochemical interface is always connected with a chemical substance conversion of the electrodes, which is problematic for the long term stability of the sensor. Due to the electrical work supplied from the outside the electrochemical reaction could be forced into Redox procedures which would normally not take place voluntarily [3], so that electrodes out of precious metal can be dissolved or coated.

Since the composition of the electrode is not known, the electrochemical procedure must have the goal of finding the universal operating conditions for the conductivity sensor which are independent of the ionic compositions of every conceivable dosing solution as well as prevention of the effective synthesis of separated layers or the effective conversion of electrode materials.

With this thought in mind, the long term stability of the electrodes can be — in spite of the problem of an unknown and a a priori not to be prevented substance conversion — guaranteed only when reversible and short term substance conversion are permitted. The principle is founded on the idea of letting the chemical back reaction continue until all products of the forward reaction are converted back to the precipitate. The products must be protected from further transformation through after-chemical reactions (EC-mechanism [4, 5])

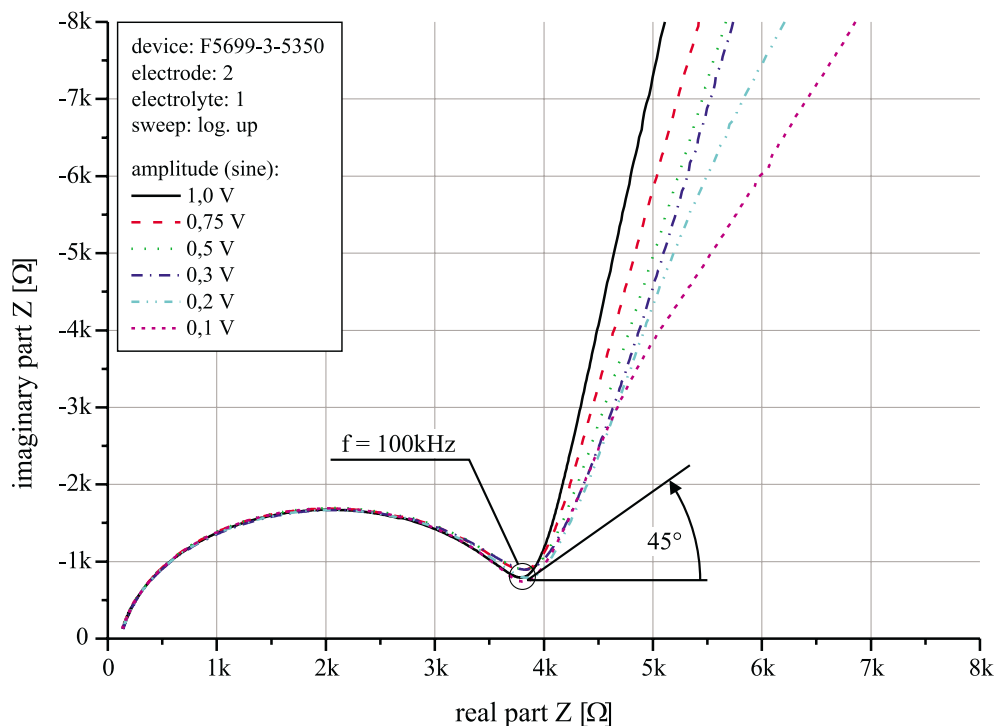


Figure 0.7: Nyquist-diagram of a single electrode in the electrode array.

or from migration through diffusion in the solution's interior, and in addition, no longer be available for a backreaction.

Since the electrodes tunnel [4, 6] through the interface, no time is required for the actual electron defection and the ions on the interface can oscillate between their oxidized and reduced form with a very high frequency. The frequency of the control signal can thus be so selected that the converted ions in the inner Helmholtz layer view remain on account of the adhesive binding, their large mass and the associated inertia.

The minimum of how high the frequency must be so that no after-reactions can occur, can be answered with the impedance spectroscopy. Typically, impedance spectroscopic examinations are carried out near equilibrium with amplitude of a few mV. This method of characterizing the electrode array is however not usable in the extreme conditions characteristic of the microdosage system because the sensor can not be operated in later employment with a voltage in the millivolt range. The energy budget and minimum space available do not permit the conversion of the battery voltage into a bipolar alternating voltage with smaller, drift compensated amplitude and connecting evaluation in the millivolt range. This means that a bipolar signal in the voltage range can't be applied to the electrode array. The electrode arrays are therefore driven far away from their equilibrium.

In order to find the minimum frequency for this situation distant the equilibrium, the impedance spectroscopic examinations are also carried out with

these high voltages. The measuring is performed with the spectral analyzer 'Impedance- / Gain-Phase-Analyzer HP 4194A' for the various liquids to be dosed in the range of 1kHz to 40MHz.

The results of this impedance spectroscopic examination are presented in figure 0.7. The single electrodes had a diameter of  $220\mu\text{m}$  and the smallest distance between the middle of the single electrode and the counter electrode was  $715\mu\text{m}$ . The surface area of the T-formed counter electrode was  $70 \times 9900\mu\text{m}^2$  whereby this couldn't be described as effective surface.

All of the Nyquist-diagrams of the electrodes that were examined were similar and as seen in the figure; the electrode arrays, under high voltage, passed into the kinetic limited range from the diffusion limited range first at frequencies of approx.  $(100 \pm 20)\text{kHz}$ .

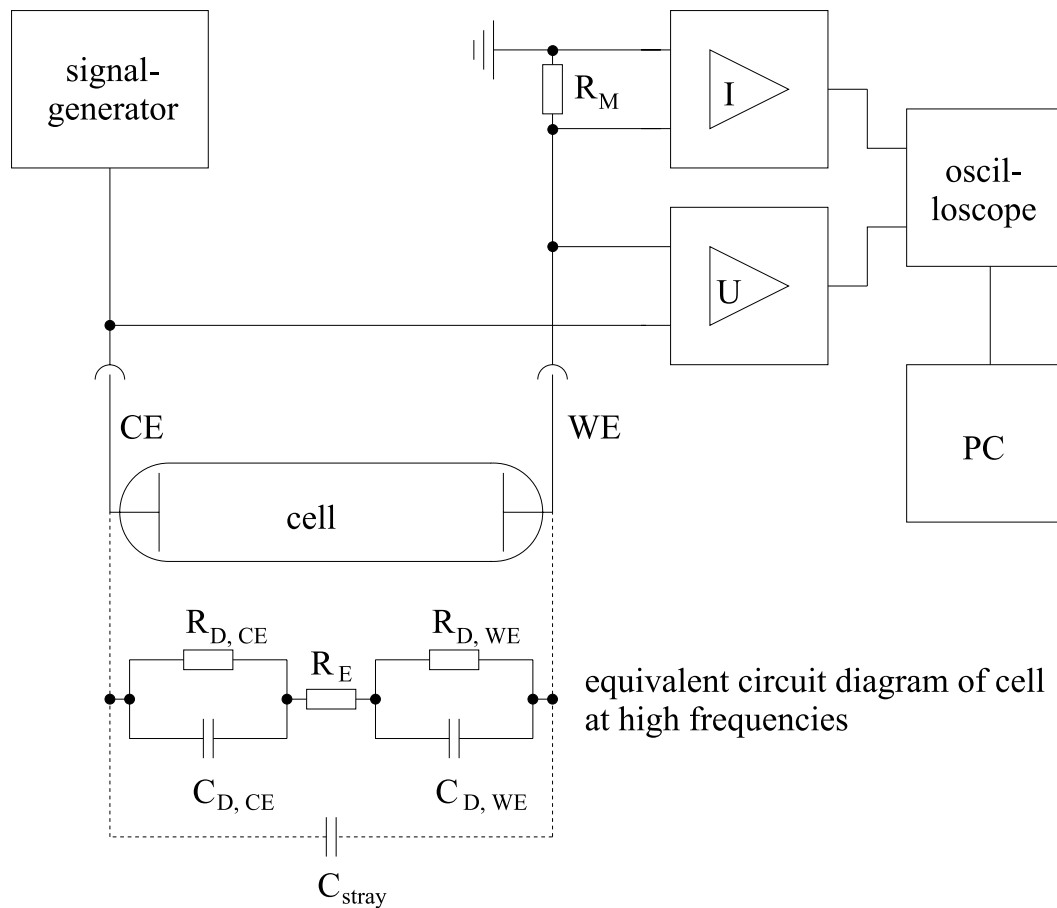


Figure 0.8: Two electrode configuration for measuring the effective resistance at high frequencies.

The evaluation of the conductivity sensor in the independent microdosage system must function uncomplicated and energy optimized. An impedance spectroscopic evaluation is much too complicated. The simplest opportunity for evaluation is the operation of a double electrode order (figure 0.8) which, together with a standard resistance, forms a voltage divider.

From the measurement of voltage and current, the effective total resistance of the arrangement (order) between current and voltage can be calculated while neglecting the phase relationship. The results for the different electrodes are based on a bipolar rectangular frequency of 200kHz in figure 0.9.

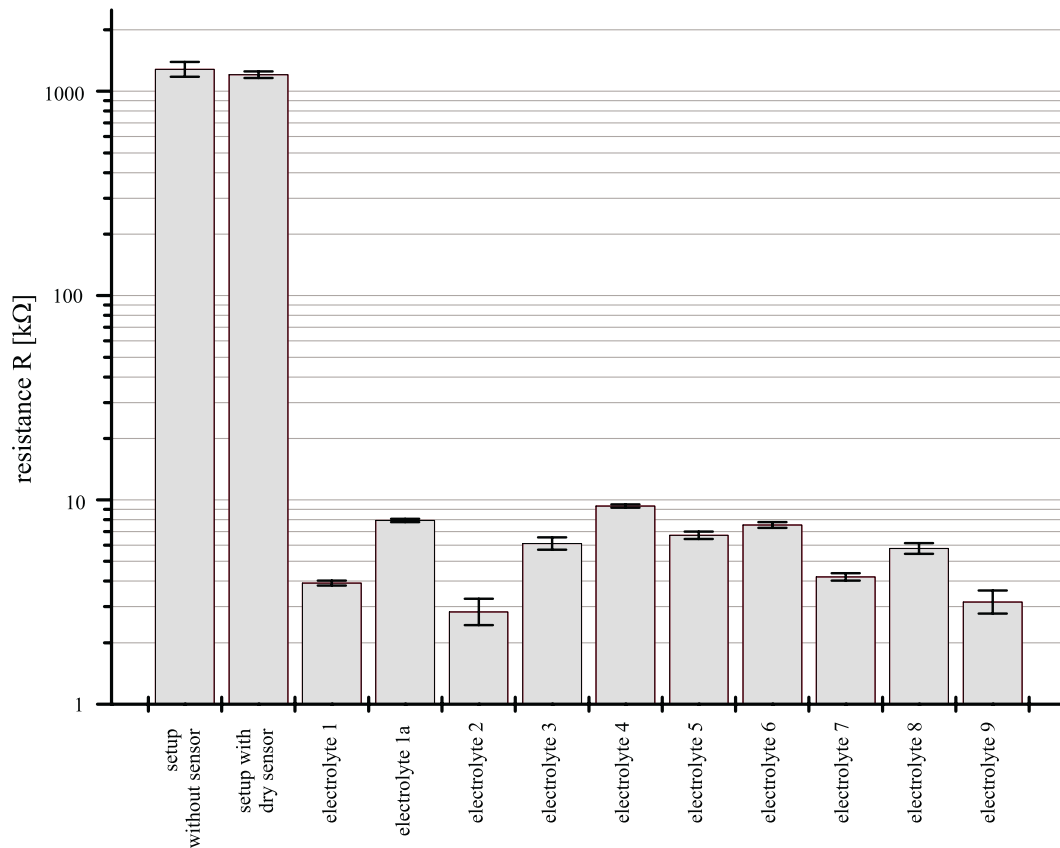


Figure 0.9: Effective resistance at frequencies of 200kHz for several electrolytes.

The effective total resistance of the wetted electrode array is in the circuit of the measured electrolyte even for the worse conducting electrolytes under 10kΩ. The distance from the dry resistance of over 1200kΩ is thus greater than two magnitudes. Under closer examination, one can recognize that the effective total resistance of the measurement setup without built-in sensor and with it's approx. 1280kΩ only slightly greater is than the measured total resistance of a dry installed sensor. The dry resistance of the sensor can therefore be estimated in many MΩ and an additional increase in the relative signal level swing can be effectively reached through a reduction in the parasitic capacities of the evaluation circuit.

## 0.4 Long-term stability

In examining the long-term stability of the sensors being used relative to the aggressive liquids, there are two cases to be differentiated.

1. the sensor is stored in the liquid without current.
2. the sensor is electrically powered in the liquid.

Due to the high frequency control of 200kHz, the electrode array delivers, even by a serial evaluation of its four electrodes and use of a two-out-of-three-decision, 16000 measured values per second. This scanning rate is much too high for the expanding meniscus in the buffer reservoir therefore meaningful to operate the sensor pulsed. The individual measurement operations for the linear electrode array lasts  $60\mu\text{s}$  so that by a scanning rate of 10 measurements per second the sensor must only be operated at  $600\mu\text{s}$  per second. The media resistance in a currentless state is therefore of great importance. To test the media resistance in a currentless state, new and thermally aged sensors were stored in the aggressive acids and bases (electrolytes) by high temperatures. Afterward, the tightness of the passivation was measured and the electrodes were examined for any traces of etching. In addition, the dosing solution was checked to see if it had been chemically modified by the sensor and if the sensor was frost and UV resistant. All of the tests for both of the sensor principles were negative.

The media resistance of the sensors with current flow was examined by driving both of the sensor principles with a 200kHz signal of 1V amplitude for over 14 hours without interruption. During this time both sensor principles were read out over three billion times which corresponds to the stress experienced in 10 years of constant operation. The examination of the electrode surfaces and the passivation for traces of etching were conducted with the aid of a scanning electron microscope as well as x-ray microanalysis. These examinations were also negative proving the stability of the sensor to be certain for a period of ten years.

## 0.5 System simulation with lumped models

With the development of a micromechanical device it is no longer sufficient to develop only the micromechanical structure and the technical processes to its production. In order to avoid cost-intensive ‘hardware-in-the-loop’ optimizations of the total system, also a behavioral model for the simulation of the whole microfluidic system must be produced apart from the development of the micromechanical structure. For this reason parameterizable models were developed on a commercially available simulator, which model the behavior of the individual sensor principles and the geometry of the buffer reservoir at different abstraction levels. The modular interconnecting of the individual modules led to a ‘lumped model’ of the complete unit consisting of the buffer reservoir with the inserted sensor principles. The simulation results have been in excellent agreement with the measurements and the simulated modules are now available in a component library for optimizing the microfluidic dosing system and for evaluating future fields of application of the sensor.





# Kapitel 1

## Einleitung

Mit der Besetzung neuer und dem Ausbau bereits bestehender Aufgabenfelder hat in den letzten Jahren die Mikrofluidik kontinuierlich an Bedeutung zugenommen. Neben anderem hat sich dabei die hochgenaue Dosierung kleinster Flüssigkeitsmengen als Hauptaufgabengebiet der Mikrofluidik herauskristallisiert. Die zur Dosierung verwendeten mikrofluidischen Systeme können in zwei große Gruppen unterteilt werden. In der ersten Gruppe werden die zu dosierenden Flüssigkeitsmengen im Freistrahlführung, wobei die Abgabe tropfenweise und gepulst erfolgt. Diese Art der Dosierung wird insbesondere in Tintenstrahldruckern, beim Pipettieren im Labor und in der Biotechnologie zur Erzeugung von Biochips verwendet. In der anderen Gruppe werden die Flüssigkeitsmengen hingegen kapillar geführt und bei Bedarf an die Umwelt abgegeben. Die Abgabe kann dabei sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

Die Aufgabe von Systemen mit kontinuierlicher Abgabe ist es, unabhängig von Störgrößen einen sehr geringen und in der Regel konstanten Fluss von Flüssigkeit an die Umwelt abzugeben. Systeme mit diskontinuierlicher Abgabe sorgen demgegenüber dafür, dass trotz wechselnder Entnahme von der Abgabestelle und getaktetem Betrieb die Versorgung der Abgabestelle mit Flüssigkeit bis zu einem systemspezifischen Maximalabfluss gewährleistet bleibt. Solche Systeme kommen insbesondere in der Medizintechnik zur Medikamentendosierung (drug delivery) zum Einsatz. Neben der Medizintechnik existieren jedoch noch weitergehende Einsatzgebiete wie z. B. die Schmiermitteldosierung.

### 1.1 Anforderungen an den Sensor

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Füllstandssensor für ein spezielles, kapillares Mikrodosiersystem entwickelt, wie es in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt ist. Ziel dieses Dosiersystems ist es, die Speicherung von Flüssigkeit in einem Pufferreservoir so zu regeln, dass einerseits an der Abgabestelle unabhängig von der Entnahmemenge Flüssigkeit zur Abgabe bereit steht und andererseits keine Flüssigkeit unkontrolliert abtropft und die Umgebung kontaminiert.

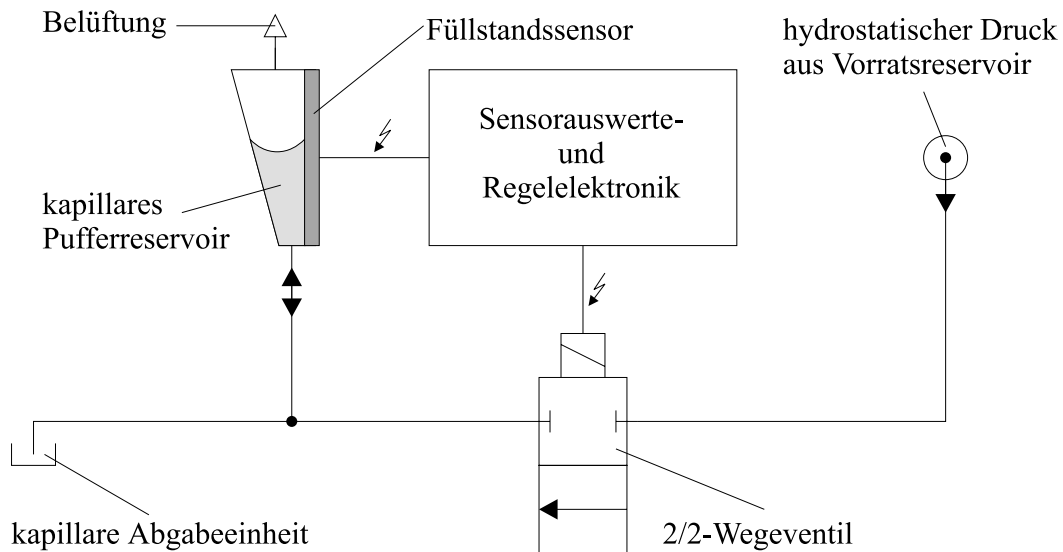


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des kapillaren Mikrodosiersystems.

Die Funktionsweise dieses Mikrodosiersystems ist wie folgt. Von einem großen Vorratsreservoir führt eine kapillare Leitung zu einem Ventil. Das Vorratsreservoir ist belüftet, so dass vom Ventil nur ein geringer, hydrostatischer Druckunterschied aufgefangen werden muss. Das Ventil ist wiederum über eine kapillare Leitung mit einer ebenfalls kapillaren Abgabestelle verbunden. Unmittelbar vor der Abgabestelle verzweigt sich die kapillare Leitung und mündet in einem kleinen Puffer- oder Dosierreservoir. Die kapillaren Leitungen an der Abzweigstelle sind dabei so dimensioniert, dass der kapillare Unterdruck im Leitungsabschnitt zur Abgabestelle größer ist als der kapillare Unterdruck zum Pufferreservoir. Dadurch ist gewährleistet, dass beim Befüllen des Systems die Leitungen zur Abgabestelle bevorzugt vor denen zum Pufferreservoir gefüllt werden. Da das Pufferreservoir keilförmig aufgebaut ist, nimmt der kapillare Unterdruck mit zunehmendem Füllstand im Reservoir ab. Eine eindeutige Befüllungs- und Entleerungsrichtung wird somit alleine durch die gezielte Dimensionierung der kapillaren Verhältnisse erreicht. Ein Füllstandssensor misst in diesem Pufferreservoir den Flüssigkeitspegel.

Die Regelaufgabe des Mikrodosiersystems besteht nun darin, diesen Flüssigkeitspegel in gewissen Toleranzbereichen zu halten. Dies kann mit Hilfe einer kontinuierlichen Regelung oder eines Zweipunktreglers erreicht werden. Unterschreitet beim Zweipunktregler der Flüssigkeitspegel eine untere Schranke, so veranlasst die Elektronik eine (komplette) Öffnung des Ventils und Volumen strömt aus dem Vorratsreservoir in das vordere Teilsystem nach. Da die Flüssigkeit im gesamten, vorderen Teil kapillar geführt ist, befüllt sich ausschließlich das Pufferreservoir, ohne dass es zu einem Abtropfen an der Abgabestelle kommt. Das System fängt erst dann an abzutropfen, wenn der Meniskus an der Abgabestelle den hydrostatischen Druck im Pufferreservoir und in den Zuleitungen zum Pufferreservoir nicht mehr aufnehmen kann. Er-

reicht der Pegel die obere Schranke, so wird das Ventil von der Elektronik komplett geschlossen. Die vom System anschließend an die Umwelt abgegebene Flüssigkeitsmenge wird dem Pufferreservoir entnommen.

Alternativ ist auch eine kontinuierliche Regelung denkbar. Die Elektronik versucht hierbei, durch eine Verminderung oder Erhöhung des Öffnungsgrades des Ventils den Flüssigkeitspegel im Pufferreservoir auf einem gewissen Niveau zu halten. Bei beiden betrachteten Regelkreisen ist der Sensor im Nebenstrom angeordnet.

Um eine möglichst geringe Störanfälligkeit der Regelkreise zu erhalten, muss das unregelte Totvolumen zwischen der kapillaren Verzweigung und der Abgabestelle sowie das Volumen in den Zuleitungen zum Pufferreservoir möglichst klein gehalten werden. Diese Forderung ist nur zu erfüllen, wenn der Sensor möglichst weit vorne im System, also unmittelbar an der Abgabestelle eingebaut wird. Dies limitiert die Baugröße des Sensors erheblich.

Aufgrund des angestrebten Verwendungszwecks muss das Mikrodosiersystem extrem miniaturisiert, portabel und autark sein. Das zur Verfügung stehende Raumangebot für die gesamte Elektronik des Dosiersystems ist äußerst stark beschränkt und beträgt etwa  $0.6\text{cm}^3$ . In diesem Volumen, das kleiner als ein Viertel eines Würfelzuckers ist, muss ein Mikrokontroller zur Steuerung des Systems, die Sensorelektronik, einige diskrete Bauelemente für das Hochspannungsnetzteil (Step-Up-Wandler), das die 3V Ausgangsspannung der Batterie in 150V zu Ansteuerung des piezoelektrischen Ventils wandelt, einige diskrete optische Bauelemente zum Einschalten des Systems und zur Kommunikation mit dem Benutzer sowie die Platine untergebracht werden. Eine Integration dieser Bauelemente ist nur noch durch den Einsatz der Chip-On-Board-Technologie unter Verwendung eines ASICs möglich, der als zweiter Chip neben dem Mikrokontroller die Ansteuer- und Auswerteelektronik des Sensors und der übrigen Funktionselemente enthält. Darüber hinaus beschränkt die extreme Miniaturisierung den zur Verfügung stehenden Raum dermaßen, dass nur noch niederenergetische Knopfzellen, wie sie in der Uhrentechnik eingesetzt werden, als Energielieferant zur Verfügung stehen. Diese Batterien, im Folgenden Uhrenbatterien genannt, haben jedoch einen relativ hohen Innenwiderstand. Sie sind darauf optimiert, über längere Zeiten eine konstante Spannung bei Strömen im Submilliamperbereich zu liefern. Die Auswerte- und Ansteuerungselektronik des Sensors darf aus diesem Grund im Mittel lediglich einen Strom von  $10 - 20\mu\text{A}$  aus den Batterien entnehmen. Für eine aufwendige Signalwandlung zur Spannungsversorgung des Sensors sowie zur Auswertung des Sensorsignals ist selbst bei Verwendung eines ASICs weder genügend Raum noch genügend Energie vorhanden. Diese Limitierung des Raumangebotes und des Energieangebotes bedeutet für die Sensorauswahl, dass ein Detektionsprinzip eingesetzt werden muss, das ohne hohen Energieeinsatz über den Befüllungsbereich einen Signalhub von mindestens zwei Größenordnungen liefert. Nur so kann die Auswerteelektronik des Sensors — z. B. durch Verzicht auf eine Driftkompensation — entsprechend einfach, d. h. platzsparend und energiearm ausgelegt und aufgebaut werden.

Mit dem Mikrodosiersystem sollen darüber hinaus wässrige Elektrolyte unterschiedlicher Zusammensetzung dosiert werden. Die Zusammensetzung der zu dosierenden Medien variiert dabei von Anwendungsfall zu Anwendungsfall und innerhalb eines Anwendungsfalls von Hersteller zu Hersteller. Eine Kalibrierung des Sensors auf die unterschiedliche Zusammensetzung ist aufgrund des Einsatzfeldes nicht möglich. Die Kennlinien des Sensors dürfen daher keine oder nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu dosierenden Mediums zeigen. Die zu dosierenden Medien sind tief sauer bis deutlich alkalisch und daher sehr aggressiv. Ihr pH-Wert liegt je nach Anwendungsfall zwischen pH 1 und pH 9. Bei einer für das Mikrodosiersystem geplanten Einsatzzeit von mindestens 10 Jahren wird die Materialauswahl zum Aufbau des Sensors deutlich eingeschränkt, da selbst Gold und Edelstahl eine geringe, aber über 10 Jahre hinweg nicht zu vernachlässigende Ätzrate zeigen. Für eine hohe Langlebigkeit darf der Sensor daher nur aus Materialien mit einer ausgezeichneten Medienresistenz aufgebaut werden.

Die chemische Beeinflussung betrifft aber nicht nur die Langlebigkeit des Sensors. Durch das angewendete Detektionsverfahren darf auch das zu dosierende Medium nicht modifiziert werden. Insbesondere bei elektrochemischen Sensoren muss daher eine Stoffumsetzung vermieden werden, um nicht die Wirksamkeit der zu dosierenden Medien zu vermindern.

Ferner muss der Sensor partikel-tollerant sein, da in den zu dosierenden Medien Partikel bis  $10\mu\text{m}$  Größe suspendiert sein können. Die Zuverlässigkeit der Detektion des Füllstandes im Pufferreservoir darf weder durch Ablagerungen noch durch eine Temperaturabhängigkeit in Frage gestellt sein. Das Mikrodosiersystem muss Lagertemperaturen zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  und Betriebstemperaturen zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  aushalten. Da ein Einfrieren der wässrigen Lösung trotz Additive bei den Lagertemperaturen nicht ausgeschlossen werden kann, muss der Sensor darüber hinaus auch frostsicher sein.

## 1.2 Mögliche Sensorprinzipien

Um die im vorherigen Abschnitt aufgestellten Kriterien abzudecken, wurden unterschiedliche, physikalische Wirkprinzipien auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Eine Übersicht über die möglichen Sensorprinzipien ist in Abbildung 1.2 dargestellt, in der die aussichtsreichsten technischen Realisierungen hell unterlegt sind. Auf die einzelnen Sensorprinzipien und ihre Bewertung wird im Folgenden eingegangen. In die Übersicht wurden jedoch nur physikalische Wirkprinzipien aufgenommen, die sich (besonders) für eine Füllstandsdetektion eignen. Aus diesem Grund finden sich in der Aufstellung z. B. auch keine induktiven Verfahren wieder, da die Unterschiede in den Permeabilitäten  $\mu_r$  der zu dosierenden, wässrigen Lösungen gegenüber Luft im Wesentlichen vernachlässigbar sind. Andererseits kann auch das magnetische Signal fließender Ionen nicht ausgewertet werden, da die Strömungsgeschwindigkeiten gering sind. Darüber hinaus wäre mit einem solchen Verfahren aufgrund der Bewegung auch maximal die Änderung des Füllstandes, aber nicht der statische

Pegel messbar.

Da reines Wasser bei nicht zu hohen Frequenzen eine Permittivität von  $\varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} = 81$  hat, bietet das physikalische Wirkprinzip der Kapazitätsänderung zwar einige interessante Möglichkeiten, einen quasistatischen Füllstand zu detektieren. Von dem betrachteten Dosiersystem werden jedoch wässrige Lösungen mit einem hohen Ionengehalt an die Umwelt abgegeben. Diese wässrigen Elektrolyte sind gute elektrische Leiter, die von elektrischen Feldern nicht durchdrungen werden können. Die Permittivitätsänderung in Feld eines Kondensators ist im vorliegenden Fall somit nicht anwendbar. Darüber hinaus bedürfen dadurch alle kapazitiven Verfahren einer langzeitstabilen, dichten Passivierung ihrer Elektrodenflächen.

Die einfachste und naheliegendste kapazitive Messmöglichkeit ist dennoch ein Plattenkondensator, in dessen elektrisches Feld entweder ein isolierendes Fluid als Dielektrikum hoher Permittivität oder ein leitfähiges Fluid zum Kurzschluss der Feldlinien eingeführt wird. Plattenkondensatoren sind jedoch mikromechanisch nur mit größerem Aufwand zu fertigen. Abbildung 1.3 zeigt zwei mögliche mikromechanische Lösungen. Die im Teil a.) der Abbildung dargestellte Struktur kann durch Trockenätzen hergestellt werden. Die Elektroden des Plattenkondensators können aus Metallisierungen auf dem Boden und auf dem Deckel angebracht werden, nachdem auf diesen z. B. Siliziumoxid  $\text{SiO}_2$  zur Isolation abgeschieden worden ist. Anschließend werden die Elektroden wieder mit Siliziumoxid passiviert und die Deckel und Grundkörper aufeinander gebondet. Durch Verwendung eines Trockenätzprozesses kann sich zwar die Struktur öffnen, aufgrund der geringen Strukturhöhe hat dies aber so gut wie keinen Einfluss auf die Kapillarität der Struktur. Der kapillare Unterdruck wird fast ausschließlich durch die kleinste Strukturabmessung des Kanals bestimmt. Aus diesem Grund kann daher genauso gut ein V-Graben nasschemisch mit KOH strukturiert werden, wie er im Teilbild b.) der Abbildung 1.3 dargestellt ist. Die Elektroden des Kondensators können hier wieder auf dem Boden des V-Grabens im Grundkörper und auf dem Deckel angeordnet werden.

Aufgrund des relativ großen Abstandes zwischen den Platten sind die erzielbaren Kapazitäten für isolierende Fluide gering. Der Signalhub ist lediglich von der Schichtenfolge der Dielektrika zwischen den Platten abhängig. Das geschichtete Dielektrikum besteht aus der Passivierung der Elektroden und aus dem eigentlich zu messenden Fluid. Da es sich um eine Serienschaltung von drei Kondensatoren handelt, ist die Gesamtkapazität dieser Anordnung kleiner als die kleinste Kapazität innerhalb der Anordnung. Mit der Dicke der Passivierung  $d_p$ , der relativen Permittivität der Passivierung  $\varepsilon_{r,p}$ , der Dicke der Fluidschicht  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  und der relativen Permittivität von z. B. reinem Wassers  $\varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}}$  berechnet sich die effektive, relative Permittivität des Gesamtaufbaus zu:

$$\varepsilon_r^{eff} = \frac{\varepsilon_{r,p} \varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} (2d_p + d_{\text{H}_2\text{O}})}{2\varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} d_p + \varepsilon_{r,p} d_{\text{H}_2\text{O}}} < \varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{r,p} < \varepsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} \quad (1.1)$$

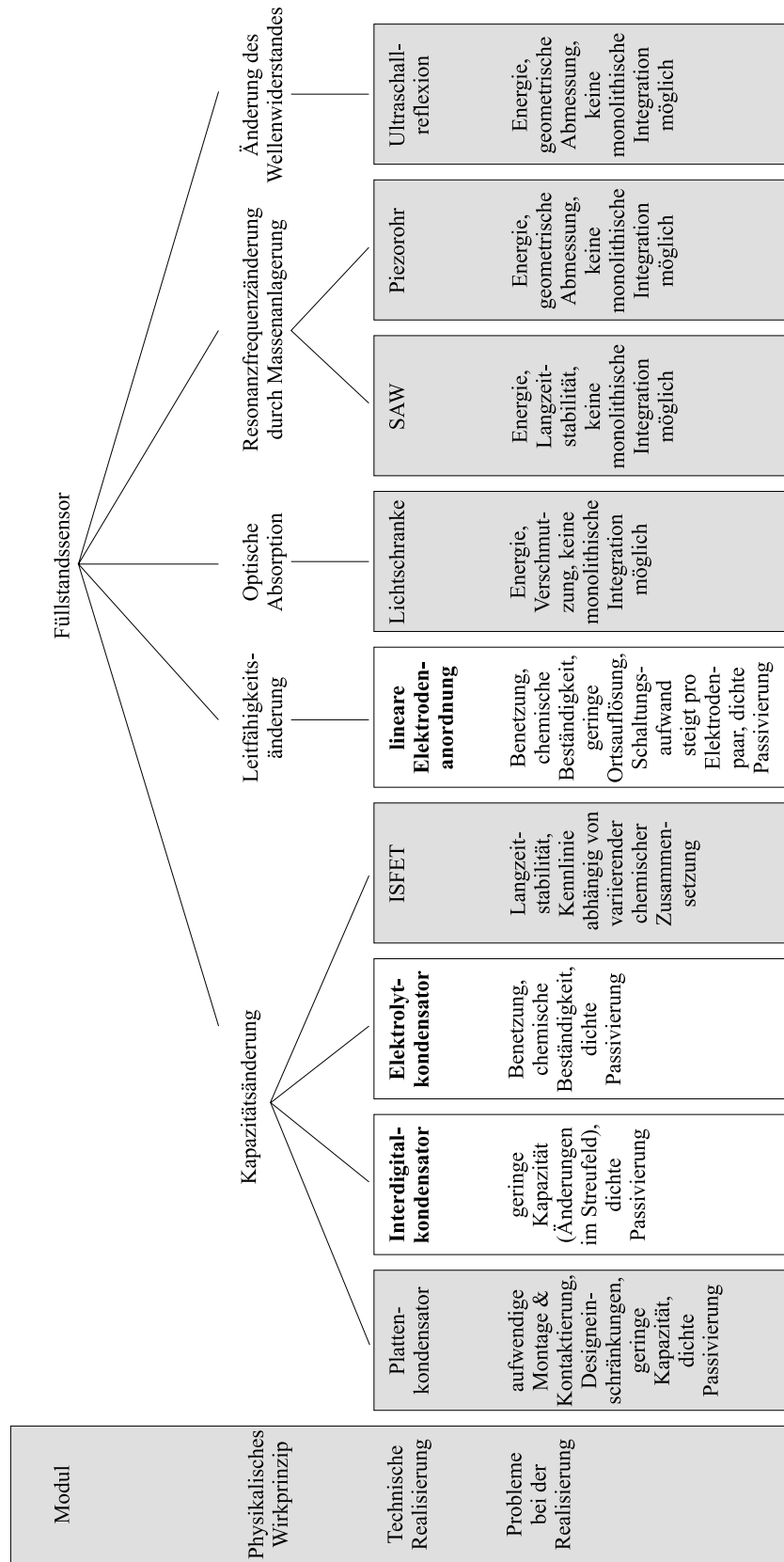


Abbildung 1.2: Übersicht über die möglichen Sensorprinzipien. Die aussichtsreichsten Verfahren sind hell unterlegt.

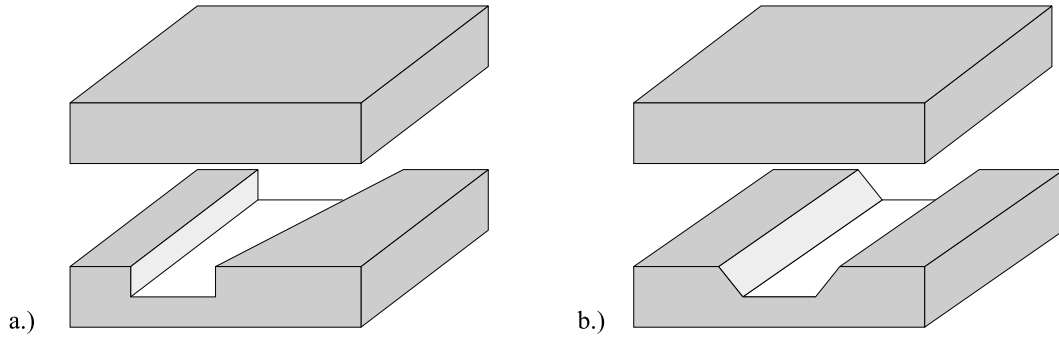


Abbildung 1.3: Möglicher mikromechanischer Aufbau eines Plattenkondensators. Die Herstellung erfolgt bei a.) mittels Trockenätzen und bei b.) mittels KOH-Ätzen.

Ein Signalhub von mindestens zwei Größenordnungen kann mit einem Plattenkondensator daher für reines Wasser prinzipiell nicht erreicht werden.

Für leitfähige Fluide sieht die Situation besser aus, da durch das Fluid der große Bereich zwischen den Platten elektrisch kurzgeschlossen wird. Über die Passivierungen der beiden Kondensatorplatten bilden sich zwei gleich große und in Serie geschaltete Kondensatoren aus, die über das niederohmige Fluid miteinander verbunden sind und deren Gesamtkapazität sich mit  $C_{Platte,oben} = C_{Platte,unten} \equiv C_{Platte}$  nach

$$C_{ges} = \frac{C_{Platte,oben} C_{Platte,unten}}{C_{Platte,oben} + C_{Platte,unten}} \quad (1.2)$$

$$= \frac{C_{Platte}}{2} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{r,p} \frac{A}{d_p} \quad (1.3)$$

berechnet. Signalhübe von mindestens zwei Größenordnungen können demnach erreicht werden, wenn die Passivierung der Kondensatorplatten dünn genug ist. Die serielle Verschaltung halbiert jedoch die maximal zu erreichende Nasskapazität und damit den Signalhub. Dieser Nachteil liegt bei den weiter unten diskutierten kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis durch eine direkte Kontaktierung des Elektrolyten nicht mehr vor, so dass diese Sensorvariante den Plattenkondensatoren vorzuziehen ist.

Darüber hinaus wirkt sich für alle mikromechanischen Plattenkondensatoren trotz Fullwaferbonden die aufwendige Montage von Grundkörper und Deckel sowie die Kontaktierung der auf Grundkörper und Deckel sitzenden Elektroden nachteilig aus. Die erzielbaren Designs sind einerseits durch die Waferdicke und andererseits durch die Trockenätzprozesse limitiert. Sich öffnende Strukturen, die zu einer kontinuierlichen Abnahme des kapillaren Unterdrucks führen, sind wirtschaftlich vernünftig nicht herstellbar. Aus all diesen Gründen muss von einem Plattenkondensator als Sensorkonzept abgesehen werden.

Eine weitere Möglichkeit, kapazitive Sensoren zur Füllstandsdetektion aufzubauen, bieten interdigitale Kondensatoren. Im Gegensatz zu den in der Mikromechanik normalerweise als mechanische Aktoren und Sensoren eingesetzten IDK-Strukturen haben die zur Pegelmessung eingesetzten zwei feststehende Käbme. Um eine dichte Passivierung der IDK-Struktur zu erreichen, müssen diese möglichst flach aufgebaut werden. Dichte Passivierungen werden in der Regel erreicht, wenn die Passivierungsdicke mindestens der zweieinhalb- bis dreifachen Stufenhöhe der zu passivierenden Kante entspricht. Dies bedeutet jedoch, dass der Raum zwischen den Fingern des Kondensators komplett mit der Passivierung gefüllt ist. Die relativ große, durch den Plattenkondensatoranteil zwischen den Fingern aufgespannte Kapazität trägt somit nicht zum Sensornutzsignal bei, sondern erhöht nur die Grundkapazität des trockenen Sensors, was zu einer Sensitivitätsverminderung führt. Bei Benetzung einer solchen Interdigitalstruktur wird daher ein Fluid lediglich in das wenig sensitive Streufeld eingebracht. Es ist daher fraglich, ob mit einer solchen Struktur der gewünschte Signalhub von mindestens zwei Größenordnungen durch eine Reduktion der Finger- und Passivierungshöhe, sowie einer Optimierung der Fingergeometrie erreicht werden kann. Weiterhin ist eine interdigitale Struktur aufgrund ihrer zahlreichen Kanten nur sehr schwer langzeitstabil mit einer Passivierung abzudichten. Die weiteren Untersuchungen zu den Sensoren auf Interdigitalkondensatorbasis befinden sich in Kapitel 3.

Gegenüber den Plattenkondensatoren bieten kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis den unschlagbaren Vorteil, dass nur eine großflächige Platte strukturiert werden muss. Die andere „Platte“ wird durch die fortschreitende Flüssigkeit gebildet. Beim klassischen Plattenkondensator ist die Fläche des Kondensators konstant. Die füllstandsabhängige Kapazitätsänderung geschieht durch das partielle Einführen des fluidischen Dielektrikums. Beim kapazitiven Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis ist hingegen das Dielektrikum konstant und die Plattenfläche variabel. Dabei wird das Dielektrikum durch das Material der Passivierung gebildet. Die Gegenplatte entsteht erst bei Benetzung mit einem Elektrolyten und vergrößert oder verkleinert sich mit wanderndem Füllstand. Bedingung für einen störungsfreien Einsatz ist dabei, dass der Elektrolyt zu jedem Zeitpunkt elektrisch kontaktiert ist. Es muss also ein Interface zwischen der elektrolytischen Phase des Fluids und der metallischen Phase des Elektrolytkontaktes geben, über den der Ladungsdurchtritt zum Aufladen der fluidischen Platte vonstatten geht.

Um die Langzeitstabilität dieses Kontaktes zu garantieren, müssen bei den hochaggressiven, zu dosierenden Medien hohe Anforderungen an das Elektrodenmaterial gestellt werden. Die Sensitivität der Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis kann dabei direkt durch die Dicke der Passivierung eingestellt werden, da die Dicke der Passivierung den Plattenabstand definiert. Bei der Entwicklung dieses Sensortyps muss somit ein Kompromiss zwischen möglichst großer Langzeitstabilität und möglichst hoher Sensitivität gefunden werden. Die Designüberlegungen zur technische Realisierung des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Eine sehr elegante Methode zur Detektion von Flüssigkeitspegeln sind ionen-



sensitive Feldeffekttransistoren (ISFET). Ionen einer bestimmten Sorte lagern sich dabei an das Gate eines Feldeffekttransistors an und bringen den Transistor zum Durchschalten. Wird mit solchen Transistoren eine Matrix aufgebaut, so kann ein größerer Bereich mit mehr als ausreichender Auflösung abgetastet werden. Der Signalhub kann dabei durch eine einfache elektronische Verstärkung in weiten Bereichen eingestellt werden. Solch eine Elektronik kann z. B. mit einer einfachen Darlington-Schaltung, in der die erste Stufe von einem ISFET gebildet wird, realisiert werden.

Leider sind die ISFETs für ihre geringe Langzeitstabilität bekannt. Darüber hinaus hängt das Schaltverhalten von der ionalen Zusammensetzung des Fluids ab, die jedoch, wie bereits oben dargestellt, starken Schwankungen unterworfen sein kann. Ein Ausweg wäre, die ISFETs auf die Detektion von  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionen oder  $\text{OH}^-$  -Ionen auszulegen. Das Problem der Langzeitstabilität bleibt jedoch bestehen, so dass die Entwicklung von Füllstandssensoren auf ISFET-Basis mit dem heutigen Stand der Technik kein aussichtsreicher Weg zu sein scheint.

Bedingung für den Einsatz von Leitfähigkeitssensoren ist ihre Benetzbarkeit. Leitfähigkeitssensoren können prinzipiell in zwei Varianten aufgebaut werden. Bei der einen Variante ist der Sensor aus einem einzelnen, relativ ausgedehnten Elektrodenpaar aufgebaut, dessen Leitfähigkeit mit zunehmender Benetzung zunimmt. Der größte Signalhub dieser Variante tritt beim Übergang eines total trockenen Sensors zu einem minimal benetzten Sensor auf, da der elektrische Widerstand je nach Bauart und Fluid von quasi unendlich auf wenige Kiloohm springt. Bei fortschreitendem Füllstand ändert sich der Widerstand der Elektrodenstrecke dann zwar analog zur Benetzung, die relative Widerstandsänderung ist jedoch nur noch gering, da der Widerstand lediglich von z. B. einigen 10 Kiloohm auf wenige Kiloohm abnimmt. Dies ist für ein auf eine bestimmte Flüssigkeit kalibrierbares System zwar gut messbar, für unkalibrierbare Systeme, die Flüssigkeiten in wechselnder Zusammensetzung detektieren müssen, ist diese Widerstandsänderung jedoch zu gering. Viel aussichtsreicher sind (lineare) Anordnungen von kleinen, einzelnen Elektrodenpaaren, die nur den ersten, deutlichen Widerstandssprung von quasi unendlich auf einige Kiloohm detektieren. Jedes Elektrodenpaar nimmt dabei einen digitalen Benetzungszustand („nass“ oder „trocken“) an. Die Ortsauflösung dieser (linearen) Anordnungen ist diskret, da der Füllstand nur unmittelbar an den Punkten der Elektrodenpaare gemessen werden kann. Eine lineare Elektrodenanordnung mit  $n$  Elektrodenpaaren unterteilt den zur Verfügung stehenden Messbereich in  $n + 1$  Abschnitte und somit in  $n + 1$  Messwerte<sup>1</sup>. Der hohe Signalhub der einzelnen Elektrodenpaare geht somit zu Lasten ihrer kontinuierlichen Ortsauflösung. Die Ortsauflösung der linearen Anordnung kann nur durch eine Erhöhung der Elektrodenanzahl gesteigert werden, was jedoch den Schaltungs- und Verkabelungsaufwand selbst bei Verwendung von Multiplexern recht schnell ansteigen lässt. Damit die Flächen der Elektroden und somit die Detektionspunkte exakt definiert sind, müssen die Zuleitungen zu den Elektroden dicht passiviert werden. Messung der Leitfähigkeit mit Elektrodenstrecken bedeutet darüber hinaus immer transportierte Ladung durch ein elek-

---

<sup>1</sup>Siehe Fußnote auf Seite 42

trochemisches Interface, und Ladungsdurchtritt durch ein elektrochemisches Interface bedeutet immer Stoffumsetzung, zumal da durch die beschränkten Möglichkeiten zur Signalwandlung die Spannungen an den Elektrodenstrecken so hoch sind, dass die elektrochemischen Systeme fernab vom Gleichgewicht betrieben werden müssen. Wie sowohl die chemische Beständigkeit des Elektrodenmaterials als auch keine Änderungen in der Zusammensetzung der zu detektierenden Flüssigkeit trotz Ladungsdurchtritt und Stoffumsetzung garantiert werden können, ist in Kapitel 2 dargestellt.

Aufgrund der optischen Absorption der Photonen in der Flüssigkeit bieten Lichtschranken eine weitere Möglichkeit zur Messung des Füllstands. Die zum Betrieb von energieoptimierten Leuchtdioden benötigten Ströme von circa zwei Milliampere sind zwar für konventionelle Aufbauten gering, für Uhrenbatterien aber nicht tragbar. Selbst beim gepulsten Betrieb sind die aufzuwendenden Energien noch zu groß. Darüber hinaus sind optische Komponenten anfällig gegenüber Verschmutzung, insbesondere dann, wenn die zu detektierenden Flüssigkeiten Partikel tragen. Ferner sind — trotz der fortschreitenden Miniaturisierung der elektrischen Bauelemente — die geometrischen Abmessungen der LEDs, Photodioden oder -transistoren, sowie der lichtführenden Strukturen zu groß. Aus diesen Gründen scheiden optische Sensoren für das angestrebte Mikrodosiersystem aus.

Bei der Verwendung des physikalischen Wirkprinzips der Resonanzfrequenzänderung durch Massenlagerung bieten sich zwei Möglichkeiten, einen Füllstandssensor zu bauen. Zum einen kann mit einem Bauelement, das hochfrequente, akustische Oberflächenwellen sendet und empfängt (SAW-device, surface acoustic wave), der Füllstand in einem Gebiet gemessen werden, wenn es auf der Oberfläche des Bauteils bei Benetzung zu einer Massenankopplung kommt. Probleme bereiten auch hier wieder die Langzeitstabilität durch Verschmutzung und Änderungen in der Oberflächenadsorption und -desorption, sowie der große energetische Aufwand, die Oberflächen zum Schwingen zu bringen. Zum anderen können Piezoröhrchen zum Detektieren des Füllstands verwendet werden [1]. Die geometrischen Abmessungen der kommerziell erhältlichen Röhrchen sind jedoch zu groß, um eine Detektion nahe der kapillaren Abgabestelle zu realisieren. Ebenfalls kann die Energie, die ein makroskopisches, schwingendes Rohr benötigt und umsetzt, von Knopfzellen über längere Zeiträume nicht bereitgestellt werden.

Als letzte Möglichkeit soll die Füllstandsmessung durch eine direkte Bestimmung des Abstandes der Grenzfläche Luft / Wasser von einem Referenzpunkt diskutiert werden. Dieser Abstand kann in kapillaren Systemen nicht mit einem Schwimmkörper gemessen werden, da Schwimmer immer nur die Differenz ihres Auftriebs zur Schwerkraft spüren. Schwimmer funktionieren nur, wenn die Befüllungsrichtung mit der Richtung des Schwerfeldes übereinstimmt. In kapillaren Systemen sind die Kapillarkräfte aber wesentlich größer als die Schwerkraft. Eine Befüllung kann daher in allen Winkeln zum Schwerfeld erfolgen. Statt den Abstand mit einem Schwimmkörper zu messen, muss also eine anderes Verfahren eingesetzt werden. An der Grenzfläche ändert sich der Wellenwiderstand, so dass es an dieser Grenzschicht zu einer teilweisen Re-

flexion einer eingestrahnten Welle kommt. Die Abstandsmessung kann somit in eine Laufzeitmessung eines kurzen Wellenpakets überführt werden. Mit bekannter Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle kann dann auf die Entfernung der Grenzschicht zum Referenzpunkt geschlossen werden. Häufig werden Ultraschallwellen zum Messen verwendet. Diese berührungslosen Laufzeitverfahren sind in der konventionellen Technik (Echolot, Füllstandsmessung in Siloanlagen) zwar weit verbreitet, führen aber in Mikrodosiersystemen nicht zum Ziel, da die Ortsauflösung zu gering ist. Die maximal erreichbare Ortsauflösung des Sensors beträgt etwa  $\lambda/2$ . Mit einer gewünschten Ortsauflösung von  $100\mu\text{m}$  müsste die Wellenlänge des Sensors somit  $\lambda = 200\mu\text{m}$  und die Frequenz circa  $f = 1.7\text{MHz}$  betragen. Für einen solchen Betriebsmodus steht zum einen wieder nicht genügend Energie zur Verfügung, um einen Ultraschallsender und -empfänger zu betreiben. Zum anderen sind die geometrischen Abmessungen der benötigten piezoelektrischen oder magnetostruktiven Wandler aufgrund des schlechten Einkopplungswirkungsgrades zu groß, um möglichst nahe an der kapillaren Abgabestelle eingebaut zu werden.

Aus dem diskutierten Spektrum an möglichen Füllstandssensoren sind für extrem miniaturisierte, kapillare Mikrodosiersysteme nur (lineare) Elektrodenanordnungen, Interdigitalkondensatoren und Elektrolytkondensatoren interessant. Ein möglicher Füllstandssensor muss also aus einem dieser oder aus einer Kombination dieser Wirkprinzipien aufgebaut werden.



## Kapitel 2

# Leitwertsensoren in Form von Elektrodenanordnungen

Wie bereits in der Einleitung dargestellt, bieten Anordnungen von Elektrodenpaaren die aussichtsreichsten Möglichkeiten für die Detektion von Elektrolyten wechselnder Zusammensetzung in nicht kalibrierbaren Systemen. Die Anordnung der Elektrodenpaare muss dabei im zu überwachenden Bereich nicht zwangsläufig linear und gleichmäßig erfolgen, sondern durch eine geschickte Erhöhung der Elektrodenpaardichte kann das Auflösungsvermögen an wichtigen Stellen gezielt gesteigert werden. Insbesondere bei der Verwendung von Mikroelektroden kann die bei fortschreitendem Füllstand auftretende Änderung im Benetzungsgrad einer einzelnen Elektrodenfläche als unstetig angesehen werden, da aufgrund der kleinen Fläche die Elektroden entweder komplett von der Flüssigkeit umspült werden oder trocken sind. Durch eine Beschränkung auf eine Auswertung dieser beiden, diskreten Benetzungszustände für jedes einzelne Elektrodenpaar ist es möglich, den ersten, deutlichen und in weiten Grenzen von der Zusammensetzung der zu dosierenden Flüssigkeit unabhängigen Widerstandssprung von quasi unendlich auf — je nach Elektrodengeometrie und -größe — wenige Kiloohm zu detektieren. Aufgrund der zu lösenden Dosieraufgabe werden im Weiteren Leitfähigkeitssensoren bestehend aus digital ausgewerteten Mikroelektroden näher betrachtet. Eine mögliche Realisierung einer solchen Mikroelektrodenanordnung ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Die Ortsauflösung der beschriebenen linearen Elektrodenanordnungen ist diskret, da der Füllstand nur unmittelbar an den vier Schaltungspunkten der Elektrodenpaare gemessen werden kann. Mit dem gleichmäßigen Abstand der Elektrodenstrecken sind die Schaltungspunkte zwar proportional zum anliegenden Füllstand. Aufgrund der mit steigendem Füllstand linear anwachsenden Geometrie des Puffervolumens sind die Schaltungspunkte jedoch nicht mehr linear zu dem gepufferten Volumen.

Generell unterteilt eine lineare Elektrodenanordnung mit  $n$  Elektroden den zur Verfügung stehenden Messbereich in  $n + 1$  Abschnitte und somit in  $n + 1$

Messwerte<sup>1</sup>. Der hohe Signalhub der einzelnen Elektrodenpaare wird daher mit einer geringen kontinuierlichen Ortsauflösung erkauft. Eine Steigerung der Ortsauflösung ist zwar durch eine Erhöhung der Elektrodenanzahl möglich. Der Schaltungs- und Verkabelungsaufwand steigt aber selbst bei Verwendung von Multiplexern und Zusammenschaltung jeweils einer Hälfte der einzelnen Elektrodenpaare zu einer Sammelelektrode mit der Elektrodenanzahl linear an. Die Zusammenschaltung von Elektrodenpaarhälften zu einer Sammelelektrode ist im unteren Teilbild der Abbildung 2.1 dargestellt.

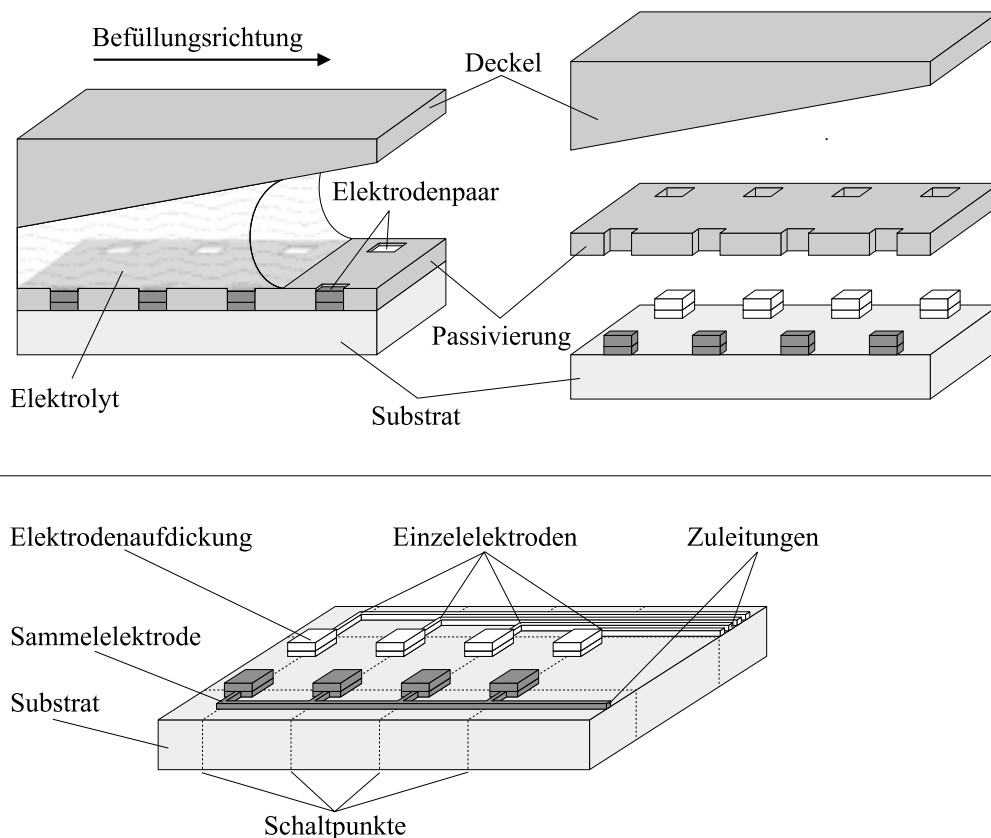


Abbildung 2.1: Mögliche Realisierung einer linearen Elektrodenanordnung in einem teilweise gefüllten Pufferreservoir (schematisch).

Damit die Flächen der Elektroden und somit die Schaltpunkte exakt definiert sind, müssen die Zuleitungen zu den eigentlichen Elektroden dicht passiviert und die Passivierung über den Elektroden geöffnet werden. Die für eine dichte Passivierung notwendige Passivierungsdicke hat jedoch zur Folge,

<sup>1</sup>Vorausgesetzt wird, dass die Flüssigkeit in dem Puffervolumen einfach zusammenhängend ist und die Speicherung aufgrund der Kapillarkräfte immer bei den kleinsten Geometrien beginnt. Dies bedeutet, dass nicht alle theoretisch möglichen Messergebnisse auftreten können und die Anordnung nur die nachstehende Signalfolge detektieren kann: alle Schaltpunkte sind trocken, nur der erste Schaltpunkt ist nass, die ersten beiden Schaltpunkte sind nass, die ersten drei Schaltpunkte sind nass, etc. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, liefern die  $n$  Elektrodenpaare  $2^n$  unabhängige Messwerte.

dass die eigentlichen Elektrodenflächen gegenüber der Passivierung räumlich zurückgesetzt sind. In den Vertiefungen kann somit bevorzugt die zu dosierende Flüssigkeit zurückbleiben. Dies bleibt unkritisch, solange die zurückbleibenden Flüssigkeitsinseln isoliert zueinander sind und keine Brücken zur Sammelelektrode aufbauen. Um die Bildung solcher Brücken von vornherein zu verhindern, ist es sinnvoll, den Sensor möglichst planar aufzubauen und die Mulden mit einer weiteren Metallisierung zu füllen. Wegen der Aggressivität der mit dem Dosiersystem zu dosierenden Flüssigkeiten muss mindestens die zweite Metallisierung aus einem sehr edlen Metall, wie z. B. Pt, aufgebaut werden. Die zum vollständigen Verfüllen notwendigen Dicken können für die edlen Metalle mit Hilfe der Planartechnologien nur sehr schlecht erzeugt werden. Ein Aufwachsen der zweiten Metallisierung mit Hilfe der Mikrogalvanik scheint hier das geeignetere Verfahren zu sein.

## 2.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die von dem spezifischen Dosiersystem zu dosierende große Bandbreite an Flüssigkeiten wird von vielen unterschiedlichen Herstellern abgedeckt. Aufgrund der angespannten Konkurrenzsituation war nur ein einziger Hersteller bereit, die Rezeptur der von ihm angebotenen Dosierflüssigkeiten preiszugeben. Diese Rezeptur enthielt jedoch eine größere Anzahl von chemischen Halberzeugnissen, die von diversen Drittanbietern hergestellt werden. Die genauen Zusammensetzungen dieser Halberzeugnisse waren wiederum Betriebsgeheimnisse der Drittanbieter, so dass die chemische Zusammensetzung der zu dosierenden Flüssigkeiten mit ihren unterschiedlichen Ionen und Komplexionen nicht direkt zu ermitteln war. Weiterhin werden die zu dosierenden Flüssigkeiten laufend weiterentwickelt, so dass selbst eine chemische Analyse der wichtigsten Dosierlösungen lediglich eine Momentaufnahme der chemischen Zusammensetzung — also ohne Anspruch auf die zukünftige Verwendbarkeit und Richtigkeit — widerspiegelt hätte. Eine feste chemische Zusammensetzung der zu dosierenden Flüssigkeiten oder ein gesichertes Spektrum an ionalen Zusammensetzungen kann aus diesen Gründen weder erwartet noch garantiert werden.

Selbst die Verwendung von Edelmetallen ist andererseits kein sicherer Garant für die Langzeitstabilität des Sensors, da die elektrische Leitfähigkeit — abgesehen von den energetisch ungünstigen kontaktlosen Zellen [2] — nur gemessen werden kann, wenn Ladung transportiert wird. Bei elektrochemischen Vorgängen erfolgt der Ladungstransport über ein elektrochemisches Interface, bei dem von einer elektronischen Leitung in der metallischen Phase zu einer ionalen Leitung des Stromes in der elektrolytischen Phase übergegangen wird. Dieser Ladungsdurchtritt durch ein elektrochemisches Interface ist immer mit einer chemischen Stoffumsetzung an den Elektroden verbunden. Durch die beim Ladungsdurchtritt, also von außen zugeführte, elektrische Arbeit können zudem Redoxvorgänge erzwungen werden, die normalerweise freiwillig nicht ablaufen [3], so dass auch Elektroden aus an sich edlen Metallen aufgelöst

bzw. mit einer Beschichtung überzogen werden können.

Die Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge musste daher zum Ziel haben, universelle Betriebsbedingungen für den Leitfähigkeitssensor zu finden, die von den möglichen ionalen Zusammensetzungen jeder erdenklichen Dosierlösungen unabhängig sind und den effektiven Aufbau von abgeschiedenen Schichten oder das effektive Umsetzen von Elektrodenmaterial verhindern.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Langzeitstabilität der Elektroden nur dann — trotz des Problems einer unbekanntem und a priori nicht zu verhindernden Stoffumsetzung — garantiert werden, wenn ausschließlich reversible und kurzzeitige Stoffumsetzungen zugelassen werden. Das Prinzip beruht dabei auf der Idee, die chemische Rückreaktion exakt solange laufen zu lassen, bis dass alle Produkte der Hinreaktion wieder in ihre Edukte überführt worden sind. Dazu muss verhindert werden, dass die Produkte weder durch nachgelagerte chemische Reaktionen (vergleiche die in der Literatur angegebenen EC-Mechanismen [4, 5]) weiter umgesetzt werden, noch durch Diffusion in das Lösungsinere abwandern und somit für eine Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Sämtliche Stoffumsetzungen müssen daher in einer Zeit abgeschlossen und rückgängig gemacht worden sein, die zu kurz ist, um die Reaktionsprodukte von der Elektrodenoberfläche, also aus der inneren Helmholtzschicht, zu entfernen.

Glücklicherweise verläuft der Elektronenübertritt (E-Mechanismus) auf einer deutlich anderen Zeitskala als die möglichen, nachgelagerten chemischen Reaktionen (C-Mechanismen) und Desorptionsprozesse. Da die Elektronen über das Interface tunneln [4, 6], wird für den eigentlichen Elektronenübertritt keine Zeit benötigt und die Ionen am Interface können mit sehr hohen Frequenzen zwischen ihrer oxidierten und reduzierten Form schwingen. Die Geschwindigkeit der gesamten elektrochemischen Reaktion wird daher nicht durch den Elektronendurchtritt, sondern durch die nachgelagerten Desorptionsprozesse bestimmt [4, 6].

Die Frequenz des Ansteuersignals kann demnach so groß gewählt werden, dass die umgesetzten Ionen aufgrund der adhäsiven Bindung und aufgrund ihrer großen Masse und damit verbundenen Trägheit in der inneren Helmholtzschicht verbleiben. Selbst bei noch so großen Frequenzen kann die Stoffumsetzung innerhalb einer Halbperiode nicht unterbunden werden. Die nächste Halbperiode treibt die erfolgte Stoffumsetzung jedoch wieder zurück. Über eine Periode gemittelt kommt es durch das gleichmäßige Schwingen der adsorbierten Ionen zwischen der oxidierten und reduzierten Form daher zu keiner Nettostoffumsetzung.

Aufgrund der in der Einführung dargestellten extremen Limitierung des Raumes und des Energiebudgets des speziellen Mikrodosiersystems muss auf eine umfassende Signalwandlung für die Ansteuerungs- und Auswerteelektronik der Elektrodenstrecken verzichtet werden. An die Elektrodenstrecke kann somit im Wesentlichen nur die Klemmenspannung der Batterien von circa einem Volt angeschaltet werden. Dies bedeutet jedoch, dass die Elektrodenstrecken weit außerhalb ihrer elektrochemischen Gleichgewichte betrieben wer-



den müssen, was die Anforderungen an die Langzeitstabilität zusätzlich erhöht. Das Zeitverhalten der elektrischen Ansteuerung ist demnach besonders wichtig und wird im folgenden Abschnitt der Impedanzspektroskopie näher untersucht.

### 2.1.1 Impedanzspektroskopie

Mit der Impedanzspektroskopie soll die Frage beantwortet werden, wie hoch die Frequenz mindestens sein muss und wie groß die Spannung des Auslesesignals für die Leitwertensoren maximal sein kann, damit es nicht zu nachgelagerten Reaktionen kommt. Da die verschiedenen Elektrodenprozesse wie Stofftransport, chemische Teilreaktionen, Adsorptionsschritte und Elektronendurchtritt zur Gesamtimpedanz frequenzabhängig unterschiedliche Beiträge leisten und im Impedanzspektrum sichtbar werden, wurden die Impedanzspektren der mit den unterschiedlichen Dosierlösungen benetzten Elektrodenstrecken mit einem Spektralanalysator aufgezeichnet und ausgewertet.

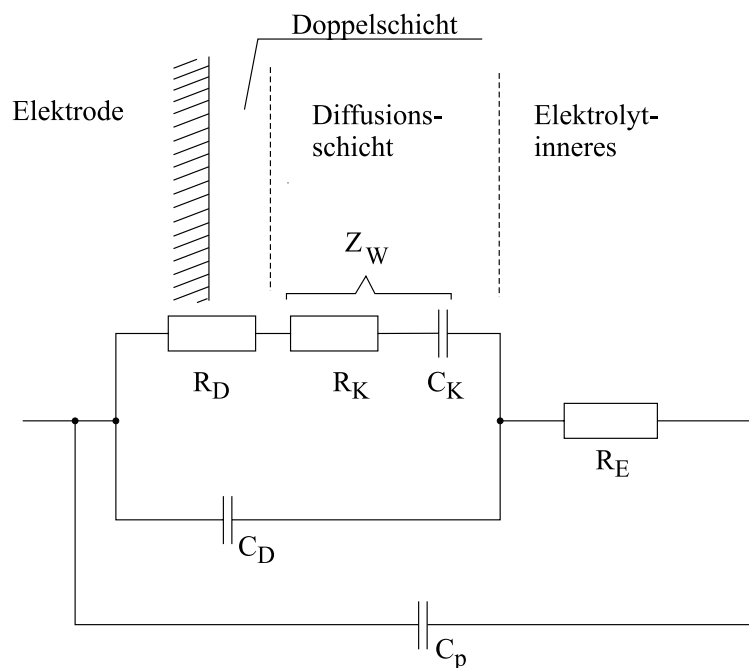


Abbildung 2.2: Zonen und zugeordnete elektrische Bauteilmodelle einer wechselstromdurchflossenen Elektrode für einen einfachen Elektronendurchtritt (einfache Redoxreaktion).  $R_D$  und  $C_D$  bezeichnen den Durchtrittswiderstand bzw. die Doppelschichtkapazität,  $R_E$  den Elektrolytwiderstand,  $R_K$  und  $C_K$  den realen bzw. imaginären Anteil der Warburgimpedanz  $Z_W$  und  $C_p$  die parasitäre Streukapazität.

In Abbildung 2.2 sind die Zonen und zugeordneten elektrischen Bauteilmodelle einer wechselstromdurchflossenen Elektrode für einen einfachen Elektronendurchtritt dargestellt, wie er z. B. bei einer einfachen Redoxreaktion vorkommt.

Darin repräsentiert der Elektrolytwiderstand  $R_E$  die viskose Reibung beim Stofftransport der solvatisierten Ionen und Komplexionen von der Gegen- zur Arbeitselektrode.

### Theoretische Vorüberlegungen

Im Folgenden sollen die Frequenzabhängigkeiten und die Bedeutung der einzelnen Bauteile im Ersatzschaltbild näher untersucht werden. Die Herleitung der folgenden Gleichungen und Betrachtungen kann der Standardliteratur über Elektrochemie und Diffusion [4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] entnommen werden.

Für niedrige Überspannungen  $\eta$  kann mit der Faraday-Konstanten  $F$ , der molaren Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$  und der Grenzstromdichte  $j_0$  der Durchtrittswiderstand  $R_D$  durch

$$R_D = \frac{RT}{Fj_0A} \quad (2.1)$$

ausgedrückt werden.

Die Doppelschichtkapazität  $C_D$  beschreibt die Kapazität, die durch die Anordnung der Elektronen auf der metallischen Seite und der Anordnung der Ionen auf der elektrolytischen Seite des elektrochemischen Interfaces aufgebaut wird. Der Elektrolytwiderstand  $R_E$ , die rein kinetisch bedingte Durchtrittsüberspannung und damit der Durchtrittswiderstand  $R_D$  und die Doppelschichtkapazität  $C_D$  hängen nicht von der Frequenz ab. Die frequenzabhängigen Komponenten werden von der Warburgimpedanz  $Z_W$  abgebildet. Die Warburgimpedanz kann durch eine Serienschaltung eines frequenzabhängigen Widerstandes  $R_K$  und einer frequenzabhängigen Kapazität  $C_K$  ausgedrückt werden, wobei  $R_K$  der Transporthemmung durch die gesamte Diffusionsschicht entspricht.

Da bei hohen Frequenzen und kleinen Überspannungen die Ströme gering sind und ihre Vorzeichen sich ständig ändern, kann die Diffusion der Reaktanden vernachlässigt werden. Bei niedrigen Frequenzen spielt die Diffusion aber eine erhebliche Rolle. Durch den aufgezwungenen Wechselstrom entstehen an der Elektrode Konzentrationsschwingungen. Im Falle einer diffusionsbestimmten Reaktion pflanzen sich diese Schwingungen in Form einer gedämpften Welle  $\Delta c(x, t)$  in das Elektrolyttinnere fort. Aufgrund der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit eilen die Konzentrationsänderungen  $\Delta c(x, t)$  dem über die Elektrode fließenden Wechselstrom  $I(t)$  zeitlich hinterher, d. h. sie weisen eine Phasenverschiebung auf.

Löst man mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{red(ox)}$  die Diffusionsgleichung für die Konzentration der reduzierten (oxidierten) Form  $\Delta c_{red(ox)}$

$$(\partial_t - D_{red(ox)}\partial_{xx}) \Delta c_{red(ox)} = 0 \quad (2.2)$$

mit den sich aus der Entwicklung der konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung

$$j(\eta) = j_0 \left( \frac{c_{red}^s}{c_{red}^0} e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^0} e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right) \quad (2.3)$$

für kleine Überspannungen  $\eta \ll RT/nF \approx 25\text{mV}$  (für  $n = 1$  und  $T = 300\text{K}$ ),  $c_{ox}^0 = c_{red}^0 \equiv c^0$  und  $\alpha = 1/2$  ergebenden Randbedingungen, so erhält man die Konzentrationsschwungung für eine diffusionskontrollierte Reaktion in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit [4]:

$$\Delta c(x, t) = \pm \frac{(1-i)\hat{j}}{nF\sqrt{2D\omega}} e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x} e^{i(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x)} \quad (2.4)$$

Diese Gleichung entspricht der bereits erwähnten gedämpften Welle, die in das Lösungsinere hineinläuft. Die erste Exponentialfunktion beschreibt dabei die Abnahme der Amplitude mit wachsendem Abstand zur Elektrodenoberfläche. Sie ist für den Abstand

$$x = \sqrt{2D/\omega} \quad (2.5)$$

bereits auf  $1/e$  abgeklungen.

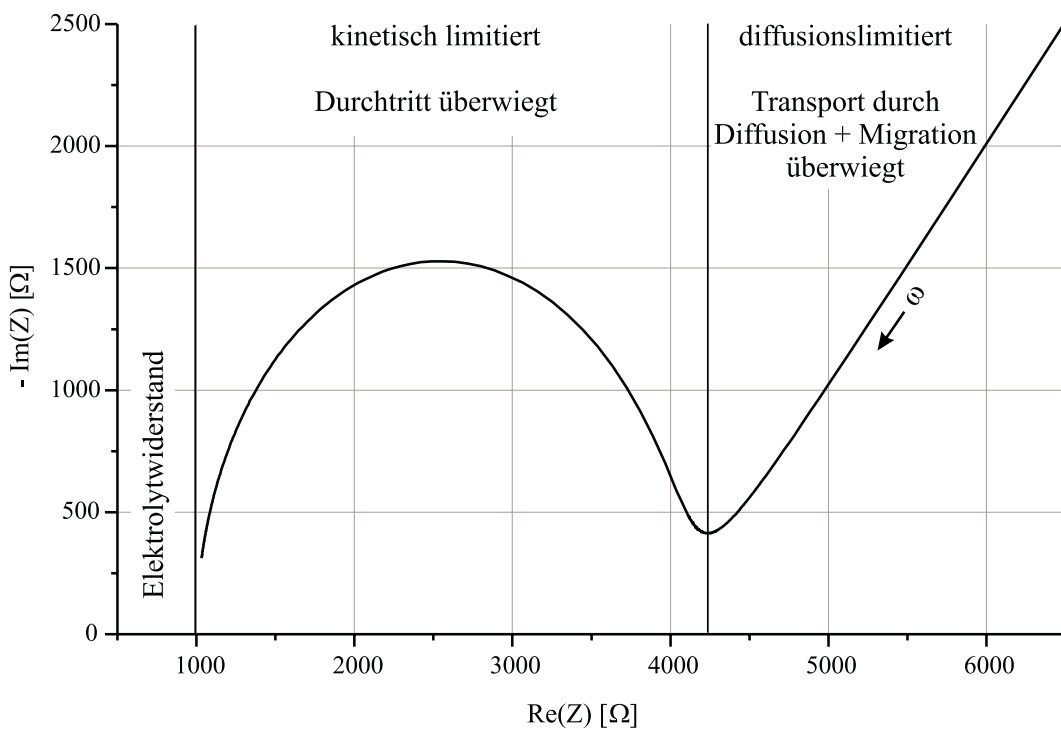


Abbildung 2.3: Berechnetes Nyquist-Diagramm für eine wechselstromdurchflossene Mikroelektrode. Je nach anliegender Frequenz limitiert im elektrochemischen System der Durchtritt oder die Diffusion die Reaktion.

Der zweite Exponentialterm beschreibt den periodischen Verlauf der Konzentrationschwankungen sowie eine ortsabhängige Phasenverschiebung zum Strom. Aus Gleichung 2.4 leitet man für die Elektrodenoberfläche ( $x = 0$ ) ab:

$$\Delta c(t) = \pm \frac{(1-i)}{nF\sqrt{2D\omega}} \hat{j} e^{i\omega t} = \pm \frac{(1-i)}{nF\sqrt{2D\omega}} j \quad (2.6)$$

In Gleichung 2.6 sind Real- und Imaginärteil betragsgleich. Dies entspricht einer Phasenverschiebung von  $45^\circ$  zwischen  $\Delta c$  und  $j$  an der Elektrodenoberfläche. Mit den aus der genäherten Butler-Volmer-Gleichung abgeleiteten Randbedingungen kann aus den Verhältnissen an der Elektrodenoberfläche die Warburgimpedanz  $Z_W$  berechnet werden:

$$Z_W = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{1-i}{c^0\sqrt{2\omega}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{ox}}} \right) \quad (2.7)$$

Spaltet man diese Gleichung in Realteil und Imaginärteil auf, erhält man:

$$Z_W = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{2}{(c_{ox}^0\sqrt{D_{ox}} + c_{red}^0\sqrt{D_{red}})\sqrt{2\omega}} - \quad (2.8)$$

$$i \frac{RT}{(nF)^2} \frac{2}{(c_{ox}^0\sqrt{D_{ox}} + c_{red}^0\sqrt{D_{red}})\sqrt{2\omega}} \quad (2.9)$$

$$= R_K + \frac{1}{i\omega C_K} \quad (2.10)$$

Beide Widerstandsanteile sind betragsgleich und gehen mit  $\omega \rightarrow \infty$  gegen null. Anschaulich bedeutet dies, dass bei hohen Frequenzen wegen des schnellen Wechsels der Reaktionsrichtung an der Elektrodenoberfläche wie in der Lösung keine Konzentrationsänderungen mehr auftreten und damit die Diffusion und die Diffusionsüberspannung verschwinden.

Mit diesen Gleichungen kann das in Abbildung 2.2 dargestellte Ersatzschaltbild einer wechselstromdurchflossenen Elektrode mathematisch modelliert und die Gesamtimpedanz  $Z$  der Elektrode berechnet werden.

In Abbildung 2.3 ist der Imaginärteil der Gesamtimpedanz über den Realteil in Abhängigkeit der Kreisfrequenz  $\omega$  für die bei einer Mikroelektrode charakteristischen Verhältnisse aufgetragen. Im kinetisch limitierten Bereich der Reaktion erhält man einen Halbkreis um  $\Re(Z) = R_E + R_D/2$ . Im diffusionslimitierten Bereich der Reaktion, dies ist für kleiner werdende Frequenzen der Fall, geht die Kurve dann in eine Warburg-Gerade über, die im Fall der oben aufgeführten Näherungen und Vereinfachungen gegenüber der Abszisse um  $45^\circ$  geneigt ist.

### Gemessene Ortskurve

Da die chemischen Zusammensetzungen der zu untersuchenden Systeme unbekannt sind und austauschbar sein müssen, und da der Sensor in einem Mi-

krodosiersystem eingesetzt wird, das aufgrund seines Einsatzes nicht auf eine bestimmte chemische Zusammensetzung kalibriert werden kann, soll mit der Impedanzspektroskopie keine Charakterisierung einer spezifischen chemischen Reaktion durchgeführt werden. Vielmehr muss die Antwort des Sensors unter realen Betriebsbedingungen ermittelt werden, wie sie mit den hohen Ansteuerungen der extrem limitierten Ansteuerlektronik — d. h. zwei bis drei Größenordnungen vom elektrochemischen Gleichgewicht entfernt — vorliegen. Eine Ableitung des Sensorverhaltens unter realen Ansteuerbedingungen aus Messwerten, die unter Bedingungen in der Nähe des Gleichgewichts gewonnen worden sind, ist weder möglich noch verlässlich noch sinnvoll. Die Messspannungen lagen aus diesen Gründen bei den durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen ebenfalls zwei bis drei Größenordnungen vom chemischen Gleichgewicht entfernt und variierten zwischen 0.1V – 1V. Die Messungen wurden mit dem Spektralanalysator „Impedance- / Gain- Phase-Analyzer HP 4194A“ für die verschiedenen, zu dosierenden Flüssigkeiten im Bereich von 1kHz bis 40MHz durchgeführt. Dabei wurde die Frequenz so gesteigert, dass bei logarithmischer Auftragung der Messergebnisse die Messpunkte äquidistant liegen.

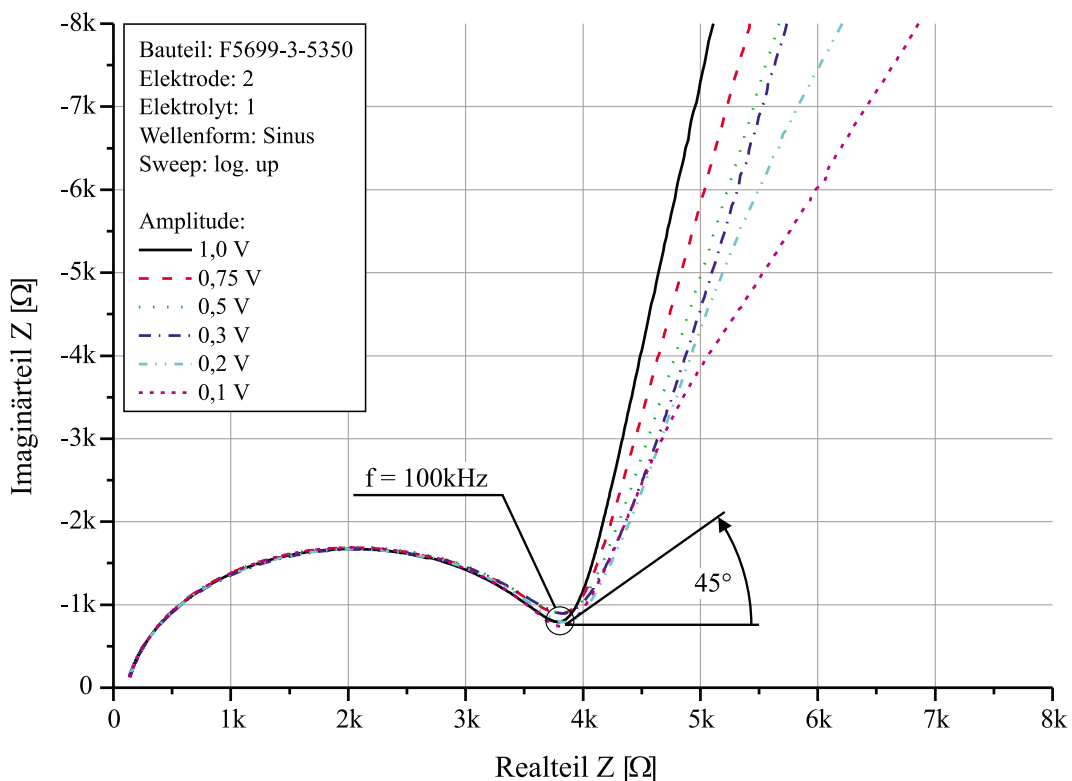


Abbildung 2.4: Gemessene Ortskurve (Nyquist-Diagramm) für eine wechselstromdurchflossene Elektrode für verschiedene Spannungen.

Da die Messergebnisse für die verschiedenen Elektrolyte ähnlich aussahen, sollen im Folgenden die Ergebnisse nur für einen Elektrolyten exemplarisch disku-

tiert werden. Für die unterschiedlichen Spannungen wurde jeweils der Realteil  $\Re(Z)$  und der Imaginärteil  $\Im(Z)$  der Impedanz des Sensors über der Frequenz gemessen. Die Messergebnisse für eine benetzte Elektrodenstrecke sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Scharparameter in dieser Darstellung ist die an der Elektrodenstrecke anliegende Spannung.

Bei circa 100kHz erfolgt der Übergang vom diffusionslimitierten in den kinetisch limitierten Bereich. Im kinetisch limitierten Bereich sind die Kennlinien des Sensors für die unterschiedlichen Spannungen identisch. Erst beim Übergang vom kinetisch limitierten in den diffusionslimitierten Bereich zeigen die Kurven eine Abhängigkeit von der anliegenden Spannung. Die Warburg-Geraden weisen mit steigender Spannung immer größere Winkel zur Abszisse auf und die Winkel sind größer als die für im Spezialfall der Näherungen in Gleichgewichtsnähe berechneten  $45^\circ$ .

### Gültigkeit der Näherungen

Für die Näherungen wurden die Exponentialfunktionen in der Butler-Volmer-Gleichung lediglich bis zur ersten Ordnung entwickelt. Diese Näherung ist jedoch nur gültig, falls die Überspannung  $\eta \ll RT/nF$  ist. Unter Normalbedingungen und für ein einwertiges, umzusetzendes Ion ( $n = 1$ ) muss  $\eta$  daher kleiner als etwa 2mV sein, da  $RT/F \approx 25\text{mV}$  beträgt. Die bei den Messungen eingesetzten Überspannungen lagen jedoch in einem Bereich zwischen 0.1V und 1V, so dass die Grenze für die Gültigkeit der Näherung je nach anliegender Spannung um zwei bis drei Größenordnungen überschritten war. Für kleinere Spannungen sind die Näherungen besser erfüllt als für größere Spannungen, so dass der Winkel der Warburg-Geraden für kleine Spannungen in Richtung  $45^\circ$  wandert. Darüber hinaus wurden die Berechnungen für einen Durchtrittsfaktor von  $\alpha = 1/2$  durchgeführt. Die sich typischerweise einstellenden Durchtrittsfaktoren liegen zwar in der Nähe von  $1/2$ , dennoch ist für die vermessenen, chemisch unbekanntes Systeme ein Wert von  $\alpha = 1/2$  eine grobe Schätzung. Die Ausbildung der Warburg-Geraden im transportlimitierten Bereich kommt durch die gleiche Frequenzabhängigkeit von Realteil und Imaginärteil der Warburg-Impedanz zustande. Dabei ist jedoch zunächst noch nicht garantiert, ob der Realteil und der Imaginärteil von  $\sqrt{\omega}$  abhängen, was im nächsten Abschnitt untersucht werden soll.

### Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils von der Frequenz

Um diese Abhängigkeit zu prüfen und um die Charakteristik der Elektrodenstrecke mit Hilfe eines Elektrodenmodells für die Systemsimulation bereitstellen zu können, wurden die Gesamtimpedanz der Halbzelle aus den Bauteilen im Ersatzschaltbild unter Vernachlässigung der parasitären Streukapazität berechnet:

$$Z = Z_{parallel} + R_E \quad (2.11)$$

mit

$$\frac{1}{Z_{parallel}} = \frac{1}{R_D + R_K + \frac{1}{i\omega C_K}} + i\omega C_D \quad (2.12)$$

Aus den Gleichungen 2.9 und 2.10 sind die Abhängigkeiten von  $R_K$  und  $C_K$  bekannt. Mit der Abkürzung  $k$

$$k = \frac{\sqrt{2} RT}{(nF)^2} \left( \frac{1}{c_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{c_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} \right) \quad (2.13)$$

für die stoffspezifischen Parameter können  $R_K$  und  $C_K$  vereinfacht ausgedrückt werden:

$$R_K = \frac{k}{\sqrt{\omega}} \quad (2.14)$$

$$C_K = \frac{1}{k\sqrt{\omega}} \quad (2.15)$$

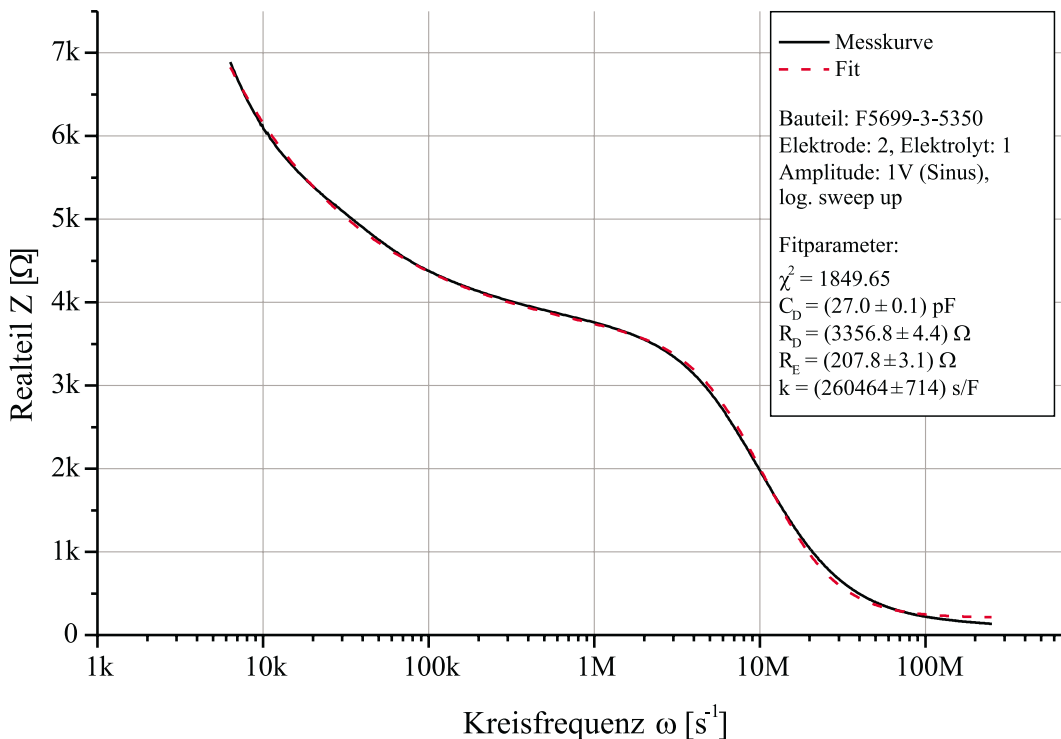


Abbildung 2.5: Gemessener und gefitteter Realteil der Ortskurve für eine wechselstromdurchflossene Elektrode.

Ein Aufspaltung der Gesamtimpedanz aus Gleichung 2.11 führt unter Verwendung der Gleichungen 2.12, 2.14 und 2.15 zu den beschreibenden Funktionen für den frequenzabhängigen Realteil

$$\Re(Z) = R_E + \frac{R_D + \frac{k}{\sqrt{\omega}}}{1 + 2C_D k \sqrt{\omega} + C_D^2 \omega (2k^2 + 2kR_D \sqrt{\omega} + R_D^2 \omega)} \quad (2.16)$$

und Imaginärteil:

$$\Im(Z) = \frac{\frac{k}{\sqrt{\omega}} + C_D (2k^2 + 2kR_D \sqrt{\omega} + R_D^2 \omega)}{1 + 2C_D k \sqrt{\omega} + C_D^2 \omega (2k^2 + 2kR_D \sqrt{\omega} + R_D^2 \omega)} \quad (2.17)$$

Zur Bestimmung der Konstanten wurde versucht, die Messergebnisse mit diesen Funktionen anzufitten. Wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich, kann der gemessene Realteil der Gesamtimpedanz sehr gut mit der theoretisch hergeleiteten Fitfunktion aus Gleichung 2.16 angenähert werden.

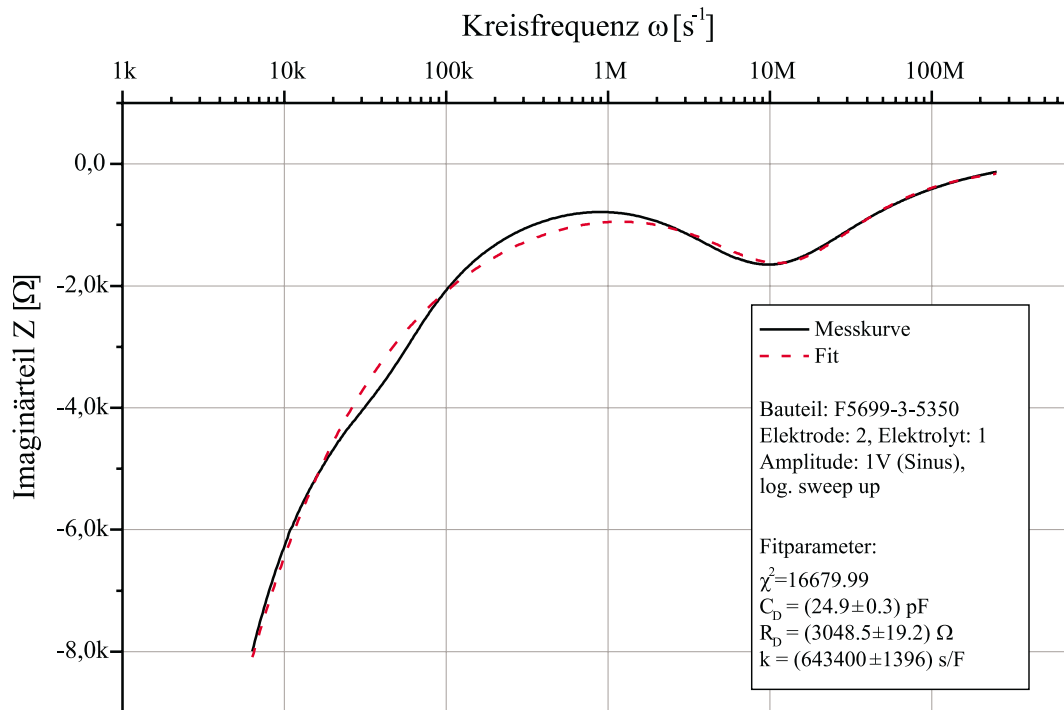


Abbildung 2.6: Gemessener und gefitteter Imaginärteil der Ortskurve für eine wechselstromdurchflossene Elektrode.

Die Gleichung 2.17 nähert den in Abbildung 2.6 dargestellten Imaginärteil ebenfalls gut an. Die Abweichungen in den aus den jeweiligen Fits für den Real- und Imaginärteil stammenden Widerstand- und Kapazitätswerten des Durchtrittswiderstandes und der Doppelschichtkapazität sind gering und können im Rahmen der Messgenauigkeit und der Parameterunsicherheit als gleich angesehen werden. Die frequenzunabhängigen Bauteile im Ersatzschaltbild können daher mit dem Verfahren der Impedanzspektroskopie im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmt werden.



Auffallend ist hingegen die große Differenz in den  $k$ -Faktoren zur Bestimmung der Warburg-Impedanz. Im Fall einer gültigen Näherungen hätte der über den Fit des Realteils bestimmte  $k$ -Faktor mit dem über den Fit des Imaginärteils bestimmten  $k$ -Faktor übereinstimmen müssen. Die Werte liegen jedoch einen Faktor zwei bis drei auseinander. Zusätzlich zu den im Abschnitt über die Gültigkeit der Näherungen diskutierten Gründe kann des Weiteren die Impedanzspektroskopie nur für eine Vollzelle durchgeführt werden, womit eigentlich zwei Halbzellen zum Messsignal beitragen. Die Abbildung der möglicherweise unterschiedlichen Bauteilparameter der geometrisch unterschiedlichen Einzel- und Gegenelektroden (siehe Abbildung 5.3) einer Vollzelle in eine Fitfunktion war zwar mathematisch möglich, die äußerst komplexe Lösung mit ihren vielen Parametern war jedoch überparametrisiert, so dass die einzelnen Parameter nicht mehr aus dem Fit bestimmt werden konnten.

Ein Unterschied in den  $k$ -Faktoren hat jedoch für die weiteren Ausführungen keine Bedeutung, da er die Genauigkeit der Systemsimulation nicht beeinflusst. Ziel der Systemsimulation ist es, eine hinreichend genaue Beschreibung des Verhaltens des Sensors in einem mikrofluidischen Systems zu geben. Dazu ist es in der Regel weder notwendig noch sinnvoll, jedes physikalische Detail abzubilden, sondern die Beschreibung auf eine möglichst abstrakte Form zu beschränken. Dies ist auch mit unterschiedlichen  $k$ -Faktoren möglich. In den Simulationsmodellen muss dafür bei der Berechnung des rein ohmschen Anteils  $R_K$  lediglich der  $k$ -Faktor aus dem Fit des Realteils und bei der Berechnung des rein imaginären Anteils  $C_K$  der  $k$ -Faktor aus dem Fit des Imaginärteils benutzt werden. Das so parametrisierte Elektrodenmodell bildet das Verhalten der Elektrodenstrecke hervorragend ab. Die beiden Bauteile  $R_K$  und  $C_K$  sind darüber hinaus nach wie vor voneinander abhängig, denn die unterschiedlichen  $k$ -Faktoren haben lediglich ihre Betragsgleichheit verloren. Die Güte der Simulationsmodelle ist dadurch selbstverständlich nicht beeinflusst. Die sehr gute Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Ergebnisse in Abschnitt 6.5.3 bestätigt darüber hinaus diese Überlegungen.

## Zusammenfassung

Für die Dimensionierung der Sensorelektronik bedeuten die oben ermittelten Ergebnisse, dass die Arbeitsfrequenz deutlich über 100 kHz liegen sollte. Die Elektrodenstrecke wird dann im kinetisch limitierten Bereich gefahren, der garantiert, dass es über längere Betriebszeit gesehen zu keiner Nettostoffumsetzung kommt.

Wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich, weist darüber hinaus die Sensorkennlinie im kinetisch limitierten Bereich ( $f > 100\text{kHz}$ ) keine Abhängigkeit von der am Sensor anliegenden Spannung auf. Insbesondere bei batteriegetriebenen Systemen mit der vom Ladezustand abhängigen Klemmenspannung ist dieser Vorteil nicht zu unterschätzen.

Durch die Impedanzspektroskopie ist die minimale Frequenz des Ansteuersignals ermittelt worden, bei der gerade noch kein Nettostoffumsetzung erfolgt.

Von der Ansteuer- und Auswerteelektronik muss daher garantiert werden, dass im Frequenzspektrum des Ansteuersignals keine Anteile unterhalb von 100kHz und insbesondere keine Gleichstromanteile vorhanden sind. Dies kann von einer einfachen, energieoptimierten Elektronik ohne Ausgleich der Drift- und Temperaturabhängigkeiten der Bauelemente nicht erwartet werden. Eine Verminderung der Anforderung an die Auswerteelektronik erreichen jedoch die zyklometrischen Untersuchungen im nächsten Abschnitt.

### 2.1.2 Zyklische Voltametrie

Mit Hilfe der zyklischen Voltametrie sollen für die verschiedenen Dosierlösungen die Überspannungen  $\eta_{max}$  ermittelt werden, bei denen eine elektrochemische Reaktion einsetzt. Sind diese Überspannungen bekannt, können die Anforderungen an die Elektronik weiter eingeschränkt werden, indem im Frequenzspektrum des Ansteuersignals Frequenzanteile unter 100kHz mit einer Amplitude von bis zu  $\eta_{max}$  zugelassen werden können, ohne dass es zu einer Stoffumsetzung kommt. Mit dieser Begrenzung der maximalen Amplitude wird die Stoffumsetzung im niederfrequenten Bereich durch die kinetische Hemmung der Reaktion verhindert.

Bei der Dreieckspannungsmethode, auch zyklische Voltametrie genannt, wird das Elektrodenpotenzial mit konstanter Geschwindigkeit zwischen einem oberen und einem unteren Umkehrpotenzial verfahren. Dabei werden Elektrodenpotenzial und Elektrodenstrom aufgezeichnet, so dass man geschwindigkeitsabhängige Strom- / Potenzialkurven erhält. Die zur Untersuchung verwendeten Potenzialänderungsgeschwindigkeiten lagen zwischen 100 – 600mV/s und waren genügend langsam, um an der Elektrode quasistationäre Zustände erwarten zu können [4, 6]. Das Verfahren der quasistationären Dreieckspannungsmethode ist zum Aufzeichnen der Strom- / Potenzialkurven geeigneter als das stationäre, direkte Messen des Elektrodenstroms bei einem gewissen Elektrodenpotenzial, da die Messung für einen kompletten Spannungsbereich auf einmal erfolgt und somit reproduzierbarer ist.

#### Messaufbau für die zyklische Voltametrie

Zum reproduzierbaren Messen an festen Metallelektroden, wie sie beim Leitwertensensor vorliegen, wird die in Abbildung 2.7 schematisch dargestellte potentiostatische Dreielektrodenanordnung benötigt [4, 5, 13].

Der im Potentiostaten vorhandene Funktionsgenerator erzeugt die gewünschte Dreieckspannung und legt sie der Regelung als Sollwert  $\varphi_{soll}$  vor. Die Regelung führt nun in weniger als  $10\mu s$  den Strom  $I$  über die Gegenelektrode  $GE$  zur Arbeitselektrode  $AE$  so nach, dass die Potenzialdifferenz  $\varphi_{ist}$  zwischen der Referenzelektrode  $RE$  und der Arbeitselektrode  $AE$  dem Sollwert  $\varphi_{soll}$  entspricht. Dabei wird das Potenzial des Elektrolyten mit einer Referenzelektrode stromlos gemessen.

Zur Datenaufnahme mit einem PC wird die über dem Messwiderstand  $R_M$  abfallende und dem Strom  $I$  proportionale Spannung mit einem Signalvorverstärker verstärkt und von einem A/D-Wandler digitalisiert. Die Signalvorverstärkung ist notwendig, da die zu messenden Ströme aufgrund der kleinen Fläche der Mikroelektroden im Bereich einiger Nano- bis Mikroampere liegen. Die Sollspannung des Funktionsgenerators wird von einem Vorverstärker verstärkt, um den Dynamikbereich des A/D-Wandlers voll ausnutzen zu können.

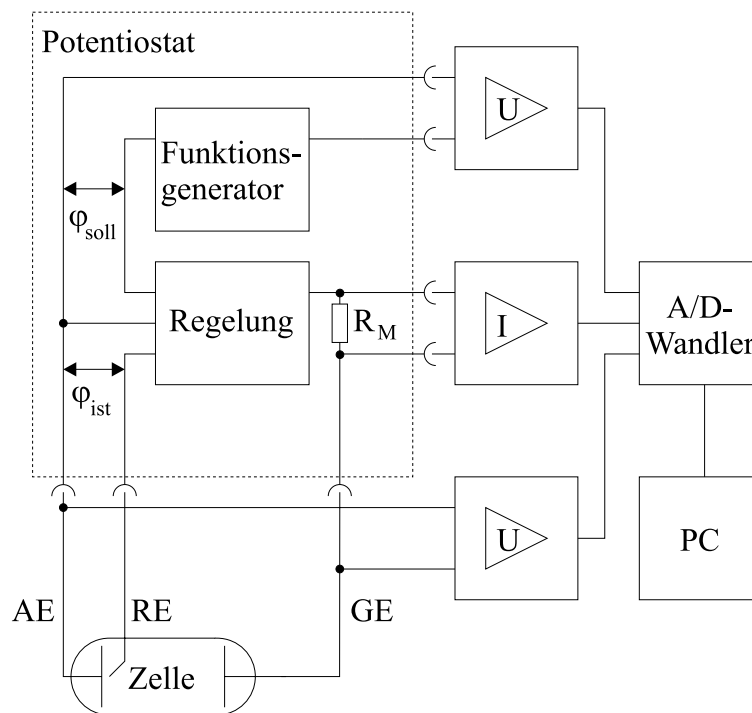


Abbildung 2.7: Potentiostatisch angesteuerte Dreielektrodenanordnung (schematisch). Die Spannungsmessung zwischen GE und AE wird zum Abbilden der Klemmenspannung auf die anliegende Überspannung verwendet.

Wie in der Abbildung 2.7 angedeutet, wird die Referenzelektrode in makroskopischen Aufbauten unmittelbar vor der Arbeitselektrode platziert. Dadurch ist gewährleistet, dass der Spannungsabfall über dem Elektrolyten  $IR_E$  möglichst gering ist und die Messung des Potentials möglichst wenig verfälscht wird. Diese Bedingung ist für Mikroelektroden nicht zu erfüllen, da die Referenzelektrode hierfür deutlich kleiner als die bereits sehr kleinen Mikroelektroden sein müsste.

Bei der mikrotechnischen Realisierung der Elektrodenstrecke stehen sich die Flächen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode nicht senkrecht gegenüber, sondern liegen, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, in einer Ebene. Die Positionierung der zwar kleinen, aber immer noch makroskopischen Referenzelektrode sollte so im Leitelektrolyten erfolgen, dass sich die Sondenöffnung der Referenzelektrode zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode und in geringem

Abstand über der Sensoroberfläche befindet. Die Referenzelektrode berührt dann den Strompfad tangential. Ein Fehler in der  $IR_E$ -Kompensation durch zu nahes Platzieren infolge einer Abschirmung der örtlichen Elektrodenoberfläche kann ausgeschlossen werden, sobald sich ein wenige hundert Mikrometer dicker Flüssigkeitsfilm zwischen der Referenzelektrode und der Sensoroberfläche befindet. Da der Abstand der Mikroelektroden gering ist, fällt die resultierende Höhe des Strompfads ebenfalls gering aus. Darüber hinaus ist die Höhe des Strompfades durch die kapillare Führung des Elektrolyten im Puffervolumen des realen Mikrodosiersystem ebenfalls auf wenige hundert Mikrometer beschränkt. Die Größe des  $IR_E$ -Fehlers wird weiter unten abgeschätzt.

Um die Referenzelektrode so genau positionieren zu können, war der in Abbildung 2.9 dargestellte Messadapter erforderlich. Durch den Messadapter kann die Referenzelektrode senkrecht zur Sensorebene verfahren und somit die gewünschte Dicke des Flüssigkeitsfilms eingestellt werden. Der Abstand der Sondenöffnung von der Sensoroberfläche wurde mit einer Lehre auf  $500\mu\text{m}$  eingestellt. Anschließend wurde die auszumessende Elektrodenstrecke mit Hilfe der Positionierhilfen parallel zur Sensorebene verfahren und genau vor der Sondenöffnung positioniert. Die Kontrolle der Sensorposition erfolgte dabei optisch. Der Abstand der Sondenöffnung zur Arbeitselektrode beträgt somit weniger als ein Millimeter.

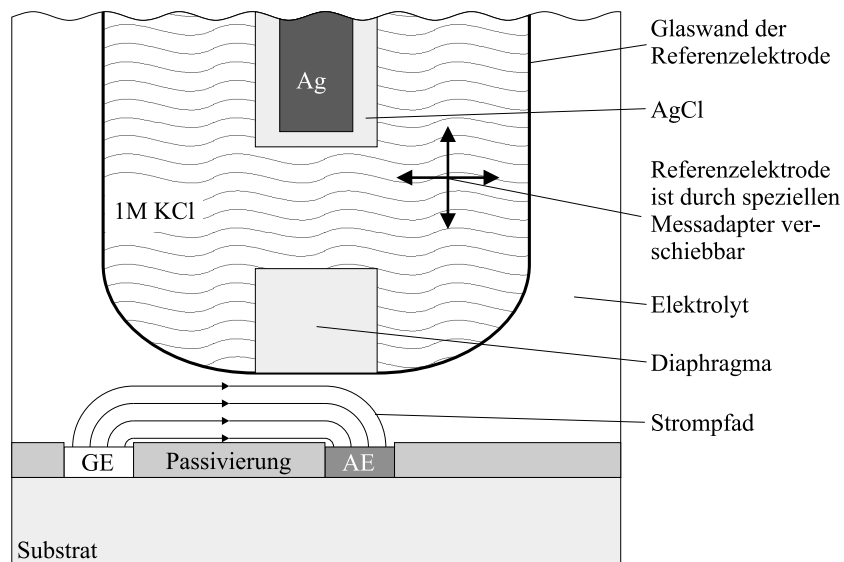


Abbildung 2.8: Positionierung der Referenzelektrode.

Da der  $IR_E$ -Fehler  $\Delta\varphi$  aber selbst in gutleitenden Elektrolyten schnell erhebliche Werte annehmen kann [4], wurde versucht, diesen Fehler mit dem Abschaltverfahren [14] zusätzlich explizit zu ermitteln und zu berücksichtigen.

Dabei wird der Strom für sehr kurze Zeiten abgeschaltet. Der  $IR_E$ -Spannungsabfall tritt nämlich nur bei Stromfluss auf und verschwindet beim Abschalten des Stromes sofort. Die Doppelschichtkapazität bleibt jedoch di-

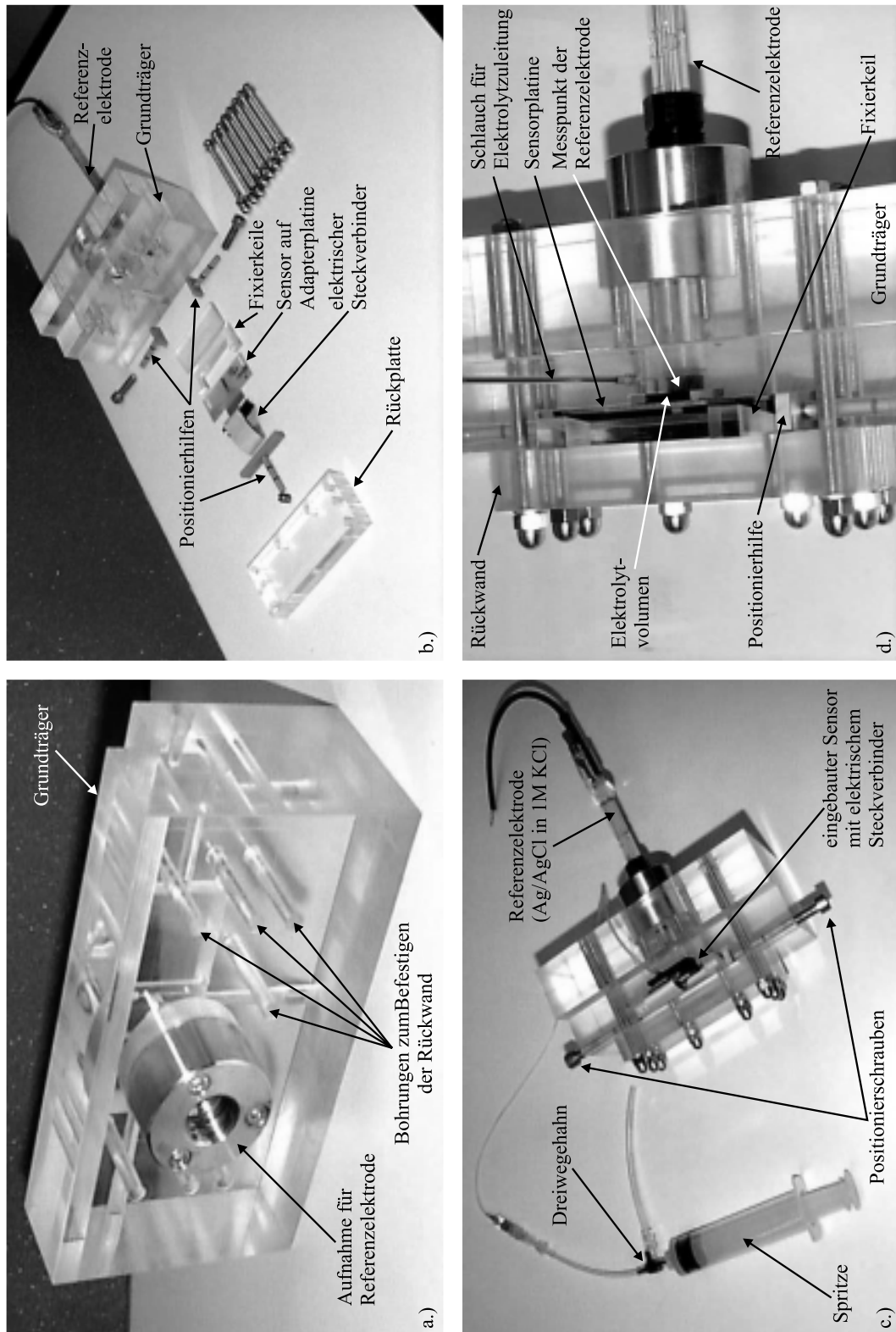


Abbildung 2.9: Messadapter zum Positionieren der Referenzelektrode vor dem Sensor: a.) Grundträger, b.) Explosionsdarstellung des demontierten Messadapters, c.) montierter Messadapter mit Spritze zur Elektrolytbefüllung, d.) Nahaufnahme der Sensorhalterung.

rekt nach dem Abschalten des Stromes geladen, so dass das Elektrodenpotential noch für einige Millisekunden auf seinem alten Wert verharret, bevor es dann exponentiell abklingt. Der  $IR_E$ -Fehler kann daher durch die Differenz der unmittelbar vor und kurze Zeit nach dem Abschalten des Stromes gemessenen Potenziale messtechnisch bestimmt werden [4]. Im Potentiostaten wird dann in der elektronischen Regelung  $\Delta\varphi$  auf das Sollpotential  $\varphi_{soll}$  addiert, so dass  $IR_E$ -kompensierte Direktmessungen durchgeführt werden können.

Die Ströme, die zwischen der Gegen- und der Arbeitselektrode flossen, waren aufgrund der kleinen Fläche der Mikroelektroden gering und lagen im Mikroampere-Bereich. Die Regelung des verwendeten Potentiostaten war jedoch nicht in der Lage, diese Ströme im Mikroampere-Bereich zeitaufgelöst stabil zu regeln, so dass das Abschaltverfahren nicht eingesetzt werden konnte. Allerdings beträgt bei derart geringen Stromstärken — selbst wenn der Elektrolytwiderstand einige Kiloohm betragen würde — der  $IR_E$ -Fehler maximal wenige Millivolt. Er kann daher für die verwendeten Mikroelektroden und Leitelektrolyte vernachlässigt werden.

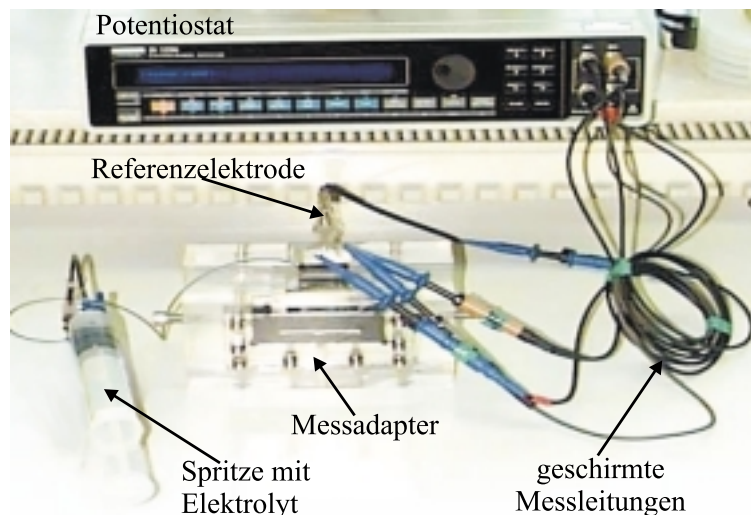


Abbildung 2.10: An den Potentiostaten angeschlossener Messadapter mit Spritze zur Elektrolytbefüllung.

Sämtliche Messungen wurden mit einer Silber/Silberchlorid-Elektrode in 1M KCl als Referenzelektrode durchgeführt. Das Gleichgewichtspotenzial einer solchen Elektrode beträgt  $+0.2368\text{V}$  gegenüber der Normalwasserstoffelektrode NHE [4].

Beim realen Einsatz des Mikrodosiersystems steht jedoch keine Referenzelektrode zur stromlosen Messung der Elektrodenpotenziale zur Verfügung und die Elektrodenstrecken müssen in Zweielektrodenanordnung betrieben werden. Aus diesem Grund wurden die vom Potentiostaten über die komplette Zelle angelegten Klemmenspannungen mit einem weiteren Instrumentenverstärker zusätzlich aufgezeichnet. Eine Abbildung der Klemmenspannungen auf die

sich einstellenden Überspannungen wurde somit möglich.

### Strom- / Potenzialkurven

In der Abbildung 2.11 sind die für die verschiedenen Elektrolyte nach einigen Potenzialdurchläufen aufgezeichneten Voltamogramme dargestellt.

Die Geometrie der für die Messung verwendeten Sensoren ist aus Abbildung 5.3 ersichtlich. Für die Messung wurde eine Einzelelektrode als Arbeitselektrode und der Fluidkontakt als Gegenelektrode verwendet. Die Fläche der Arbeitselektrode betrug etwa  $0.04\text{mm}^2$  und die geometrische Fläche der Gegenelektrode betrug etwa  $0.69\text{mm}^2$ . Die geometrische Fläche der Gegenelektrode wird jedoch aufgrund ihrer linearen Ausdehnung und der Benetzung mit einem Leit-elektrolyten nur partiell zur Stromführung zu einer speziellen Arbeitselektrode beitragen und somit deutlich größer als die elektrisch wirksame Fläche sein. Der kleinste Abstand zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode in der Sensorebene betrug etwa  $700\mu\text{m}$ .

Wie aus der Abbildung ersichtlich, fließt bereits vor Überschreiten der eigentlichen Zersetzungsspannungen ein sehr geringer Strom über die Elektrodenstrecke. Dieser Strom wird durch die kontinuierliche Änderung des Elektrodenpotenzial  $\phi$  verursacht und führt zum Aufbau von Chemiesorptionsschichten [4]. Die zum Laden der Doppelschichtkapazität  $C_D$  benötigten Ströme können aufgrund der kleinen Kapazität der Mikroelektroden vernachlässigt werden.

Bei den unterschiedlichen Elektrolyten finden — wie zu erwarten — unterschiedliche elektrochemische Reaktionen statt, deren nähere Diskussion den Rahmen dieser Abhandlung allerdings sprengen würde. Für den Betrieb des Sensors ist es darüber hinaus auch nur wichtig zu wissen, wie groß bzw. wie klein die Elektrodenpotenziale maximal sein dürfen, damit sie noch gerade unter bzw. über den Zersetzungsspannungen der in den verschiedenen Elektrolyten vorkommenden Ionen liegen. Gesucht wird daher die kleinste Zersetzungsspannung aller untersuchten, kathodischen Reduktionen und die größte Zersetzungsspannung hinsichtlich aller untersuchten, anodischen Oxidationen.

Laut Abbildung 2.12 findet in dem Satz der vermessenen Systeme die erste Reduktion beim Elektrolyten eins bei einer Klemmenspannung von  $+0.71\text{V}$  statt. Die erste Oxidation findet bei den vermessenen Systemen hingegen beim Elektrolyten sieben bei einer Klemmenspannung von  $-0.18\text{V}$  statt.

Die Amplituden der im Frequenzspektrum des Elektrodenansteuersignals unterhalb von  $100\text{kHz}$  vorkommenden Frequenzen dürfen daher maximal  $0.18\text{V}$  betragen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die angegebene Grenze nur für den Satz der vermessenen Elektrolyte gilt. Bei einem unbekanntem Elektrolyten könnte bei einer Klemmspannungsamplitude einer Frequenz unterhalb der Übergangsfrequenz vom diffusionslimitierten in den kinetisch limitierten Bereich von  $0.18\text{V}$  das Zersetzungspotenzial einer chemischen Komponente bereits überschritten worden sein. Allgemein gilt: Je kleiner die Amplituden der Frequenzanteile unterhalb  $100\text{kHz}$  sind, desto langzeitstabiler werden die

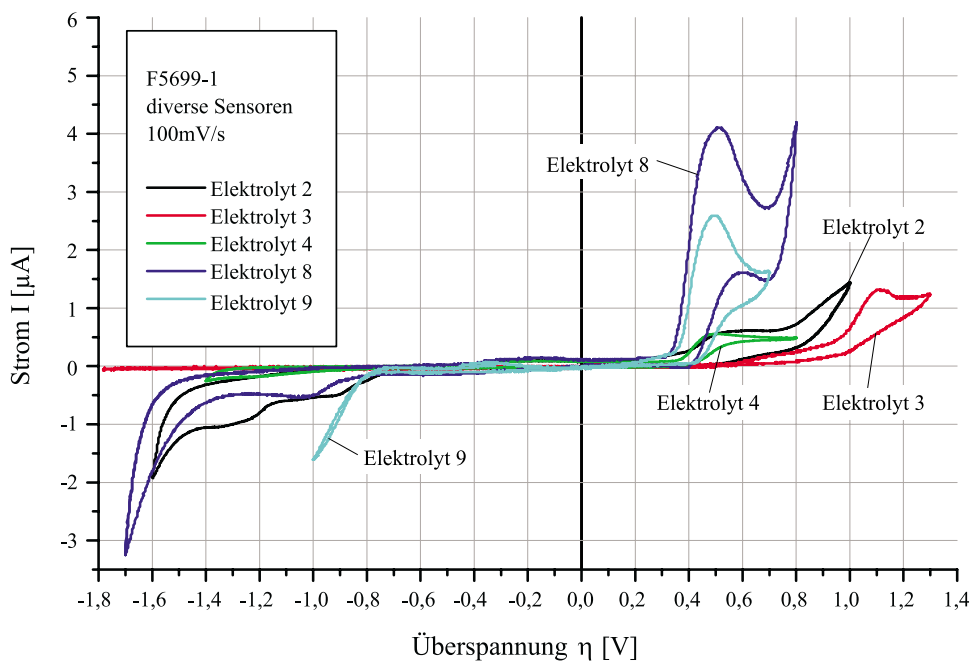
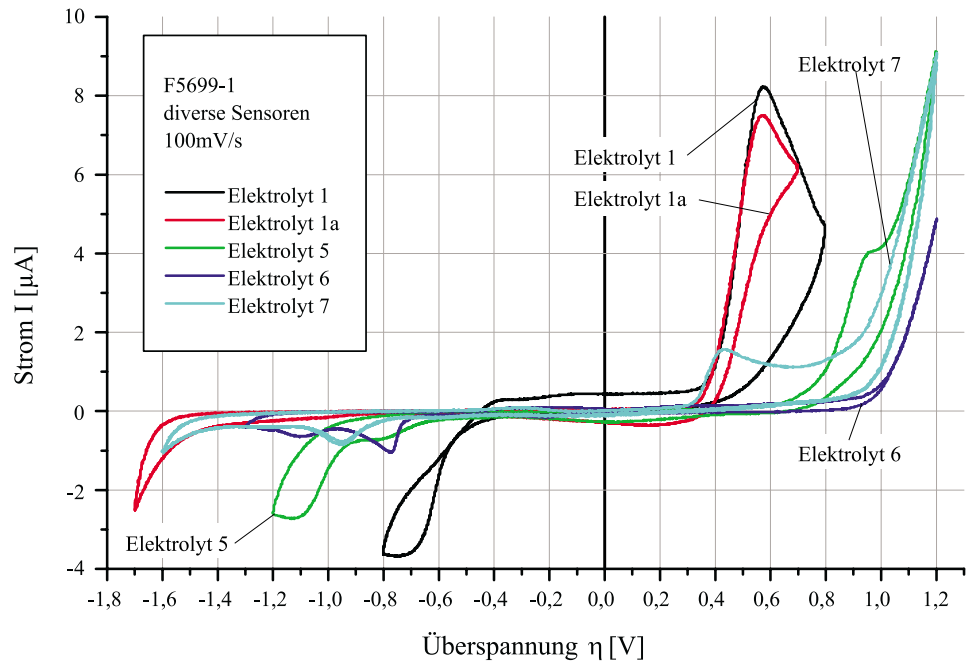


Abbildung 2.11: Zyklische Voltamogramme der vermessenen Elektrolyte bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 100mV/s.



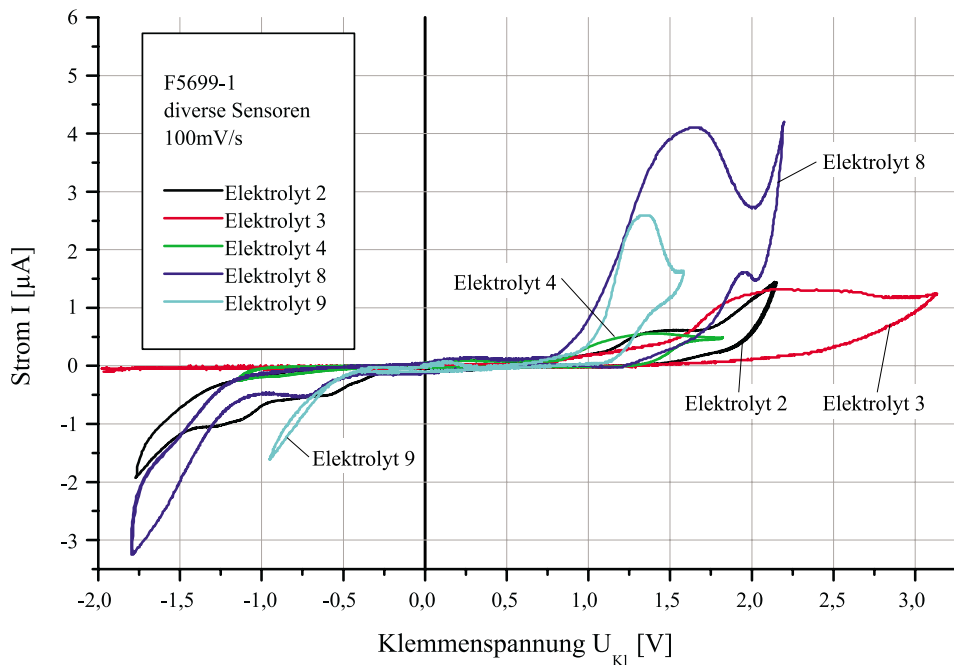
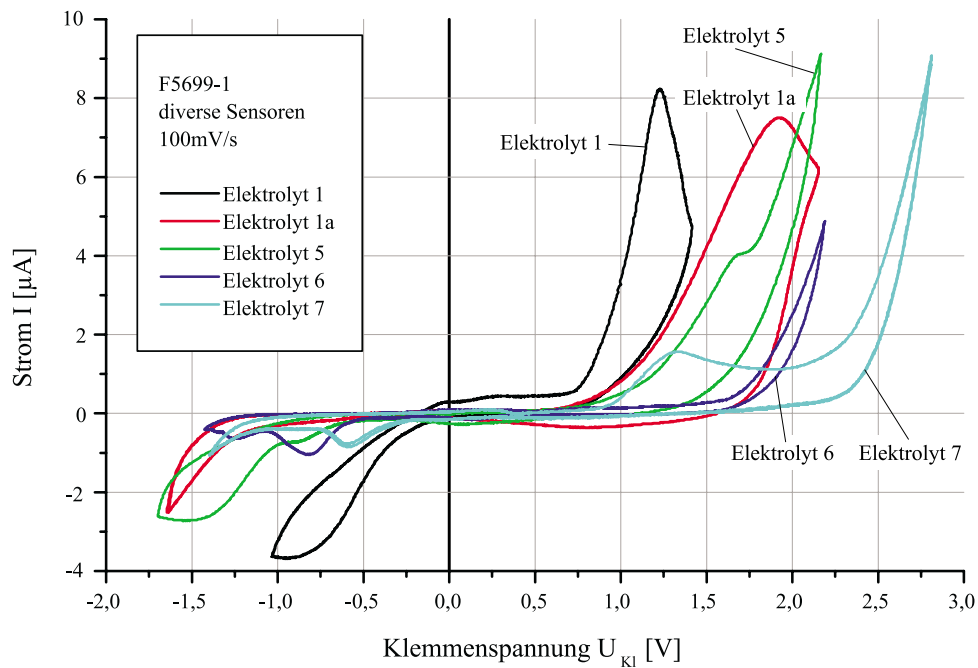


Abbildung 2.12: Zyklische Voltammogramme der über der kompletten Zelle abfallenden Klemmenspannungen bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 100mV/s.

Sensoren sein. Dennoch hat die angegebene Grenze einige Aussagekraft, da sie auf der Basis der am häufigsten zu dosierenden Elektrolyte ermittelt worden ist.

## 2.2 Kennlinien bei hochfrequenter Ansteuerung

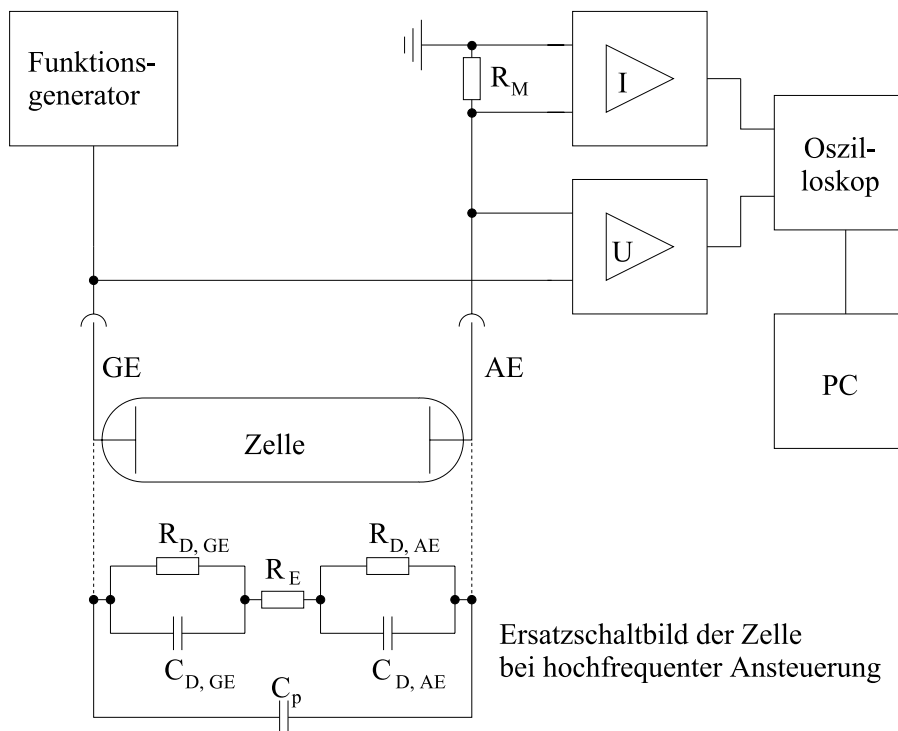


Abbildung 2.13: Messaufbau zur Aufnahme der Kennlinie bei einem hochfrequenten Rechtecksignal in Zweielektrodenanordnung (schematisch).

Die Auswertung der Leitwertsensoren im autarken Mikrodosiersystem muss einfach und energieoptimiert ablaufen. Eine potentiostatische Ansteuerung in einer Dreielektrodenanordnung oder eine impedanzspektroskopische Auswertung ist viel zu komplex. Die einfachste Möglichkeit der Auswertung besteht im Betrieb einer Zweielektrodenanordnung, die mit einem Vergleichswiderstand einen Spannungsteiler bildet. Zur Ansteuerung der Zweielektrodenanordnung muss die Gleichspannung der Batterie in eine Wechselspannung — wie z. B. eine Rechteckspannung — überführt werden. Die Wandlung der Gleichspannung in eine andere Signalform wie ein Dreieck- oder eine Sinusspannung wäre wiederum zu aufwendig. Um allerdings die im vorherigen Abschnitt diskutierten Kriterien an das Frequenzspektrum erfüllen zu können, muss das Rechtecksignal bipolar sein. Im Folgenden soll daher die Kennlinie des Leitwertsensors bei einer Ansteuerung mit einem bipolaren Rechtecksignal von 200kHz untersucht werden.

Dazu kommt der in Abbildung 2.13 dargestellte Messaufbau zum Einsatz. Das vom Funktionsgenerator erzeugte bipolare und gleichspannungsfreie Rechtecksignal wird an die Gegenelektrode der Elektrodenstrecke geschaltet. Die Arbeitselektrode ist über einen Strommesswiderstand  $R_M$  mit der Masse verbunden. Mittels eines Differenzverstärkers zur Impedanzwandlung wird der Spannungsabfall über der Zweielektrodenanordnung und mittels eines Instrumentenverstärkers zur Impedanzwandlung und Verstärkung wird der stromproportionale Spannungsabfall über dem Messwiderstand gemessen. Beide Signale werden mit einem Oszilloskop aufgezeichnet und auf einem PC gespeichert.

Im Ersatzschaltbild können die in Abbildung 2.2 dargestellten Komponenten der Warburg-Impedanz ( $R_K$  und  $C_K$ ) vernachlässigt werden, da die Elektrodenstrecke hochfrequent angesteuert wird. Der Einfluss dieser Bauelemente nimmt, wie bereits früher gezeigt, mit  $1/\sqrt{\omega}$  ab.

### 2.2.1 Kennlinien für unterschiedliche Flüssigkeiten

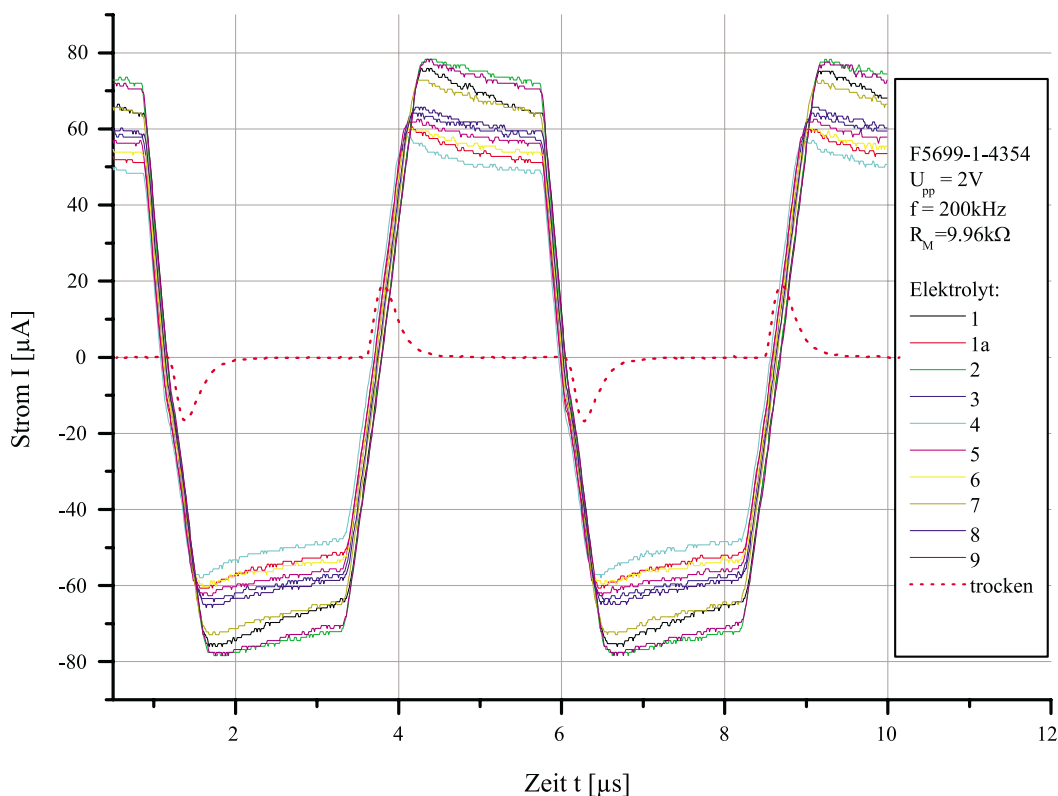


Abbildung 2.14: Strom- / Zeitkurven der mit unterschiedlichen Elektrolyten benetzten Elektrodenstrecke in Zweielektrodenanordnung bei einer Ansteuerung mit einem bipolaren Rechtecksignal von 200kHz.

In Abbildung 2.14 sind die zeitabhängigen Stromverläufe der mit den unterschiedlichen Elektrolyten benetzten Elektrodenstrecke in Zweielektrodenan-

ordnung bei einer Ansteuerung mit einem bipolaren Rechtecksignal von 200kHz dargestellt.

Die Amplitude des Rechtecksignals betrug 1V. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Elektrolytwiderstände  $R_E$  und Durchtrittswiderstände  $R_D$  ist das Teilungsverhältnis des Spannungsteilers bei verschiedenen Elektrolyten leicht unterschiedlich, so dass über dem Sensor unterschiedliche Spannungen abfallen.

Die resultierenden Ströme sind deshalb für die unterschiedlichen Elektrolyte ebenfalls leicht verschieden, weisen gegenüber dem unbenetzten Zustand aber einen signifikanten Signalhub von mehr als zwei Größenordnungen auf. Die Flankenanstiegs- und abstiegszeiten von circa  $0.8\mu\text{s}$  entstehen durch die endliche Spannungssteigerungsgeschwindigkeit der verwendeten Instrumentenverstärker.

In Abbildung 2.15 sind die aus den Messungen erzielten Gesamtwiderstände der Elektrodenstrecke über die unterschiedlichen Elektrolyte aufgetragen. Zum besseren Vergleich enthält die Abbildung auch die Messergebnisse des unbenetzten Sensors, sowie des Messaufbaus ohne eingebauten Sensor.

Die effektiven Gesamtwiderstände der benetzten Elektrodenstrecke liegen im Satz der vermessenen Elektrolyte selbst für den am schlechtesten leitenden Elektrolyten unter  $10\text{k}\Omega$ . Der Abstand zum Trockenwiderstand von über  $1200\text{k}\Omega$  ist somit auf den ersten Blick mehr als ausreichend.

Tatsächlich erkennt man bei genauerem Hinsehen, dass der effektive Gesamtwiderstand des Messaufbaus *ohne* eingebauten Sensor  $R_{\text{Messaufbau}}$  mit circa  $1280\text{k}\Omega$  nur geringfügig größer ist als der gemessene Gesamtwiderstand bei eingebautem, trockenem Sensor  $R_{\text{ges}}$ .

Bei eingebautem Sensor liegen  $R_{\text{Messaufbau}}$  und der eigentliche Trockenwiderstand des Sensors  $R_{\text{Sensor}}$  parallel, so dass gilt:

$$\frac{1}{R_{\text{ges}}} = \frac{1}{R_{\text{Sensor}}} + \frac{1}{R_{\text{Messaufbau}}} \quad \Longrightarrow \quad (2.18)$$

$$R_{\text{Sensor}} = \frac{R_{\text{ges}}}{1 - \frac{R_{\text{ges}}}{R_{\text{Messaufbau}}}} \quad (2.19)$$

Da der Quotient im Nenner fast eins beträgt, ist die resultierende Differenz eine sehr kleine Zahl und der Trockenwiderstand des Sensors kann auf viele Megaohm abgeschätzt werden.

Eine zusätzliche Erhöhung des relativen Signalhubs kann daher durch eine Verkleinerung der parasitären Kapazitäten der Auswerteschaltung effektiv erzielt werden.

### 2.2.2 Eintrocknung von Leitelektrolyten

Das Puffervolumen muss belüftet sein, damit ein Druckaufbau die kapillare Befüllung nicht verhindert. Aufgrund dieser Belüftung und infolge des Abdampfens des Lösungsmittels an der Abgabestelle können die zu dosierenden

Flüssigkeiten bei sehr langem Standby-Betrieb der Dosiervorrichtung eintrocknen. Der Feststoffanteil beträgt in den zu dosierenden Flüssigkeiten nur wenige Volumenprozent, so dass der Eintrocknungsvorgang mit einem sehr großen Volumenschwund verbunden ist. Aufgrund dieser starken Verdünnung ändern sich die rheologischen Eigenschaften erst dann merklich, wenn mehr als 95 Gewichtsprozent des Lösungsmittels verdunstet sind. Bis zu dieser Grenze bleiben die Flüssigkeiten dünnflüssig genug, um den Gesetzen der Kapillarität zu gehorchen.

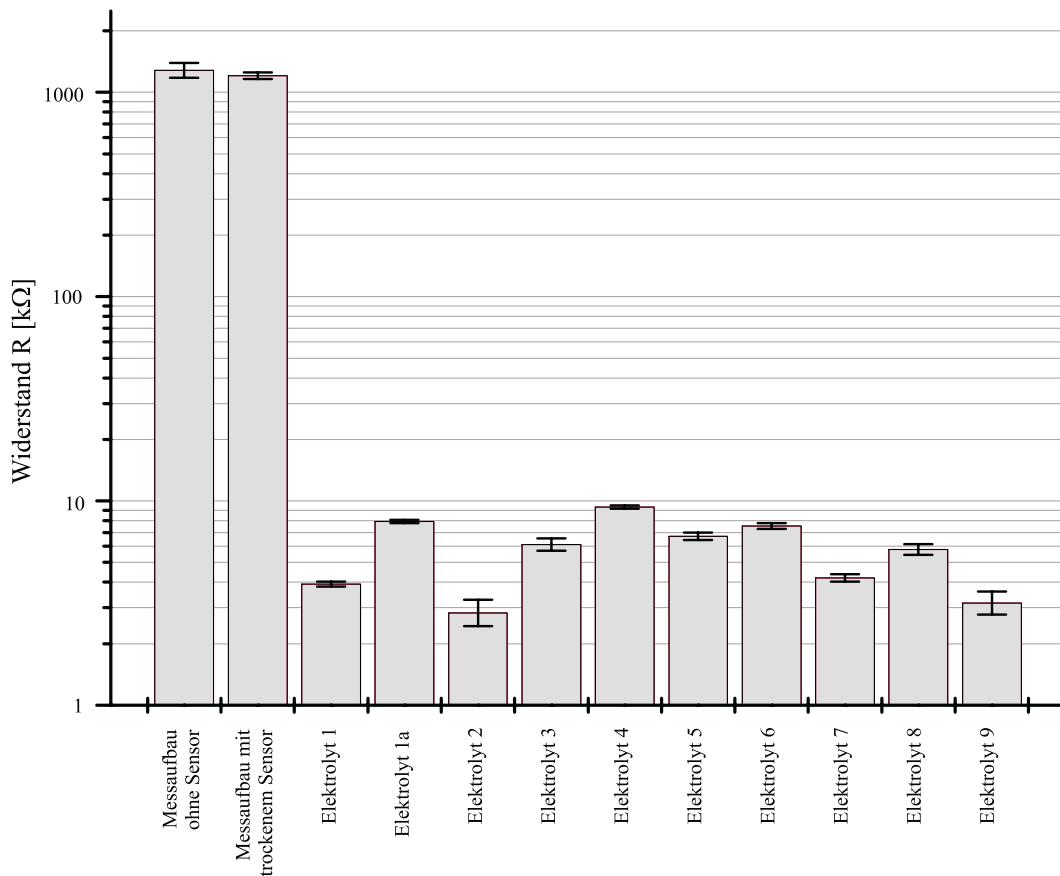


Abbildung 2.15: Effektive Gesamtwiderstände der mit unterschiedlichen Elektrolyten benetzten Elektrodenstrecke in Zweielektrodenanordnung bei einer Ansteuerung mit einem bipolaren Rechtecksignal von 200kHz.

Beim Abdampfen des Lösungsmittels wird bei geschlossenem Ventil der Meniskus im Pufferreservoir aufgrund der kapillaren Dimensionierung zurückwandern. Der schlimmste Fall beim Eintrocknen liegt vor, wenn das Pufferreservoir vor dem Übergang in den Standby-Betrieb komplett gefüllt war. Durch die große Volumenabnahme und die lange anhaltende Dünnflüssigkeit sollte jedoch selbst bei diesem Störfall der Feststoffanteil durch den kontinuierlichen Rückzug des Meniskus erst in den fertigungsbedingten Totvolumina vor dem Sensor oder in den Leitungsabschnitten nach dem Ventil abgelagert werden. Ein normaler Kontakt des Sensors mit dem Feststoff ist aus diesen Gründen

nicht zu erwarten.

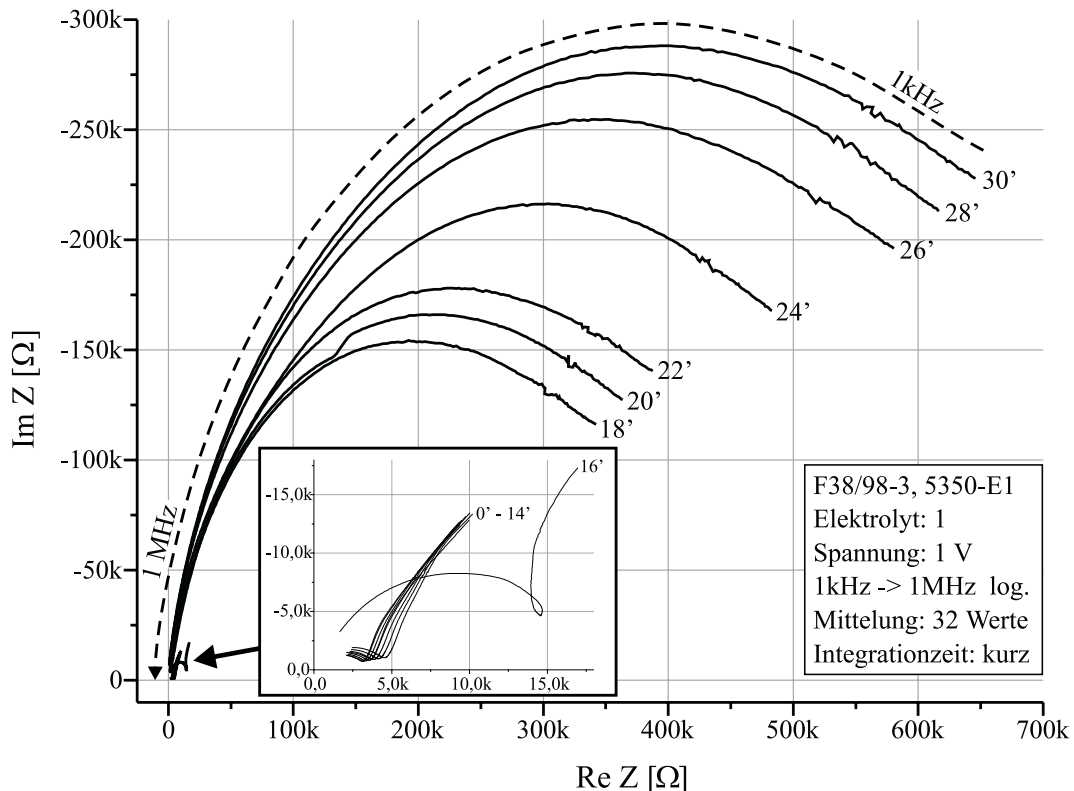


Abbildung 2.16: Impedanzspektroskopie des Eintrocknens: Im eingefügten Bild sind die Messkurven der ersten 16 Minuten dargestellt.

Das Verhalten der einzelnen Sensorprinzipien auf höhere Feststoffkonzentration ist aber für folgende Betriebsfälle interessant:

1. Während des Eintrocknens wird das Dosiersystem eingeschaltet:  
Im ersten Moment sieht der Sensor eine konzentriertere Dosierlösung, deren Füllstand richtig ermittelt werden sollte. Da sich das Eintrocknen jedoch über sehr lange Zeiträume vollzieht, gleicht sich die Konzentrationserhöhung an der Verdunstungsstelle durch eine Diffusion in das verbleibende Restvolumen des Elektrolyten aus. Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist dadurch die Feststoffkonzentration im gesamten Elektrolyten gleich. Die unvermeidbaren Totvolumina durch kapillare Leitungen, T-Stücke und Übergangsstücke garantieren daher, dass das Lösungsmittel in der mit dem Sensor in Kontakt befindlichen Flüssigkeit maximal zu 75% verdunstet ist. Mit der verbundenen Volumenabnahme ist zwar nur ein Bruchteil der Sensorfläche mit der modifizierten Dosierlösung in Kontakt, einzelne Elektrodenpaare können jedoch komplett mit dem höher konzentrierten Elektrolyten benetzt sein. Der große Volumenschwund macht beim Einschalten aber ein sofortiges Nachführen von

regulär konzentrierter Dosierlösung notwendig, so dass aufgrund der starken Verdünnung der regulären Dosierlösung wieder eine annähernd reguläre Konzentration hergestellt wird. Aus diesen Gründen kann dieser Fall als unkritisch betrachtet werden. Kritischer ist der nächste Fall.

2. Das Dosiersystem bleibt sehr lange eingeschaltet, obwohl keine Flüssigkeit abgegeben wird:

Der durch das kontinuierliche Abdampfen des Lösungsmittels verursachte Volumenschwund wird bei diesem Störfall von der Regelung des Dosiersystems ausgeglichen, indem aus dem Vorratsbehälter immer wieder regulär konzentrierte Dosierlösung nachgefüllt wird. Dadurch reichert sich der Feststoffanteil im Pufferreservoir nach und nach an. Bei komplett gefülltem Vorratsbehälter wäre der zur Verfügung stehende Feststoffanteil ausreichend, um im Pufferreservoir und in den Leitungsabschnitten nach dem Ventil über 95%-ig konzentrierte Lösungen zu erhalten.

Mit den äußerst geringen Verdunstungsraten müsste aber über sehr lange Zeiträume diese Situation vorliegen, so dass unter Berücksichtigung der Betriebsweise und der erwarteten Lebensdauer der Batterien es äußerst unwahrscheinlich ist, dass es zu höheren Feststoffkonzentrationen kommt. Da die Situation aber nicht ausgeschlossen ist, soll das Verhalten der einzelnen Sensorkonzepte für höhere Feststoffkonzentrationen untersucht werden.

In Abbildung 2.16 ist der Eintrocknungsvorgang einer zu dosierenden Flüssigkeit gemessen worden. Dazu wurde die zu vermessende Elektrodenstrecke mit einigen Tropfen des regulär konzentrierten Leitelektrolyten benetzt. Während der Eintrocknung des Tropfens an der Luft wurden anschließend in regelmäßigen Abständen impedanzspektroskopische Aufnahmen aufgezeichnet. Das Eintrocknen vollzog sich aufgrund der hohen Umgebungstemperaturen von circa 40°C über etwa eine halbe Stunde.

Wie ersichtlich, unterscheiden sich die Kurven in den ersten vierzehn Minuten nur sehr gering voneinander, obwohl mit der ständigen Verdunstung die Feststoffkonzentration kontinuierlich zunimmt. In diesem Zeitbereich war der Leitelektrolyt noch ausreichend dünnflüssig. Erst die nach 16 Minuten für den dann relativ dickflüssigen Leitelektrolyten aufgenommene Kennlinien zeigten ein deutliches Abweichen von den regulären Kurven der dünnflüssigen Elektrolyte. Die nach 18 – 30 Minuten aufgenommenen Kurven zeigen, dass der Elektrolyt immer pastöser wird und mit zunehmender Zeit weiter zum Feststoff eintrocknet. Die fluidische Charakteristik des Elektrolyten kann somit mit einer Impedanzspektroskopie bestimmt werden.

Um die Abhängigkeit der Kennlinie von der Feststoffkonzentration näher untersuchen zu können, wurde der Elektrolyt im Becherglas auf gewisse Konzentrationen eingekocht. Da in der realen Auswerteschaltung keine aufwendige Impedanzspektroskopie durchgeführt werden kann, wurde der Eintrocknungsvorgang mit der in Abbildung 2.13 dargestellten Elektronik unter Verwendung einer bipolaren Rechteckspannung von 200kHz vermessen. In Abbildung 2.17

sind die so ermittelten Gesamtwiderstände der Elektrodenstrecke für die unterschiedlichen Konzentrationen aufgetragen.

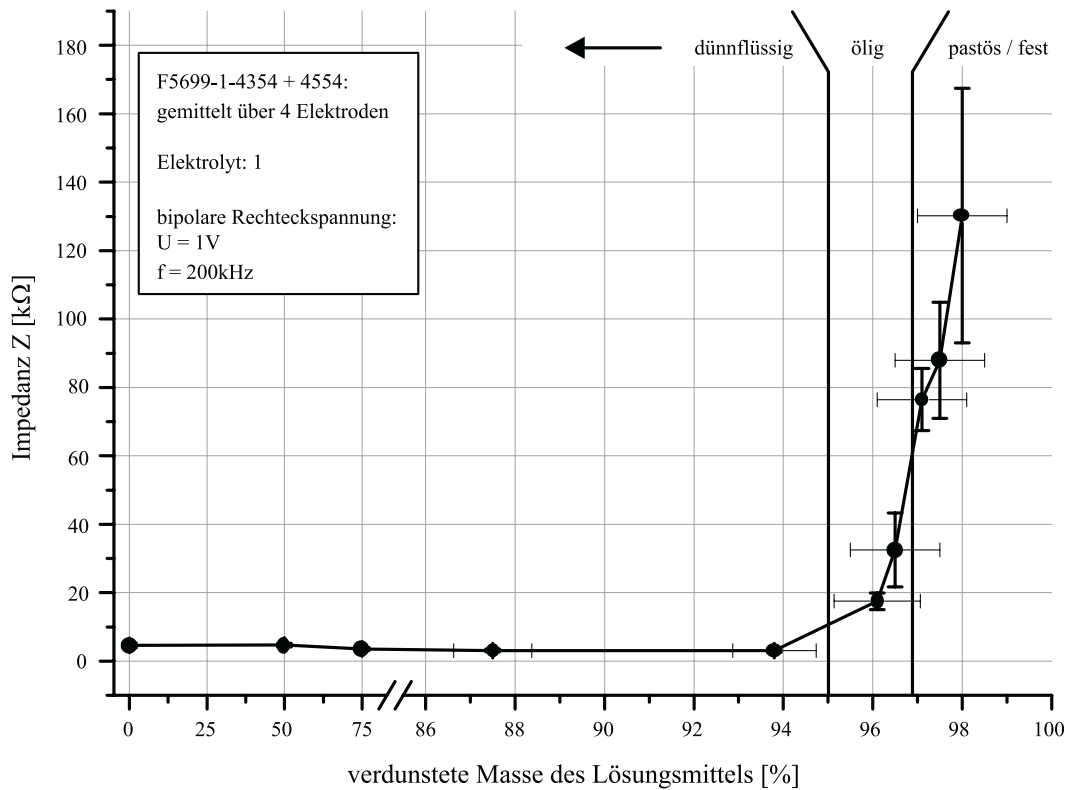


Abbildung 2.17: Gesamt widerstand der Elektrodenstrecke während des Eintrocknens. Die verwendeten Konzentrationen wurden durch sukzessives Einkochen des Elektrolyten hergestellt.

Die Abbildung zeigt, dass die Kennlinie des Leitwertsensors nur sehr schwach von den Konzentrationsänderung des Elektrolyten im dünnflüssigen Bereich abhängt. Erst beim Übergang von dem dünnflüssigen in den pastösen Bereich ändert sie sich schlagartig, so dass selbst mit einer einfachen Auswerteelektronik der eingetrocknete Zustand sicher detektiert werden kann.

## 2.3 Auswerteelektronik für Elektrodenarrays

Die vorgestellten Leitwertsensoren können zwar mit einer Vielzahl von elektrischen Verfahren ausgewertet werden, aufgrund der vom autarken Dosiersystem geforderten Randparameter sind jedoch nur einfache elektronische Schaltungen anwendbar, die auch bei der Auswertung von Elektrodenanordnungen angewendet werden können.

Um darüber hinaus in weiten Grenzen von der Zusammensetzung der zu dosierenden Flüssigkeit unabhängig zu sein, sollen die einzelnen Elektroden diskret



ausgewertet werden. Betrachtet werden nur die beiden Benetzungszustände „nass“ und „trocken“ für jedes einzelne Elektrodenpaar, so dass die Elektrodenstrecken bei einer Ansteuerung mit einem bipolaren Rechtecksignal von 200kHz ihren Widerstand vom Trockenwiderstand  $R_{trocken} \gg 1200\text{k}\Omega$  zum Nasswiderstand  $R_{nass} < 10\text{k}\Omega$  umschalten.

Die einfachste Auswertemöglichkeit besteht darin, die Elektrodenstrecke in eine rein ohmsche, wheatstonesche Brücke einzubauen und die Brücken mit einem Komparator abzutasten. Aufgrund der Brückenverstimmung fährt der Komparator entweder in die positive oder negative Sättigung. Ein Zweig der Brücke wird dabei aus einem Trimmer aufgebaut, um den Schaltpunkt des Komparators zu bestimmen. Im anderen Brückenzweig wird durch die Elektrodenstrecke und einem Vergleichswiderstand  $R_M$  ein Spannungsteiler gebildet.

Vorausgesetzt es fließt kein Strom in den Komparator (Operationsverstärker), so gilt in der positiven Halbperiode mit der Amplitude des bipolaren Rechtecksignals  $V_0$  und dem Widerstand des Sensors  $R$  für die Spannung am Komparatoreingang:

$$V(R) = \frac{R_M}{R + R_M} V_0 \quad (2.20)$$

Der Signalhub  $\Delta V$  am Eingang des Komparators berechnet sich mit den Widerständen für den trocken und benetzten Zustand nach:

$$\begin{aligned} \Delta V &= V(R_{nass}) - V(R_{trocken}) \\ &= \frac{R_M(R_{trocken} - R_{nass})}{(R_{nass} + R_M)(R_{trocken} + R_M)} V_0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

$R_M$  soll so gewählt werden, dass  $\Delta V$  maximal ist. Aus

$$\frac{\partial(\Delta V)}{\partial R_M} = 0 \quad (2.22)$$

folgt:

$$R_M = \sqrt{R_{trocken} R_{nass}} \approx 110\text{k}\Omega \quad (2.23)$$

Am Komparator ist der Spannungshub  $\Delta V$  also am größten, wenn der Wert des Vergleichswiderstands  $R_M$  gleich dem geometrischen Mittel der Extremwiderstände der Elektrodenstrecke ist. Da die Brücke mit einem bipolaren Rechtecksignal angesteuert wird, muss die Brückenspannung vom Komparator mit einem konstanten Phasenwinkel zum Rechtecksignal verglichen werden.

Zur digitalen Auswertung einer Elektrodenanordnung muss die oben dargestellte Auswertung einer Einzelelektrodenstrecke für alle Sensoren durchgeführt werden. Da bei geeignetem Design der Elektrodenanordnung die Widerstandsverhältnisse gleich sind, können die Schaltpunkte der Komparatoren

ebenfalls gleich gewählt werden. Kommt dann die im Blockschaltbild der Abbildung 2.18 dargestellte Schaltung für z. B. acht Elektrodenstrecken zum Einsatz, hält sich der Auswerteaufwand für Elektrodenanordnungen in Grenzen.

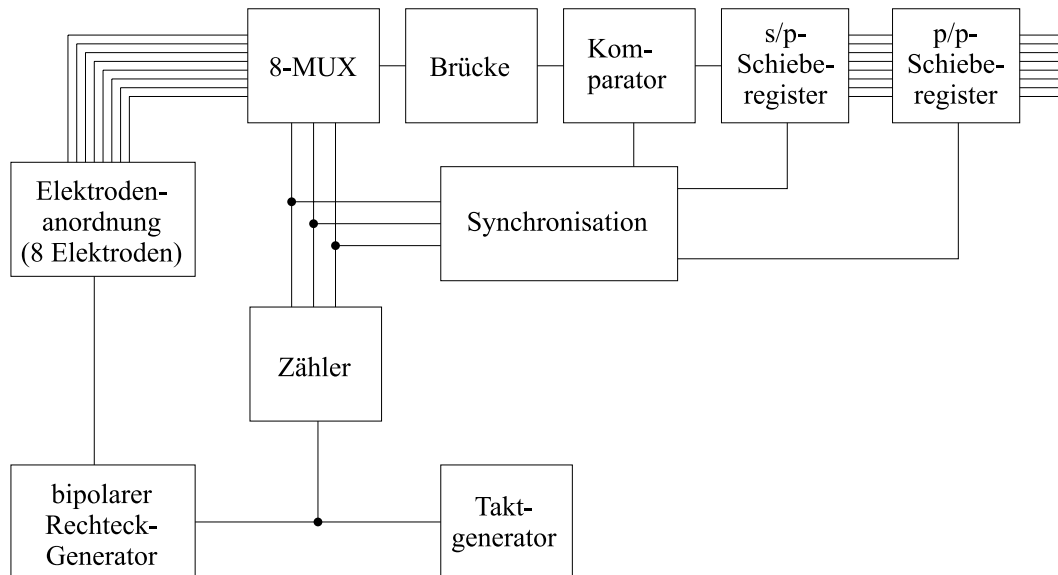


Abbildung 2.18: Auswerteschaltung für Elektrodenanordnungen (schematisch).

Ein Taktgenerator erzeugt ein hochfrequentes Rechtecksignal von zum Beispiel 200kHz. Dieses unipolare Taktsignal wird von einem Rechteckgenerator in ein bipolares Rechtecksignal überführt und an die gemeinsame Elektrode der Einzelelektrodenpaare angekoppelt. Der Takt wird von einem Zähler gezählt und das Zählergebnis wird zur Adressierung eines analogen 8-Kanal Multiplexers verwendet, der die einzelnen Elektrodenstrecke nacheinander an die Messbrücke anschaltet. Die einzelnen Elektrodenstrecken bleiben immer einen gesamten Takt an die Brücke geschaltet, so dass die in der positiven Halbwelle verschobene Ladung mit der in der negativen Halbwelle identisch ist.

Die Adressierung wird darüber hinaus zur Synchronisation der nachfolgenden Prozesse benötigt. Zum einen darf der Komparator zum Messen nur in der positiven Halbwelle eingeschaltet werden. Zum anderen wird das so ermittelte Ergebnis zeitsynchron von einem seriell / parallelen Schieberegister übernommen. Sind alle Elektrodenstrecken abgetastet worden, wird das seriell gebildete Wort von einem weiteren parallel / parallelen Schieberegister übernommen und gespeichert, von wo es bei Bedarf z. B. von einem PC abgefragt werden kann.

Eine Erweiterung der Schaltung auf mehr als acht Elektrodenpaare kann durch eine Erhöhung der Bitbreite des Zählers, des Multiplexers, sowie der Schieberegister Rechnung getragen werden.

## 2.4 Diskussion

Leitwertsensoren auf Basis von Elektrodenstrecken sind sehr gut geeignet, um Füllstände von Flüssigkeiten in wechselnder Zusammensetzung zu detektieren, wenn auf eine benetzungsanaloge Auswertung der einzelnen Elektrodenpaare verzichtet wird. Die Position des Füllstandes wird ermittelt, indem sich bei fortschreitendem Pegel die Anzahl der benetzten Elektrodenstrecken in einer Elektrodenanordnung ändert.

Das räumliche Auflösungsvermögen ist somit von der Anzahl der Elektrodenpaare direkt abhängig. Mit den vorgestellten Mikroelektroden kann die räumlichen Auflösung jedoch so hoch werden, dass eher die sprunghafte, unreproduzierbare Ausbreitung der Flüssigkeitsmenisken in kapillaren Systemen als die Anordnung der Elektrodenflächen der limitierende Faktor ist. Mit zunehmender Elektrodenanzahl, d. h. mit steigender Auflösung, steigt der Verkabelungsaufwand der Einzelelektroden linear an. Durch die räumliche Verteilung der Elektrodenstrecken kann der gemessene Benetzungszustand direkt einem Ort auf der Sensoroberfläche zugeordnet werden. Gerade diese direkte Ortsauflösung zeichnet die Elektrodenanordnungen gegenüber den Sensoren aus, die den Benetzungsgrad integrierend messen.

Zur Reduktion des Schaltungsaufwandes können Multiplexerschaltungen eingesetzt werden, die die einzelnen Elektrodenstrecken seriell an einen Komparator anschalten. Mit der zur Vermeidung von Stoffumsetzung notwendigen hohen Auswertefrequenz der einzelnen Elektrodenstrecke von 200kHz oder mehr kann auch die Abtastrate 200kHz oder mehr betragen, solange sichergestellt ist, dass die effektiv über den Messzeitraum verschobene Ladungsmenge null ist. Bei einer Ansteuerfrequenz und Abtastrate von 200kHz dauert z. B. die Messung einer einzelnen Elektrodenstrecke  $5\mu\text{s}$ . Die in der Abbildung 2.18 vorgestellte Schaltung für acht Elektrodenstrecken liefert daher alle  $40\mu\text{s}$  ein vollständiges Sensorergebnis. Unter Verwendung der klassischen Zwei-aus-Drei-Entscheidung könnte die Position des Meniskus alle  $120\mu\text{s}$ , d. h. immer noch mehr als 8000 mal pro Sekunde, bestimmt werden. Dies ist um ein Vielfaches schneller, als sich der Meniskus im Pufferreservoir ausbreiten kann, so dass es nicht sinnvoll ist, den Sensor kontinuierlich zu betreiben. Im Allgemeinen sind 100ms in kapillaren Leitungssystemen eine vernünftige Zeitskala, so dass es für die meisten Dosiersysteme ausreichend sein sollte, einmal in 100ms zu messen. Bei den oben diskutierten Verhältnissen für eine Elektrodenanordnung mit 8 Elektroden wäre der Sensor also in 100ms lediglich  $120\mu\text{s}$  eingeschaltet.

Darüber hinaus ist die Kennlinie des Sensors im dünnflüssigen Bereich nahezu unabhängig von der Konzentration des Leitelektrolyten. Der Übergang in den rheologischen Eigenschaften von einem dünn- zu einem dickflüssigen Verhalten ist bei den vermessenen Leitelektrolyten mit einer drastischen Änderung der Leitfähigkeit verknüpft, so dass der Leitwertsensor den Übergang scharf detektieren kann. Eine Fehldetektion von eingetrocknetem Feststoff über der Elektrodenstrecke kann daher ausgeschlossen werden.

Problematisch kann allerdings die Langzeitstabilität gerade bei Mikroelektroden sein, wenn durch eine alterungsbedingte Drift der elektronischen Komponenten die Anforderungen an die Zusammensetzung des Spektrums des Ansteuersignals nicht mehr erfüllt werden können. Durch den geringen Materialeinsatz können die Elektrodenflächen unter Umständen dann bald umgesetzt sein. Eine elektronische Kontrolle mit gleichzeitigem Ausgleich der Bauelementdrift des bipolaren Signalgenerators ist daher empfehlenswert. Eine solche Kontrolle kann z. B. durch Techniken des charge-balancing durchgeführt werden [15, 16].

Dass bei richtiger Ansteuerung der langzeitstabile Betrieb nicht unmöglich ist, zeigen die im Abschnitt 5.2 durchgeführten Langzeitmessungen.

## Kapitel 3

# Interdigitale, kapazitive Sensoren

Kapazitive Finger- oder Kammstrukturen sind in der Mikrosystemtechnik weit verbreitet. Durch ihren verzahnten Aufbau der im geringen Abstand gegenüberstehenden Kämmen wird die Kapazität dieser Anordnung gegenüber der Kapazität paralleler Leiter erhöht. Die interdigitalen Kondensatoren (IDK) kommen dabei hauptsächlich als Aktoren und Sensoren mit einer feststehenden und einer beweglichen Fingerstruktur zum Einsatz. Das Mess- oder Antriebs-signal entsteht durch die Kapazitätsänderung bei Auslenkung des beweglichen Kamms aus der Ruhelage. Die Verwendung einer Interdigitalstruktur mit zwei feststehenden Kämmen als Sensor ist jedoch ebenso möglich, da sich interdigitale Kondensatoren — wie jede andere Art von Kondensatoren — auch zum Messen von Änderungen im Dielektrikum eignen [17, 18, 19]. In der Regel ist der Interdigitalkondensator bei dieser Art von chemischen Sensoren mit einem Dielektrikum vergossen, das bei Einlagerung der zu messenden chemischen Substanz seine Permittivität ändert. Das Ansprechverhalten ist durch die diffusionsbedingten Transportvorgänge im Dielektrikum entsprechend langsam, so dass sich diese Sensoren nur zum Messen sich langsam und stetig ändernder Größen eignen. Als Beispiel für diese Sensorenklasse sollen die Luftfeuchtigkeitssensoren angeführt werden [20, 21].

Da die in Mikrodosiersystemen zum Einsatz kommenden Sensoren jedoch schnelle Änderungen in der Messgröße erfassen können müssen, verbieten sich die diffusionslimitierten Detektionsmethoden eines mit einem Dielektrikum vergossenen Interdigitalkondensators. Statt eines ortsfesten Dielektrikums mit variablen Einlagerungen kommen bei den IDK's zur Füllstandsmessung bewegliche Dielektrika zum Einsatz. Im linken, oberen Teil der Abbildung 3.1 wird die Fingerstruktur dabei je nach Füllstand direkt mit dem zu detektierenden Fluid umspült, so dass ein Teil der Fingerstruktur benetzt und ein verbleibender Teil unbenetzt ist.

Gedanklich kann man die teilweise benetzte Fingerstruktur als eine Parallelschaltung eines komplett benetzten und eines komplett unbenetzten Interdigitalkondensators betrachten, wobei sich die Anteile der einzelnen Komponenten

ten füllstandsbedingt ändern. Die Gesamtkapazität setzt sich daher aus der Summe des benetzten und des unbenetzten Anteils zusammen.

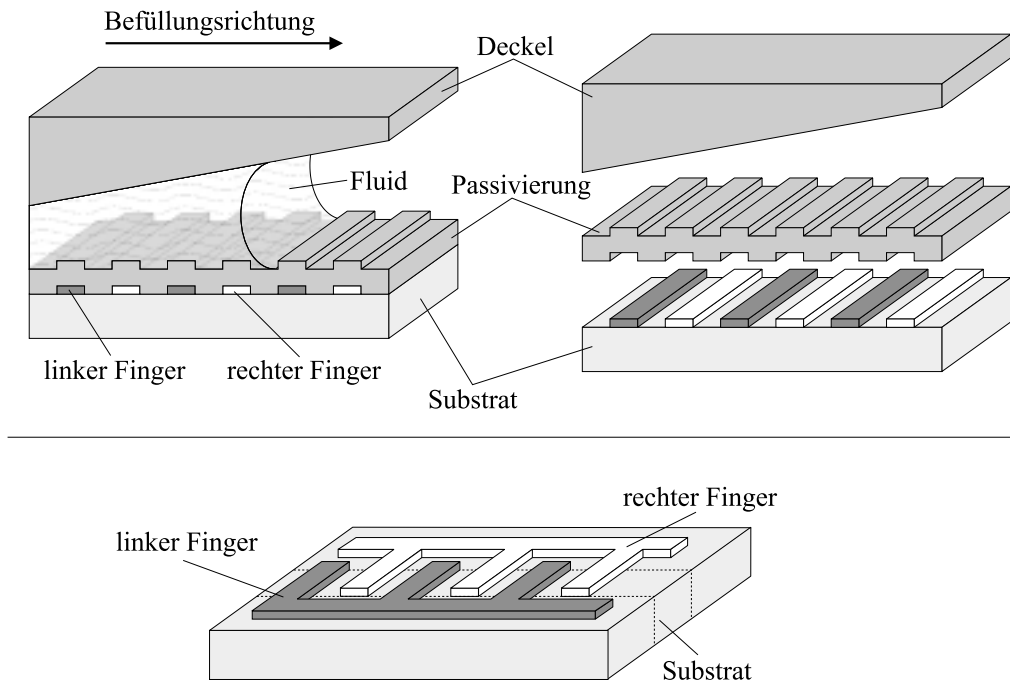


Abbildung 3.1: Interdigitalkondensator als Füllstandssensor: Im linken, oberen Teilbild ist der Sensor partiell von einem Fluid umspült. Um den Aufbau kenntlicher zu machen, wurde im rechten, oberen Teilbild auf die Darstellung des Fluids verzichtet und die Passivierung vom Substrat abgehoben, so dass die vergrabenen Leiterbahnen der beiden Käme sichtbar geworden sind. Die in den oberen Teilbildern dargestellte Sensorstruktur entspricht dem im unteren Teilbild gestrichelt gezeichneten Bereich.

Bei der Detektion von Elektrolyten müssen die Fingerstrukturen elektrisch isoliert werden, um einen Kurzschluss bei Benetzung zu vermeiden. Aufgrund ihrer großen Oberfläche mit den zahlreichen Stufen und Kanten sind interdigitale Strukturen jedoch nur sehr schwer zu passivieren. Dichte Passivierungen werden in der Regel erreicht, wenn die Passivierungsdicke mindestens der zweieinhalb- bis dreifachen Stufenhöhe der zu passivierenden Kante entspricht [23, 24]. Mit den mikrotechnologisch zur Verfügung stehenden Schichtdicken kann daher eine dichte Passivierung der IDK-Struktur nur erreicht werden, wenn die Struktur möglichst flach aufgebaut wird [25]. Dies bedeutet jedoch, dass der Raum zwischen den Fingern des Kondensators komplett mit der Passivierung gefüllt ist (siehe Abbildung 3.3). Die relativ große, durch den Plattenkondensatoranteil senkrecht zwischen den Fingern aufgespannte Kapazität trägt somit nicht zum Sensornutzsignal bei, sondern erhöht lediglich die Grundkapazität des trockenen Sensors, was zu einer Sensitivitätsverminderung führt.

Darüber hinaus könnte der Plattenkondensatoranteil auch aus fluidischen

Gründen nicht genutzt werden. Denn eine wenige Mikrometer hohe Kammstruktur bildet ein verzweigtes, hochkapillares Kanalnetzwerk, das sich in Kontakt mit einer benetzenden Flüssigkeit bevorzugt befüllt. Die sich ausbildenden Menisken würden in den engen Kanälen vorlaufen und die Struktur komplett füllen. Nach dem ersten Flüssigkeitskontakt läge wieder die Situation eines ortsfesten Dielektrikums vor und eine Detektion des Füllstands wäre nicht mehr möglich. Die zur Füllstandsdetektion eingesetzten Interdigitalkondensatoren müssen also insbesondere auch aus fluidischen Gründen möglichst planar aufgebaut werden.

Die naheliegendste Möglichkeit, einen planaren Interdigitalkondensator zu erzeugen, liegt darin, die Finger in Silizium zu dotieren und die so erzeugten Finger unter einer dichten Siliziumoxid / Siliziumnitridschicht zu vergraben.

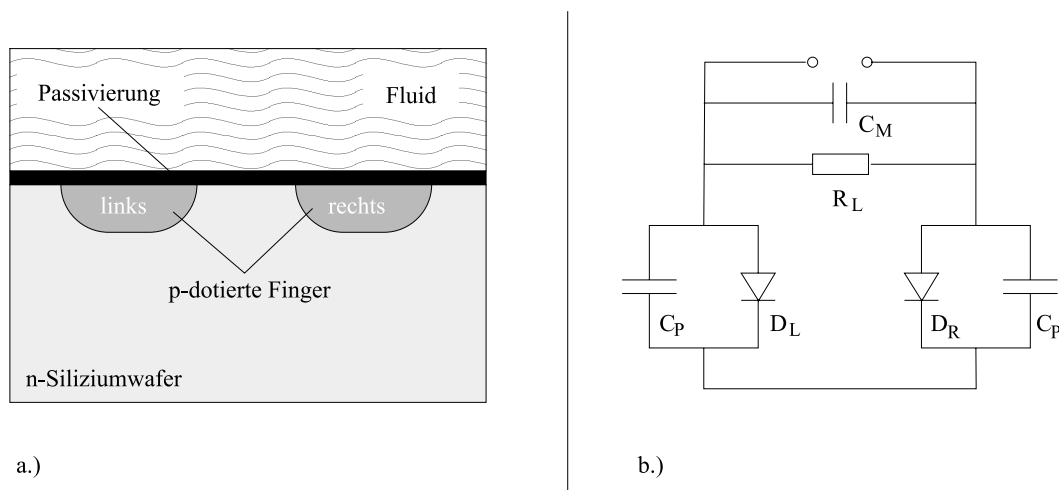


Abbildung 3.2: Dotierter Interdigitalkondensator: a.) mikromechanische Struktur, b.) Ersatzschaltbild.

In Abbildung 3.2, Teilbild a.) ist sowohl der linke Finger als auch der rechte Finger der verzahnten Fingerstruktur beispielsweise durch eine p-Dotierung in einem n-Substrat hergestellt worden. Da die Struktur äußerst planar ist, lässt sie sich gut passivieren. Wie aus Teilbild b.) ersichtlich, erfolgt die Isolation der beiden Finger gegeneinander durch die gegenpolig verschalteten Dioden  $D_L$  und  $D_R$ , die durch die jeweiligen pn-Übergänge erzeugt worden sind. Dadurch befindet sich bei bipolaren Signalen (Spannungen, Ströme) immer eine Diode in Sperrrichtung. Der Isolations- und Leckwiderstand  $R_L$  beschreibt die Sperrströme der idealen Dioden  $D_L$  und  $D_R$  und die Ströme durch die Passivierung.

Ein pn-Übergang bildet jedoch nicht nur eine Diode aus, sondern durch die Verarmungszone wird auch eine parasitäre Kapazität  $C_P$  erzeugt. Darüber hinaus sind die beiden parasitären Kapazitäten  $C_P$  noch über das leitfähige Substrat miteinander verbunden. Diese parasitären Kapazitäten sind in mikroelektronischen Dioden gewöhnlich sehr klein, da auch die Dioden räumlich sehr

klein sind. Die pn-Übergänge und damit die Dioden, die die große, verzahnte Fingerstruktur aufbauen, sind jedoch um viele Größenordnungen ausgedehnter, so dass sowohl die parasitären Effekte als auch die Sperrströme nicht mehr vernachlässigbar sind.

Die an die Verbindungspunkte angeschlossene Auswerteelektronik sieht daher nicht nur die eigentliche Messkapazität  $C_M$ , sondern das in Abbildung 3.2, Teilbild b.) dargestellte Ersatzschaltbild. Typischerweise sind die parasitären Kapazitäten  $C_P$  sehr viel größer als die eigentliche Messkapazität  $C_M$  und dominieren dadurch die Gesamtschaltung. Die Sensitivität einer ausgedehnten, dotierten Anordnung zur Füllstandsdetektion ist aus diesen Gründen gering.

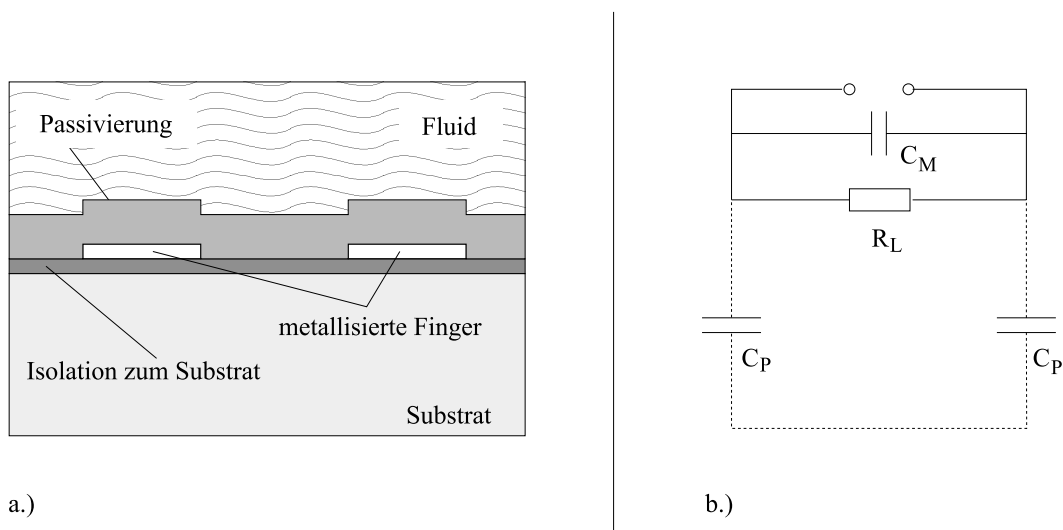


Abbildung 3.3: Aus einer strukturierten Metallisierung aufgebauter Interdigitalkondensator: a.) mikromechanische Struktur, b.) Ersatzschaltbild.

Interdigitalkondensatoren können natürlich auch aus einer strukturierten Metallisierung aufgebaut werden. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 3.3, Teilbild a.) dargestellt. Die Metallisierungsdicke muss möglichst gering gewählt werden, damit die Struktur mit den mikrotechnologisch erreichbaren Schichtdicken noch passivierbar bleibt. Eine Verdoppelung der Metallisierungsdicke bedeutet auch eine Verdopplung der bereits dreimal so starken Passivierungsdicke und eine entsprechende Verminderung der Sensitivität.

Die Verwendung von leitfähigen Substraten wie z. B. Silizium ist aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. Zum einen muss das leitfähige Substrat mit einer speziellen Isolationsschicht von der Metallisierung getrennt werden, damit die einzelnen Finger nicht kurzgeschlossen werden. Zum anderen bilden sich zwischen den einzelnen Fingern und dem Substrat parasitäre Plattenkondensatoren, die, wie im Teilbild b.) der Abbildung 3.3 dargestellt, wiederum über das Substrat verbunden sind. Die Isolationsschicht bildet dabei das Dielektrikum in diesen parasitären Kapazitäten. Durch die für Füllstandssensoren notwendigen großen Detektionsflächen sind die parasitären Kapazitäten selbst



bei dicken Isolationsschichten im Bereich der Messkapazitäten und vermindern somit wieder die Sensitivität der Gesamtschaltung. Durch die Verwendung eines isolierenden Substrates, wie z. B. Pyrex, kann somit sowohl die Prozessfolge vereinfacht, als auch die Sensitivität des Sensors durch die Eliminierung der parasitären Kapazitäten gesteigert werden.

### 3.1 Analytische Modellbildung

Die Sensitivität einer Interdigitalstruktur zur Füllstandsmessung kann auf mehrere Art und Weisen definiert werden. Insbesondere folgende Definitionen sind interessant. Die absolute, flächenbezogene Sensitivität  $S_{abs}^A$  beschreibt die Änderung der Kapazität  $\Delta C$  pro Änderung der benetzten Fläche  $\Delta A$

$$S_{abs}^A = \frac{\Delta C}{\Delta A} \quad (3.1)$$

und ist ein direktes Maß für die aufbaubedingte Empfindlichkeit der Schichtfolgen und Wirkprinzipien im Sensor. Mit den Geometrieparametern und mit der von der Elektronik minimal messbaren Kapazitätsänderung kann die maximale Ortsauflösung der Meniskusposition auf der Sensorfläche berechnet werden.

Die absolute, volumenbezogene Sensitivität  $S_{abs}^V$  beschreibt hingegen die Änderung der Kapazität  $\Delta C$  pro Änderung des im Pufferreservoir gespeicherten Volumens  $\Delta V$ :

$$S_{abs}^V = \frac{\Delta C}{\Delta V} \quad (3.2)$$

Zusätzlich zur absoluten, flächenbezogenen Sensitivität  $S_{abs}^A$  geht in die volumenbezogene Sensitivität sowohl die Gestalt der Sensorfläche als auch die Gestalt des Pufferreservoirs ein. Mit der von der Auswerteelektronik minimal messbaren Kapazitätsänderung kann aus der absoluten, volumenbezogenen Sensitivität direkt die maximale Auflösung des im Pufferreservoir gespeicherten Volumens berechnet werden.

Der maximale, relative Signalhub  $S_{rel}$  des Sensors berechnet sich hingegen aus der Kapazität des vollständig benetzten Sensors  $C_{nass,max}$  und aus der Kapazität des komplett unbenetzten Sensors  $C_{trocken}$  nach

$$S_{rel} = \frac{C_{nass,max} - C_{trocken}}{C_{trocken}} \quad (3.3)$$

Mit ihm kann die relative Signaländerung bei Vollausschlag beurteilt werden.  $S_{rel}$  definiert in einfacher Art und Weise eine Zielgröße, auf die die Sensoren optimiert werden sollen. Ist der maximale relative Signalhub einer Sensorstruktur größer als 100, so kann davon ausgegangen werden, dass dieses Signal von einer einfachen, energieoptimierten Elektronik langzeitstabil, d. h. ohne spezielle Driftkompensation- und Kalibriertechniken, ausgelesen werden kann. Bei der analytischen Modellbildung müssen zwei Fälle unterschieden werden.

1. In den fluidischen Halbraum wird ein elektrischer Leiter eingeführt:  
Der Leiter schließt die Feldlinien im fluidischen Halbraum kurz, und es bilden sich zwei in Serie geschaltete Plattenkondensatoren aus. Der Plattenabstand wird dabei durch die Dicke der Passivierung bestimmt.
2. In den fluidischen Halbraum wird ein elektrischer Isolator eingeführt:  
Bei Benetzung einer planaren Interdigitalstruktur mit einem isolierenden Fluid wird ein Dielektrikum lediglich in das wenig sensitive Streufeld eingebracht. Die Feldlinien laufen jedoch sowohl durch die Passivierung als auch durch das Substrat und somit nur zum Teil durch das eingeführte Dielektrikum.

Bei der Detektion von Elektrolyten müssen beide Fälle betrachtet werden. Im unbenetzten Fall ist im fluidischen Halbraum ein Isolator und im benetzten Fall ein Leiter angeordnet. Daher soll im Folgenden die Trockenkapazität als Funktion der Fingerbreite und des Abstandes zwischen den Fingern sowie der Finger- und Passivierungshöhe berechnet werden. Die Berechnungen sind jedoch nicht nur auf den unbenetzten Fall, sondern allgemein auf jede Benetzung mit einem Isolator anwendbar.

### 3.1.1 Elektrischer Isolator im fluidischen Halbraum

Die hohe Symmetrie der Interdigitalkondensatoren erleichtert bei einer geeigneten Parametrisierung die Berechnung der Sensitivitäten erheblich, da bei einer genügend großen Anzahl von Elementarzellen und genügend langen Fingern die Randeffekte sowohl in longitudinaler als auch in transversaler Richtung vernachlässigt werden können. Da sich die elektrischen Verhältnisse entlang eines Fingers nicht ändern, kann die Elementarzelle (EZ) auf die Fingerlänge  $l_{IDK}$  bezogen werden. Die Kapazität der Elementarzelle pro Einheitslänge  $C_{EZ}^l$  braucht dann nur noch in zwei Dimensionen für den symmetrischen Bereich berechnet zu werden. Die Kapazitätsberechnung von planaren Interdigitalkondensatoren oder planaren Streifenleitern kann somit auf ein zweidimensionales Problem der Elektrostatik zurückgeführt werden und ist in der Vergangenheit für statische elektrische Felder vielfach untersucht worden [26, 27, 28, 29, 30].

Die Gesamtkapazität folgt mit einer solchen Abbildung direkt aus den entsprechenden Symmetrieüberlegungen. In Abbildung 3.4 sind die Parametrisierung sowie die unterschiedlichen Befüllungsmodi der IDK-Struktur dargestellt.

Interdigitalstrukturen können longitudinal, d. h. in Richtung der Finger oder transversal, d. h. senkrecht zur Richtung der Finger befüllt werden. Da die Änderung der benetzten Fläche bei fortschreitendem Meniskus für den longitudinalen Fall identisch ist mit dem transversalen Fall, sind auch die Sensitivitäten nicht vom Befüllungsmodus abhängig. Der longitudinale Modus bietet aber gegenüber dem transversalen Modus Vorteile in der Fluidführung. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, werden die Stufen der Metallisierung auch durch eine Passivierung der dreifachen Stufenhöhe kaum verwischt. Beim transversalen Modus erfolgt die Befüllung und Entleerung senkrecht zu den Stufen, so

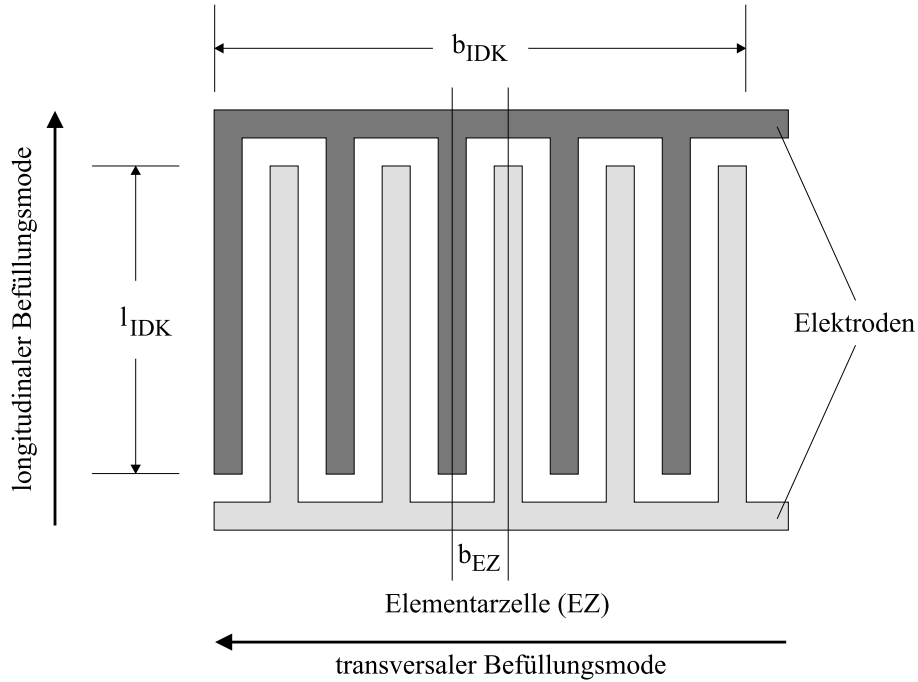


Abbildung 3.4: Parametrisierung und Befüllungsmodi der Interdigitalstruktur.

dass beim Rückzug der Flüssigkeit bevorzugt Tropfen an diesen Stufen hängen bleiben können. Beim longitudinalen Mode läuft der Meniskus hingegen an den Stufen entlang, und die Neigung, beim Rückzug Tropfen zurückzulassen, ist deutlich geringer.

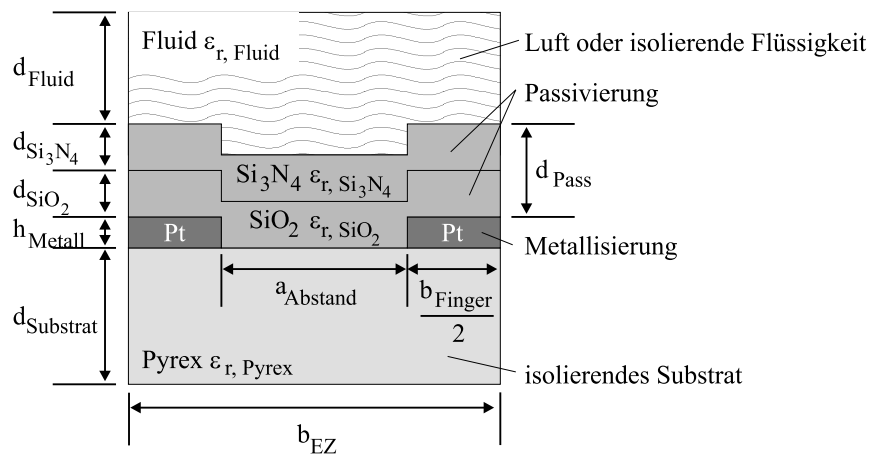
In Abbildung 3.5 ist der Aufbau der den Berechnungen zu Grunde liegenden Elementarzelle dargestellt.

Auf einem isolierenden Substrat der Dicke  $d_{Substrat}$  aus Pyrex mit der Permittivität  $\varepsilon_{r,Pyrex}$  folgt eine strukturierte Metallisierung der Dicke  $h_{Metall}$ , die mit einer Passivierung aus Siliziumoxid  $\text{SiO}_2$  und Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegen das Fluid der Dicke  $d_{Fluid}$  mit der Permittivität  $\varepsilon_{r,Fluid}$  abgedichtet worden ist. Das Fluid besteht je nach Benetzungszustand aus Luft oder einer isolierenden Flüssigkeit. Die Passivierungsschicht aus Siliziumoxid habe die Dicke  $d_{\text{SiO}_2}$  und eine Permittivität von  $\varepsilon_{r,\text{SiO}_2}$ , die Passivierungsschicht aus Siliziumnitrid habe hingegen die Dicke  $d_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  und eine Permittivität von  $\varepsilon_{r,\text{Si}_3\text{N}_4}$ . Die Gesamtdicke der Passivierung  $d_{pass}$  setzt sich aus der Dicke der Siliziumoxidschicht und der Dicke der Siliziumnitridschicht zusammen. Der Spalt zwischen den Fingern ist  $a_{Abstand}$  breit und die Breite der Elementarzelle  $b_{EZ}$  berechnet sich mit der Breite der Finger  $b_{Finger}$  nach:

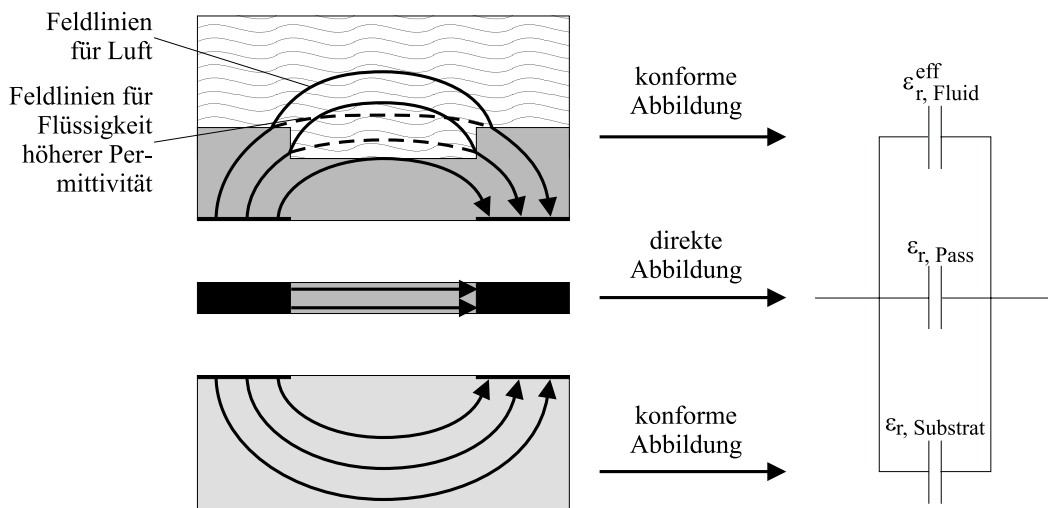
$$b_{EZ} = b_{Finger} + a_{Abstand} \quad (3.4)$$

Um ein mathematisches Modell der Elementarzelle zu bekommen, wird die Elementarzelle, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, in drei Teilgeometrien unterteilt.

Eine Teilgeometrie wird vom substratgefüllten Halbraum unterhalb der Metallisierung, eine Teilgeometrie von der Metallisierung und der sich dazwischen befindlichen Passivierung und die letzte Teilgeometrie wird vom Halbraum über der Metallisierung mit seiner geschichteten Passivierung und dem Fluid gebildet.



a.) Aufbau der Elementarzelle



b.) Aufteilung der Geometrie zur Modellbildung

Abbildung 3.5: Aufbau der Elementarzelle und Aufteilung der Geometrie zur Modellbildung eines metallisierten Interdigitalkondensators (schematisch).

Da der obere Halbraum nicht homogen mit einem Dielektrikum gefüllt ist, sind die Feldlinien am Übergangspunkt von einem Dielektrikum zum nächsten nicht stetig differenzierbar. Für die einzelnen Teilgeometrien werden anschließend mathematische Einzelmodelle erzeugt, die in Superposition das Gesamtmo-

dell bilden. Das mittlere Teilmodell kann, trotz seiner geringen Abmessungen, direkt mit der Plattenkondensatorformel in ein mathematisches Modell abgebildet werden, da die eigentlich ins Gewicht fallenden Streufelder an den Plattenrändern in den angrenzenden Halbräumen berücksichtigt werden.

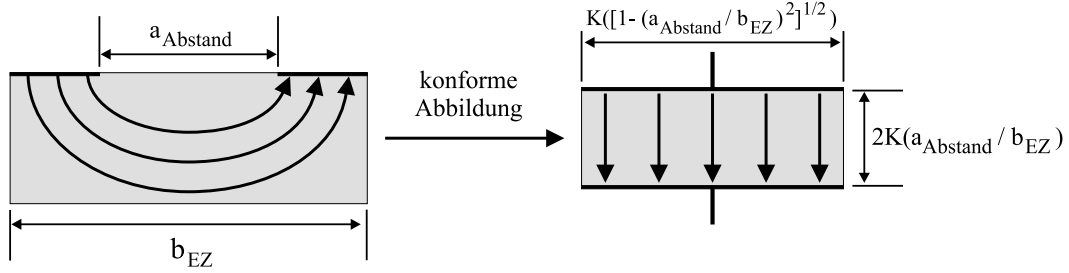


Abbildung 3.6: Mittels einer konformen Abbildung werden die Halbräume in einen Plattenkondensator transformiert.

Beim oberen und unteren Halbraum muss, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, zuerst die Geometrie der beiden Halbräume von der  $z$ -Ebene mit einer konformen Abbildung in eine Plattenkondensatorgeometrie in der  $w$ -Ebene transformiert werden [31, 32, 33]. Für die transformierte Geometrie in der  $w$ -Ebene kann dann mit der Plattenkondensatorformel die mathematische Modellierung leicht vorgenommen und wieder konform in die  $z$ -Ebene zurücktransformiert werden [34]. Die Breite der Elementarzelle  $b_{EZ}$  und der Abstand der Finger  $a_{Abstand}$  gehen bei der Transformation nur als Quotient ein. Die Kapazität eines Halbraums pro Einheitslänge  $C_{Halbraum}^l$  berechnet sich in [F/m] nach

$$C_{Halbraum}^l = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{K\left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}}\right)^2}\right)}{2 K\left(\frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}}\right)} \quad (3.5)$$

mit

$$K(x) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1-x^2t^2}} dt \quad (3.6)$$

dem vollständigen elliptischen Integral erster Ordnung.

Die beiden Halbräume können als halbumendlich angenommen werden, solange  $d_{Substrat} \gg a_{Abstand}$  und  $d_{Fluid} \gg a_{Abstand}$  sind, da dann die Streukapazitäten der Dielektrika und sonstigen metallischen Strukturen unterhalb des Substrats (Sensorträger) oder oberhalb des Fluids (Deckel des Pufferreservoirs) vernachlässigbar sind [35]. Für die hier vorliegenden Geometrien ist dies gegeben.  $d_{Fluid}$  ist an der kleinsten Stelle immer noch 40 mal größer als  $a_{Abstand}$  und  $d_{Substrat}$  ist 100 mal größer als  $a_{Abstand}$ .

Da die beiden Halbräume für eine zweidimensionale Geometrie berechnet worden sind, muss auch die Kapazität des mittleren Plattenkondensators zweidimensional, d. h. pro Längeneinheit berechnet werden:

$$C_{Platte}^l = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{h_{Metall}}{a_{Abstand}} \quad (3.7)$$

Die Einheit von  $C_{Platte}^l$  ist wiederum [F/m]. Die Gleichungen 3.5 und 3.7 berechnen die jeweiligen Kapazitäten pro Einheitslänge für die entsprechenden Teilgeometrien. Um die Gesamtkapazität der Elementarzelle pro Einheitslänge  $C_{EZ}^l$  zu berechnen, müssen die Teilkapazitäten nun lediglich noch superponiert, d. h. parallel verschaltet werden, indem die Terme aufaddiert werden,

$$\begin{aligned} C_{EZ}^{l,Isolator} &= C_{Platte}^l + C_{Substrat}^l + C_{Fluid}^{l,Isolator} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_{r, SiO_2} \frac{h_{Metall}}{a_{Abstand}} + \\ &\quad \varepsilon_0 (\varepsilon_{r, Pyrex} + \varepsilon_{r, Fluid}^{eff}) \frac{K \left( \sqrt{1 - \left( \frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}} \right)^2} \right)}{2 K \left( \frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}} \right)} \end{aligned} \quad (3.8)$$

wobei mit  $C_{Substrat}^l$  der Halbraum zum Substrat hin, mit  $C_{Fluid}^l$  der Halbraum zum Fluid hin und mit  $\varepsilon_{r, Fluid}^{eff}$  die relative, effektive Permittivität des fluidischen Halbraums bezeichnet worden ist.  $\varepsilon_{r, Fluid}^{eff}$  kann jedoch nicht mehr einfach berechnet werden, da bei der konformen Abbildung auch das Dielektrikum im oberen Halbraum abgebildet worden ist. In der  $z$ -Ebene ist das Dielektrikum im oberen Halbraum zwar noch einfach geschichtet, in der  $w$ -Ebene ist diese einfache Schichtung jedoch durch die Abbildung verloren gegangen. Auf die Berechnung von  $\varepsilon_{r, Fluid}^{eff}$  wird weiter unten näher eingegangen.

Die Gesamtkapazität des Interdigitalkondensators berechnet sich mit der Länge der Finger  $l_{IDK}$  und der Anzahl der Elementarzellen  $n_{EZ}$  unter Verwendung von Gleichung 3.8 nach

$$C_{IDK} = C_{EZ}^{l,Isolator} l_{IDK} (n_{EZ} - 1) \quad (3.9)$$

Für den longitudinalen Befüllungsfall mit einem isolierenden Fluid kann somit die vom Füllungsgrad  $x$  abhängige Gesamtkapazität  $C_{IDK}(x)$  einfach ausgedrückt werden, wenn die Kapazität der Elementarzelle pro Einheitslänge im trockenen Zustand  $C_{EZ, trocken}^{l,Isolator}$  und im benetzten Zustand  $C_{EZ, nass}^{l,Isolator}$  bekannt ist.

$$C_{IDK}(x) = \left( x C_{EZ, nass}^{l,Isolator} + (1 - x) C_{EZ, trocken}^{l,Isolator} \right) \times l_{IDK} (n_{EZ} - 1) \quad (3.10)$$

Der relative, maximale Signalhub bezogen auf die Trockenkapazität  $S_{rel}$  berechnet sich somit nach

$$\begin{aligned} S_{rel} &= \frac{C_{IDK}(100\%) - C_{IDK}(0\%)}{C_{IDK}(0\%)} \\ &= \frac{C_{EZ,nass}^{l,Isolator} - C_{EZ,trocken}^{l,Isolator}}{C_{EZ,trocken}^{l,Isolator}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

und ist nur von dem Layout der zweidimensionalen Elementarzelle abhängig. Die Länge der Finger und die Anzahl der Elemente skalieren lediglich die zu messenden Kapazitäten und somit den absoluten Signalhub. Der relative Signalhub und damit die Sensitivität ist nur eine Funktion der zweidimensionalen Anordnung.

### Effektive Permittivität im fluidischen Halbraum

Die Berechnung des effektiven Dielektrikums in der  $w$ -Ebene aus den transformierten Geometrien ist zwar prinzipiell möglich, sie ist jedoch so aufwendig, dass ein anderes Berechnungsverfahren entwickelt werden muss, um  $\varepsilon_{r,Fluid}^{eff}$  näherungsweise zu bestimmen. Es muss ein sinnvoller Kompromiss zwischen möglichst großer Exaktheit und hoher Handlichkeit der Berechnung gefunden werden, damit der relative Signalhub als Zielgröße beim Optimieren der Elementarzelle verwendet werden kann.

Um die Potenzial- und Feldlinienverteilung in der Elementarzelle abschätzen zu können, wurden Finite-Elementberechnungen durchgeführt, die die Grundlagen für die Vereinfachungen bei der Berechnung der effektiven Permittivität bildeten. Dazu wurde die Halbzelle diskretisiert. Ein Ausschnitt aus dem Netz ist in Abbildung 3.7, Teilbild a.) dargestellt. Wie aus den Teilbildern b.) bis e.) der Abbildung ersichtlich, werden mit zunehmendem Abstand von den Metallplatten die Dielektrika von den Feldlinien, insbesondere bei Dielektrika mit höheren Permittivitäten, immer schwächer durchdrungen, so dass die dielektrischen Volumenelemente mit größerem Abstand nur noch sehr schwach zum Sensorsignal beitragen. Der Halbraum oberhalb der Metallisierung muss aus diesen Gründen nicht mehr als unendlich ausgedehnt betrachtet werden, sondern es ist vollkommen ausreichend, nur den Bereich zu betrachten, der so hoch ist, wie die Elementarzelle breit ist. Die Kopplung der Höhe des Halbraumes an die Breite der Elementarzelle ermöglicht die Variation der Fingerbreite und des Fingerabstandes unter Beibehaltung vergleichbarer elektrischer Verhältnisse. Die Feldlinien, die in dem Modell zur Kapazität beitragen, sind damit für alle Elementarzellengeometrien maximal halbkreisförmig, und es ist somit nicht mehr nötig, für jede Elementarzellengeometrie jedesmal eine eigene Finite-Elementanalyse zu berechnen. Als weitere Vereinfachung sollen innerhalb dieses endlichen Halbraumes die Dielektrika parallel zur Metallisierung schichtförmig gestapelt sein. Die durch die Höhe der Metallisierung bedingten

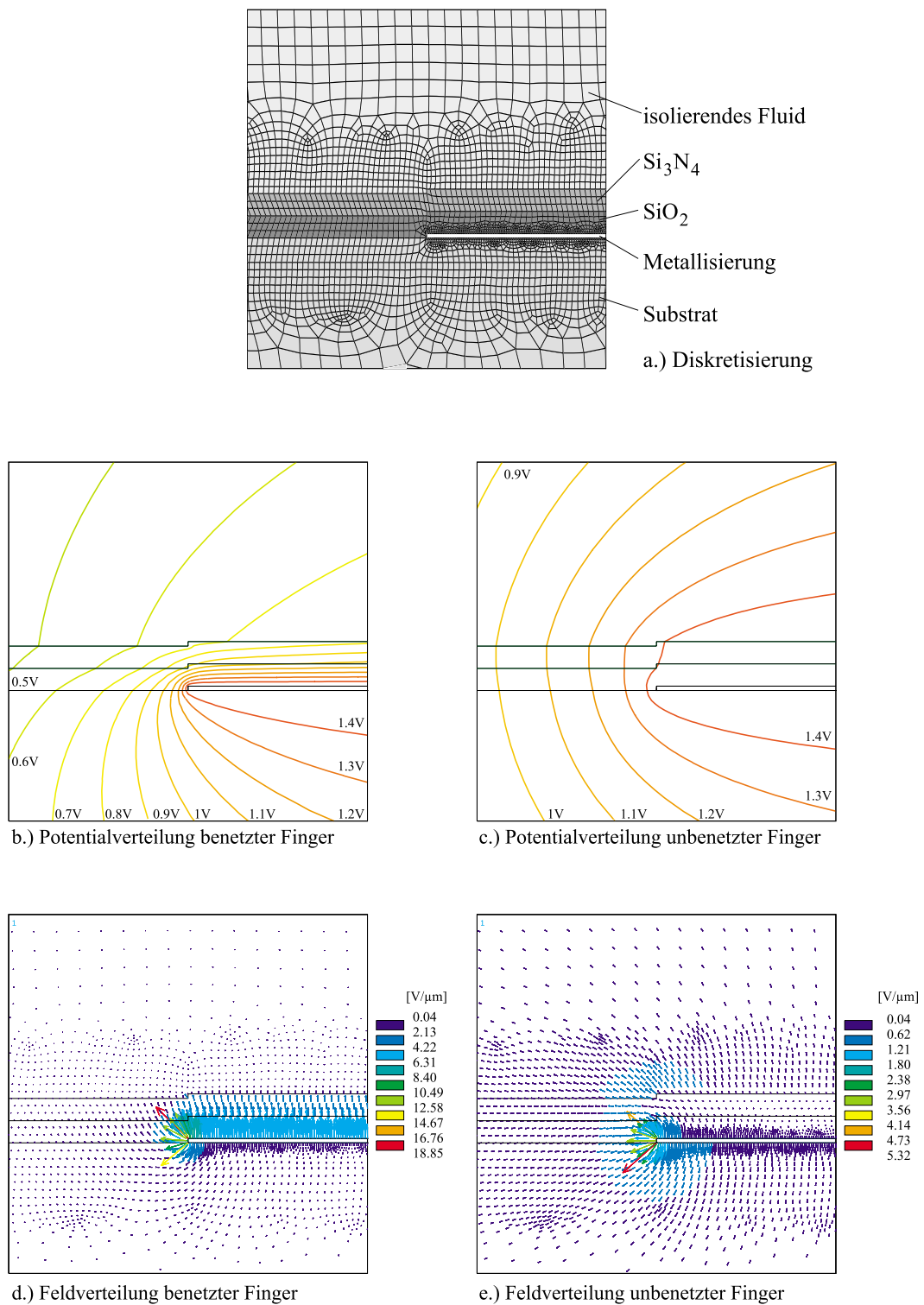


Abbildung 3.7: FEM-Simulation der mit einem Isolator bedeckten Elementarzelle: Zwischen die beiden Fingerhälften wurde eine Spannung von  $\pm 1.5\text{V}$  angelegt. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Gesamtmodell.



Stufen werden im analytischen Modell nicht abgebildet. Der dadurch entstehende Fehler fällt bei der gegenüber der Passivierung sehr geringen Dicke der Metallisierung und den geringen Unterschieden in der Dielektrizitätszahl von den Passivierungsschichten aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid nicht sonderlich ins Gewicht, so dass die erzielte Genauigkeit für eine Abschätzung des Sensorprinzips mehr als ausreichend ist.

In einer ersten Näherung wird angenommen, dass diese geschichteten Dielektrika sich wie in einem Plattenkondensator verhalten und sich die effektive, relative Permittivität des gesamten Bereiches entsprechend den Dicken und den relativen Permittivitäten der Einzelschichten skaliert. Die Gesamtkapazität von drei in Serie geschalteten Plattenkondensatoren mit gleicher Grundfläche  $A$  berechnet sich nach:

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} \quad (3.12)$$

$$\frac{d_{ges}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{eff} A} = \frac{d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,1} A} + \frac{d_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,2} A} + \frac{d_3}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,3} A} \quad (3.13)$$

$$\frac{d_{ges}}{\varepsilon_r^{eff}} = \frac{d_1}{\varepsilon_{r,1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r,2}} + \frac{d_3}{\varepsilon_{r,3}} \quad (3.14)$$

Nach Auflösung nach  $\varepsilon_r^{eff}$  und Anpassung der Indizes folgt für die effektive Dielektrizitätszahl in lineare Näherung  $\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,lin}$ :

$$\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,lin} = \frac{\varepsilon_{r,SiO_2} \varepsilon_{r,Si_3N_4} \varepsilon_{r,Fluid} (d_{SiO_2} + d_{Si_3N_4} + d_{Fluid})}{\varepsilon_{r,Si_3N_4} \varepsilon_{r,Fluid} d_{SiO_2} + \varepsilon_{r,SiO_2} \varepsilon_{r,Fluid} d_{Si_3N_4} + \varepsilon_{r,SiO_2} \varepsilon_{r,Si_3N_4} d_{Fluid}} \quad (3.15)$$

In dieser Näherung werden alle dielektrischen Schichten gleichmäßig vom Feld durchsetzt. In Wirklichkeit tragen die Schichten in der Nähe der Metallisierung jedoch stärker zur Ausbildung der Kapazität bei, als Schichten, die weiter von der Metallisierung entfernt sind. Deshalb sollen in einer weiteren Näherung die Anteile der einzelnen Dielektrika nach dem Hüllenflussgesetz in Zylinderkoordinaten skaliert werden. Der Feldliniendurchtritt schwächt sich mit zunehmender Entfernung von der Metallisierung wie die Amplitude einer Zylinderwelle mit zunehmendem Abstand vom stabförmigen Erregungszentrum ab. Die zylindrische Näherung der effektiven Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,zyl}$  berechnet sich somit nach:

$$\varepsilon_{r,Fluid}^{eff,zyl} = \frac{\int_{d_{SiO_2}}^{d_{SiO_2} + d_{Si_3N_4}} \frac{\varepsilon_{r,SiO_2}}{r} dr + \int_{d_{SiO_2}}^{d_{SiO_2} + d_{Si_3N_4}} \frac{\varepsilon_{r,Si_3N_4}}{r} dr + \int_{d_{SiO_2} + d_{Si_3N_4}}^{b_{EZ}} \frac{\varepsilon_{r,Fluid}}{r} dr}{\int_{d_{Monolage}}^{b_{EZ}} \frac{1}{r} dr} \quad (3.16)$$

Die Integration beginnt erst bei  $d_{Monolage}$ , da einerseits mindestens die Dicke einer monomolekularen Schicht benötigt wird, um das dielektrische Verhalten zu erzeugen und andererseits das Integral für  $d_{Monolage} \rightarrow 0$  nicht konvergiert. Der Nenner von Gleichung 3.16 dient zur Normierung, indem die relative Permittivität des Vakuums ( $= 1$ ) über den Zylinderbereich integriert wird.

Die Gleichungen 3.15 und 3.16 können nun im Folgenden verwendet werden, um bei der Optimierung der Sensitivität die effektive Permittivität in Abhängigkeit der Geometrie der Einheitszelle zu berechnen.

### 3.1.2 Leiter im fluidischen Halbraum

Der Berechnung des mit einem Elektrolyten benetzten Interdigitalkondensators liegen die Verhältnisse in Abbildung 3.8 zu Grunde. Der vom Substrat eingenommene Halbraum und der eigentliche Plattenkondensatoranteil zwischen den Fingern stehen nicht im direkten Kontakt mit dem Elektrolyten und können daher genauso wie im vorherigen Fall abgebildet werden. Im fluidischen Halbraum liegen jedoch andere Verhältnisse vor. Durch die leitfähige Bedeckung entstehen auf der Passivierung oberhalb dem linken und rechten Finger influenzierte Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens. Diese Ladungen bilden die oberen Platten von zwei betragsgleichen Plattenkondensatoren, deren Dielektrika aus einer Schichtfolge von Siliziumoxid und Siliziumnitrid bestehen. Die unteren Platten werden von den Metallfingern gebildet. Die beiden Kondensatoren sind über den leitfähigen Elektrolyten in Serie geschaltet. Die Kapazität im fluidischen Halbraum pro Einheitslänge  $C_{Fluid}^l$  berechnet sich somit nach

$$C_{Fluid}^{l,Leiter} = \frac{C_{Finger1}^l C_{Finger2}^l}{C_{Finger1}^l + C_{Finger2}^l} \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{2} C_{Finger}^l \quad (3.18)$$

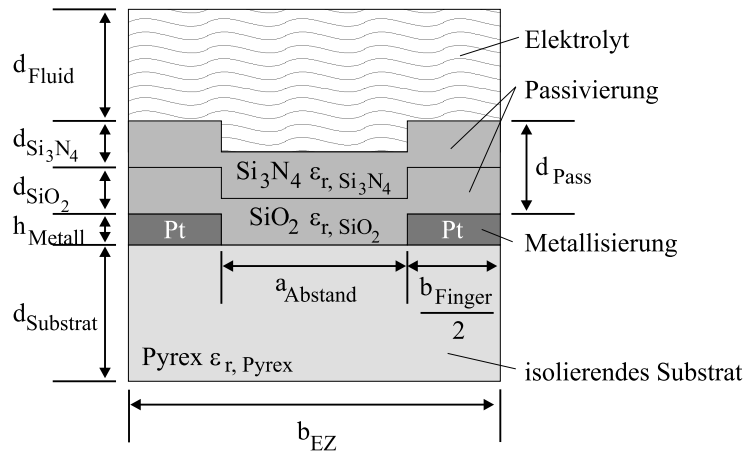
$$= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{Si_3N_4} \varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{Si_3N_4} d_{SiO_2} + \varepsilon_{SiO_2} d_{Si_3N_4}} \frac{b_{Finger}}{2} \quad (3.19)$$

$$= \frac{1}{4} \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{Si_3N_4} \varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{Si_3N_4} d_{SiO_2} + \varepsilon_{SiO_2} d_{Si_3N_4}} b_{Finger} \quad (3.20)$$

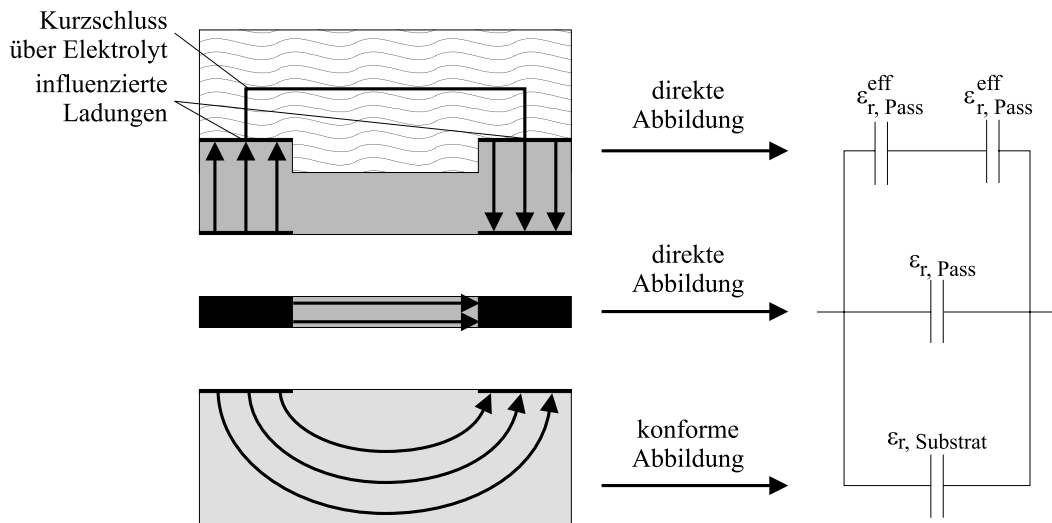
Für die Kapazität der kompletten Elementarzelle gilt dann:

$$\begin{aligned} C_{EZ}^{l,Leiter} &= C_{Platte}^l + C_{Substrat}^l + C_{Fluid}^{l,Leiter} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_{r,SiO_2} \frac{h_{Metall}}{a_{Abstand}} + \\ &\quad \varepsilon_0 \varepsilon_{r,Pyrex} \frac{K \left( \sqrt{1 - \left( \frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}} \right)^2} \right)}{2K \left( \frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}} \right)} + \end{aligned}$$

$$\frac{1}{4} \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} d_{\text{SiO}_2} + \varepsilon_{\text{SiO}_2} d_{\text{Si}_3\text{N}_4}} b_{\text{Finger}} \quad (3.21)$$



a.) Aufbau der Elementarzelle



b.) Aufteilung der Geometrie zur Modellbildung

Abbildung 3.8: Aufbau der Elementarzelle eines mit einem elektrischen Leiter benetzten Interdigitalkondensators.

Die Kapazität des kompletten Interdigitalkondensators in Abhängigkeit des Füllstandes folgt wieder aus den Symmetrieüberlegungen:

$$C_{IDK}(x) = \left( x C_{EZ}^{l, \text{Leiter}} + (1 - x) C_{EZ, \text{trocken}}^{l, \text{Isolator}} \right) \times l_{IDK} (n_{EZ} - 1) \quad (3.22)$$

Der relative, maximale Signalhub bezogen auf die Trockenkapazität  $S_{rel}$  berechnet sich für einen mit einem Leiter gefüllten fluidischen Halbraum somit nach

$$\begin{aligned}
 S_{rel} &= \frac{C_{IDK}(100\%) - C_{IDK}(0\%)}{C_{IDK}(0\%)} \\
 &= \frac{C_{EZ}^{l,Leiter} - C_{EZ,trocken}^{l,Isolator}}{C_{EZ,trocken}^{l,Isolator}} \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

und ist wieder nur von dem Layout der zweidimensionalen Elementarzelle abhängig. Die Länge der Finger und die Anzahl der Elemente skalieren wieder nur die zu messenden Kapazitäten und somit den absoluten Signalhub. Der relative Signalhub und damit die Sensitivität ist wieder nur eine Funktion der zweidimensionalen Anordnung.

### 3.2 Sensitivität in Abhängigkeit der Fingergeometrie

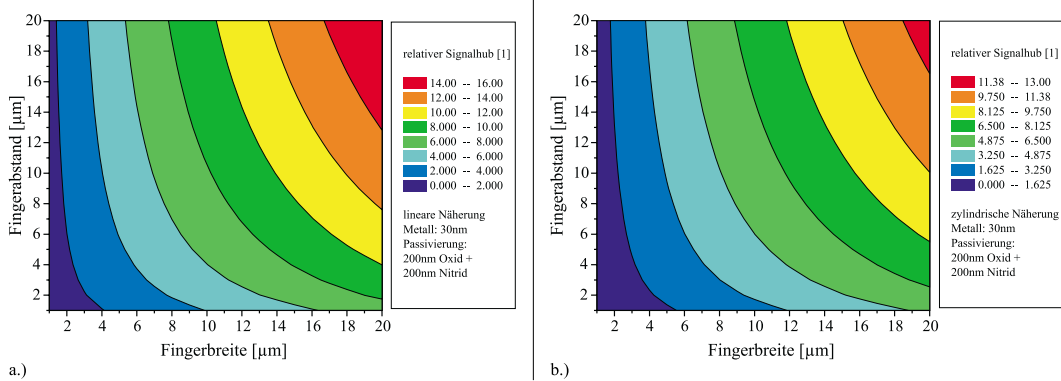


Abbildung 3.9: Berechnete Sensitivität der mit einem Elektrolyten benetzten Elementarzelle in a.) linearer und b.) zylindrischer Näherung.

Da mit dem zu entwickelnden Dosiersystem ausschließlich Elektrolyte kontrolliert an die Umwelt abgegeben werden sollen, werden im Folgenden die Untersuchungen bezüglich der Sensitivität auf den Fall der Leiter im fluidischen Halbraum beschränkt.

Um eine möglichst hohe Sensitivität der Elementarzelle zu erhalten, kann einerseits das Verhältnis von Fingerabstand zu Fingerbreite und andererseits die Metallisierungshöhe und die Passivierungsdicke variiert werden. In diesem Abschnitt soll zunächst der Einfluss der Fingerbreite und des Fingerabstandes auf die Sensitivität untersucht werden, bevor im Abschnitt 3.3 der Einfluss der Metallisierungshöhe und der Passivierungsdicke betrachtet wird.

Hierzu muss Gleichung 3.23 — und damit die in Gleichung 3.21 definierten Kapazitäten pro Einheitslänge der Elementarzelle — für den mit einem Elektrolyten benetzten und für den unbenetzten Fall in Abhängigkeit der Fingerbreite und des Fingerabstandes formuliert werden.

$$C_{EZ}^{l,Leiter}(a_{Abstand}, b_{EZ}) = \varepsilon_0 \varepsilon_{r, \text{SiO}_2} \frac{h_{\text{Metall}}}{a_{Abstand}} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r, \text{Pyrex}}}{2 \text{K}\left(\frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}}\right)} \text{K}\left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_{Abstand}}{b_{EZ}}\right)^2}\right) + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} d_{\text{SiO}_2} + \varepsilon_{\text{SiO}_2} d_{\text{Si}_3\text{N}_4}} (b_{EZ} - a_{Abstand}) \quad (3.24)$$

In Abbildung 3.9 sind die relativen Signalhübe in Abhängigkeit der Fingerbreite und dem Abstand zwischen den Fingern in zylindrischer und linearer Näherung dargestellt. Die Näherungen wurden bei der Berechnung der Trockenkapazität angewendet. Wie aus der Abbildung ersichtlich, tritt der höchste Signalthub bei beiden Näherungen für den Fall der größten Fingerbreite und des größten Fingerabstandes aus. Dies ist verständlich, denn je größer die Finger sind, desto größer wird die Fläche des Plattenkondensators über der Passivierung und damit der absolute Signalthub, und je weiter die Finger voneinander entfernt sind, desto kleiner wird die Trockenkapazität auf die der absolute Signalthub bezogen wird. Die Sensitivität wird daher mit zunehmender Strukturgröße immer größer. Eine mikrotechnische Lösung mit ihren kleinen Fingerbreiten und -abständen erscheint aus diesem Blickwinkel wenig sinnvoll. Die kapazitiven Verhältnisse der Elementarzelle sind in Abbildung 3.10 im Detail dargestellt.

Neben der relativen Sensitivität sind die absolut erreichbaren Kapazitäten des Interdigitalkondensators wichtig. Wie aus Abbildung 3.10 ersichtlich, nimmt die Kapazität der benetzten Elementarzelle pro Einheitslänge mit zunehmender Fingergröße stark zu und mit zunehmendem Fingerabstand leicht ab. Für die starke Zunahme ist die Kapazität über die Passivierung verantwortlich. Die Kapazität aufgrund des Streufeldes durch das Substrat ist daher gegenüber der Kapazität über der Passivierung fast vernachlässigbar.

Die in Abbildung 3.11 mit zunehmender Größe der Elementarzelle ersichtlichen Zacken entstehen durch die Aufteilung der beliebigen aber festen Fläche in eine ganzzahlige Anzahl von Elementarzellen und dem damit einhergehenden Quantisierungsrauschen. Je größer die Elementarzellen sind, desto weniger Zellen können auf der Fläche untergebracht werden, und desto mehr fällt eine Abrundung bei der geringen Anzahl ins Gewicht.

Die größte Kapazität für einen Interdigitalkondensator mit beliebiger aber fester Fläche wird tendenziell ebenso bei den größten Fingerbreiten in Kombination mit den kleinsten Fingerabständen erreicht. Legt man die technologisch bedingte, untere Schranke für den minimalen Abstand der Elektroden auf  $5\mu\text{m}$ , so hat der Interdigitalkondensator die größte Kapazität, wenn die Elektrodenbreite  $20\mu\text{m}$  beträgt.

### 3.3 Sensitivität in Abhängigkeit der Passivierungsdicke

Da zwischen maximalem Signalhub  $S_{rel}$  und gut auswertbaren Kapazitäten ein Kompromiss geschlossen werden muss, sollen für die weiteren Untersuchungen Elementarzellen dienen, deren Fingerabstand  $a_{Abstand} = 5\mu\text{m}$  und deren Fingerbreite  $b_{Finger} = 20\mu\text{m}$  betragen.

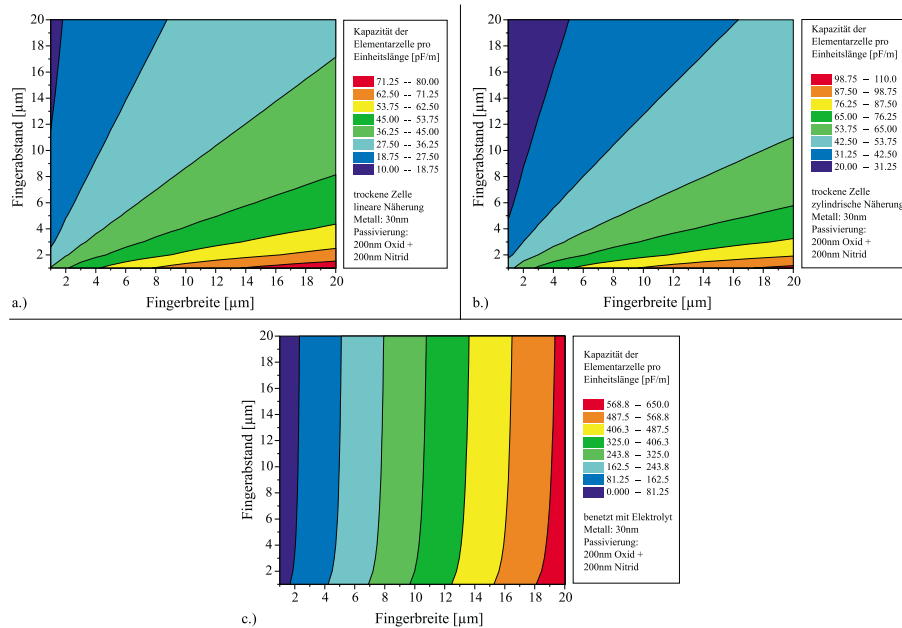


Abbildung 3.10: Berechnete Kapazität der Elementarzelle pro Einheitslänge: a.) unbenetzt, linear genähert b.) unbenetzt, zylindrisch genähert c.) mit einem Elektrolyt benetzt.

Diese Dimensionen sind einerseits mit einem Lift-Off-Prozess<sup>1</sup> technologisch noch gut beherrschbar und bieten andererseits eine relativ hohe maximale Nasskapazität, die die Detektion des Signals erleichtert.

Wie weiter oben bereits dargestellt, muss die Metallisierungsdicke möglichst gering sein, da ansonsten der große Plattenkondensatoranteil der mittleren Teilgeometrie die Sensitivität verringert und die Strukturen nicht mehr dicht zu passivieren sind. Prinzipiell sollte die Metallisierung daher so dünn wie möglich sein. Andererseits müssen die Inhomogenitäten des Prozesses bei der Abscheidung sowie die Widerstände der dünnen Zuleitungen und Kammstrukturen berücksichtigt werden. Ist die Metallisierung zu dünn, ist der Widerstand  $R$  zu hoch und die Zeitkonstante des  $RC$ -Gliedes wird so groß, dass die Aus-

<sup>1</sup>Da die Interdigitalkondensatoren gleichzeitig mit einer linearen Elektrodenanordnung zu einem Füllstandssensor kombiniert werden sollen, kommt als Metallisierung nur Platin in Frage, das lediglich mit einem Lift-Off-Prozess strukturiert werden kann.

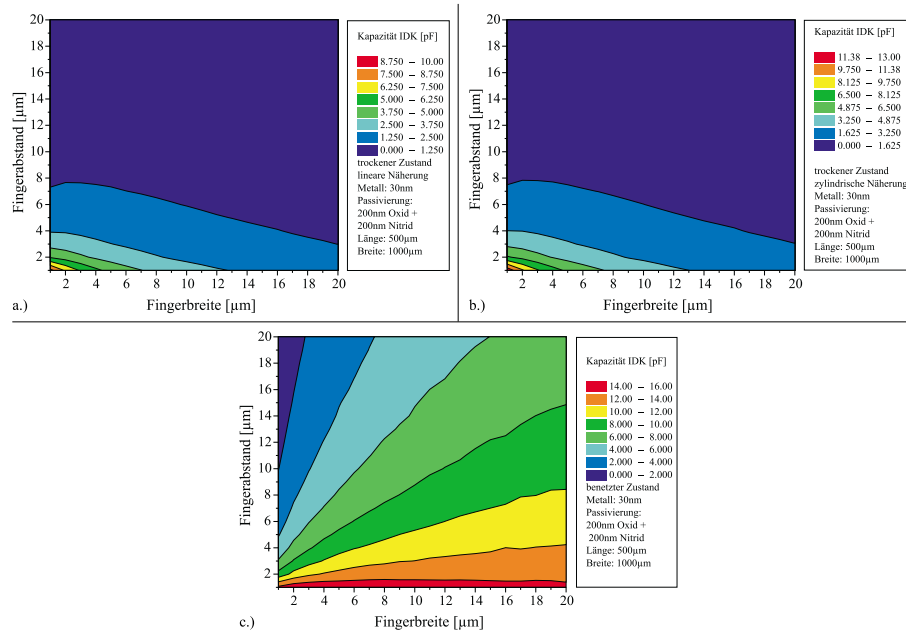


Abbildung 3.11: Berechnete Kapazität einer Interdigitalstruktur von beliebiger, aber fester Fläche: a.) unbenetzt, linear genähert b.) unbenetzt, zylindrisch genähert c.) mit einem Elektrolyten benetzt.

lesefrequenz  $f$  zu klein wird, um die kleinen Kapazitäten noch einfach messen zu können. Allgemein muss gelten:

$$f \ll \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (3.25)$$

Da die Frequenz  $f$  in der Größenordnung von  $> 10\text{kHz}$  liegen muss und die Kapazität der Interdigitalstruktur in der Größenordnung von circa  $100\text{pF}$  liegen soll, ist Gleichung 3.25 für Widerstände von  $R \ll 1\text{M}\Omega$  erfüllt. Mit dem niedrigen spezifischen Widerstand von Platin braucht die Metallisierung jedoch nur wenige Nanometer dick zu sein, um diese Bedingung zu erfüllen. Aus wiederum technologischen Gründen wurde die Gesamtmetallisierungsdicke<sup>2</sup>  $h_{\text{Metall}}$  zu  $30\text{nm}$  gewählt.

In Abbildung 3.12 ist der maximale Signalhub eines Interdigitalkondensators in Abhängigkeit von der Passivierungsdicke in linearer und zylindrischer Näherung dargestellt. Die erreichbaren maximalen Signalhübe liegen jedoch für Passivierungsdicken, die mindestens der dreifachen Stufenhöhe entsprechen, um  $20$ . Für kleinere Passivierungsdicken steigt die Sensitivität der Struktur

<sup>2</sup>Um einerseits eine gute Haftung des Platins auf dem Pyrex-Substrat und andererseits eine gute Haftung der Passivierung auf dem Platin zu gewährleisten, müssen an der Boden- bzw. an der Deckfläche der Platinschicht physikalische Haftvermittler, wie z. B.  $5\text{nm}$  dünne Titanschichten, eingesetzt werden. Die Metallisierung besteht demnach aus einem (Ti-Pt-Ti)-Sandwich.

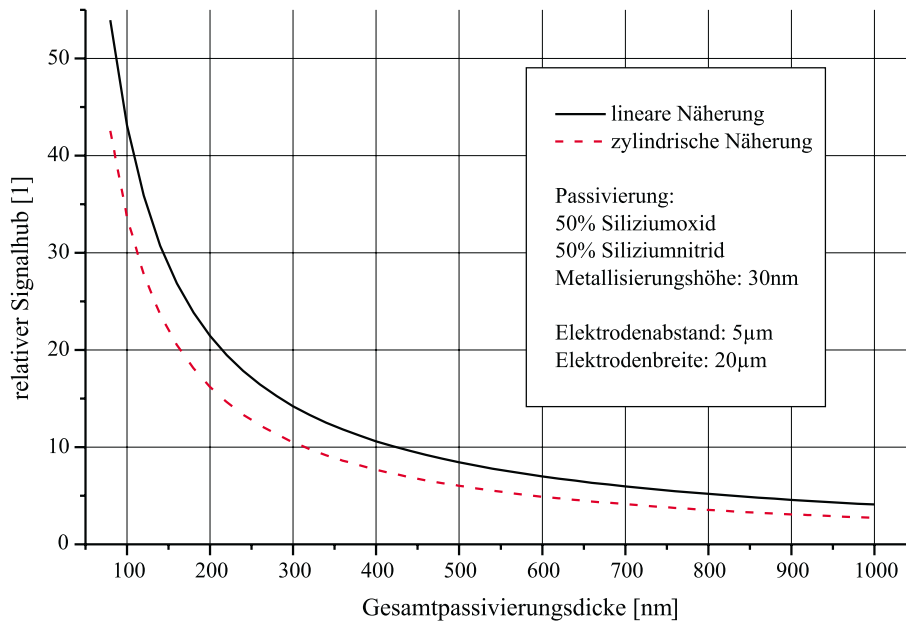


Abbildung 3.12: Berechnete Abhängigkeit des maximalen Signalhubs eines Interdigitalkondensators von der Passivierungsdicke in linearer und zylindrischer Näherung. Angegeben ist die Gesamtpassivierungsdicke, die sich je zur Hälfte auf eine Siliziumoxid- und eine Siliziumnitridschicht aufteilt.

zwar stark an, solche Passivierungen sind jedoch nicht mehr dicht genug, um Leitfähigkeitsanteile im Signal zu unterdrücken.

Ein Signalhub von mindestens zwei Größenordnungen, wie er zur Detektion von Flüssigkeiten mit wechselnder Zusammensetzung mit einer einfachen Elektronik notwendig ist, kann daher mit einer Interdigitalstruktur nicht erreicht werden.

### 3.4 Fluidische Charakteristik

Im Gegensatz zu den linearen Elektrodenanordnungen aus Kapitel 2 messen die Interdigitalkondensatoren den Füllstand im Pufferreservoir nicht punktuell, sondern flächenbezogen aus. Die Messgröße wird aus dem Quotienten von der benetzten zur unbenetzten Fläche bestimmt, wobei es nicht darauf ankommt, ob die benetzte Fläche einfach zusammenhängend ist oder nicht. Kommt es im Pufferreservoir störfallbedingt zur Blasenbildung oder durch starke Beschleunigungen zur Tropfenablösung, so wird das abgetrennte Fluidvolumen immer noch mitgemessen, solange es nur in Kontakt mit der Sensoroberfläche ist. Eine Ortsauflösung der Grenzfläche ist in diesem Fall zwar nicht mehr möglich, gerade dies kann jedoch — je nach Anwendungsfall — explizit gewünscht sein.

Schlimmer ist die in Abbildung 3.13 dargestellte Situation. Beim Trockenfallen des Sensors kann in bzw. auf der Rillenstruktur des Interdigitalkondensators



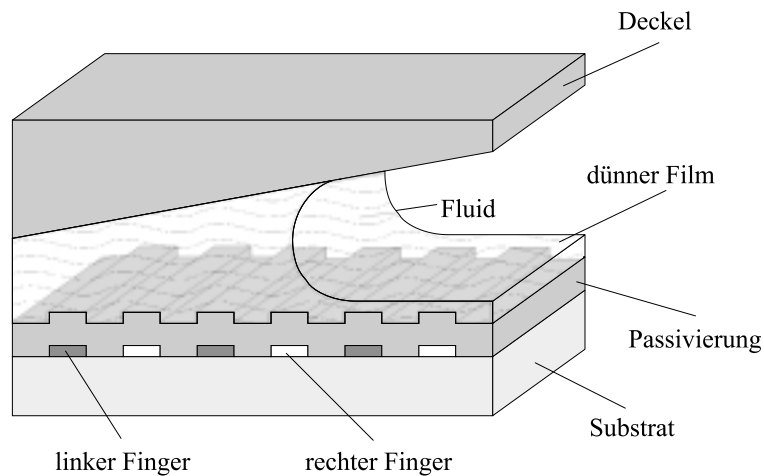


Abbildung 3.13: Ein unvollständiger Rückzug der Flüssigkeit führt zu einem verfälschten Messergebnis.

ein (sehr) dünner Film zurückbleiben. Da die oberflächennahen Bereiche des Sensors die größte Sensitivität haben, verursacht dieser dünne Film bereits eine deutliche Kapazitätserhöhung, obwohl das Pufferreservoir im Bereich des dünnen Filmes eigentlich leer ist. Die Messung einer solchen Situation mit einer Interdigitalstruktur würde somit zu einem falschen Ergebnis führen. Interdigitalkondensatoren im longitudinalen Befüllungsmodus sind zwar gegenüber einem zurückbleibenden Film nicht so anfällig, da die Menisken an den Kanten zurückgleiten. Das Problem kann aber bei jeder benetzbaren Fläche, also auch bei total planaren Flächen auftreten, so dass IDKs auch im longitudinalen Befüllungsmodus gegen diese Problematik nicht gefeit sind. Eine Möglichkeit dieses Problem zu verhindern bestünde zwar darin, die Oberfläche des IDKs nicht benetzend auszuführen, in diesem Fall würde sich das Pufferreservoir aber nicht mehr selbsttätig befüllen und die Funktionsweise der Dosierregelung im Nebenstrom wäre in Frage gestellt.

### 3.5 Auswerteelektronik für IDK-Sensoren

Kapazitätswerte können durch eine Vielzahl von Schaltungsprinzipien, wie z. B. durch eine Frequenzmessung, durch eine Impedanzmessung, eine Ladezeitmessung oder mit einem Umladeverfahren mit Ladestromintegration etc., in elektrische Größen umgewandelt werden [36, 37]. Aufgrund der kleinen Signalgrößen muss es das Ziel der Schaltung sein, möglichst früh eine einfache und genaue Analog-Digital-Wandlung durchzuführen. Dazu soll das Sensorsignal, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, verarbeitet werden.

Der Messkondensator wird mit einem Referenzkondensator gleicher Trockenkapazität zu einer kapazitiven Halbbrücke verschaltet, die von einer Ansteuer-elektronik getrieben und ausgelesen wird. Hinter dem Ansteuerungsblock

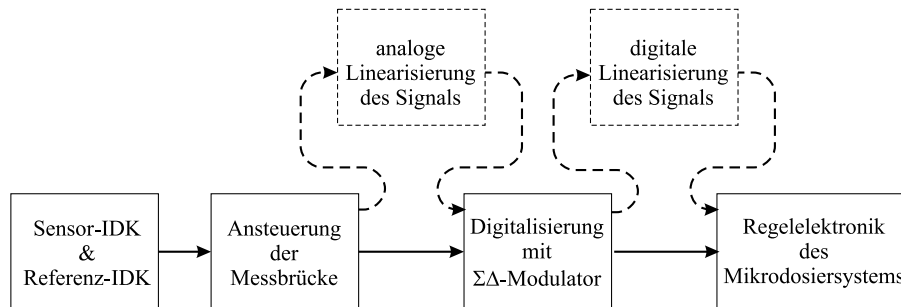


Abbildung 3.14: Schematisches Blockschaltbild einer Auswerteelektronik für Interdigitalkondensatoren.

der Brücke liegt zwar dann ein füllstands analoges Spannungssignal vor, dieses Signal variiert aber aufgrund des kapazitiven Spannungsteilers nicht linear mit der Kapazitätsänderung des Messkondensators und somit nicht linear mit dem Füllstand. Um die Kennlinie der Ausleselektronik zu linearisieren, muss entweder ein analoger Linearisierungsblock vor dem A/D-Wandler oder ein digitaler Linearisierungsblock nach dem A/D-Wandler eingefügt werden. Der Regelung des Mikrosystems steht dann eine mit dem Füllstand lineare Benetzungsinformation zur Verfügung. Um eine möglichst hohe Auflösung zu erhalten, sollte die A/D-Wandlung mit einem  $\Sigma\Delta$ -Modulator durchgeführt werden, da durch dessen integrierenden Charakter selbst kleine Änderungen im Eingangssignal erfasst werden können. Aus diesem Grund sind  $\Sigma\Delta$ -Modulatoren besonders gut für mikromechanische Sensoren geeignet und in vielen Bereichen bereits eingesetzt worden [38, 39, 40, 41, 42].

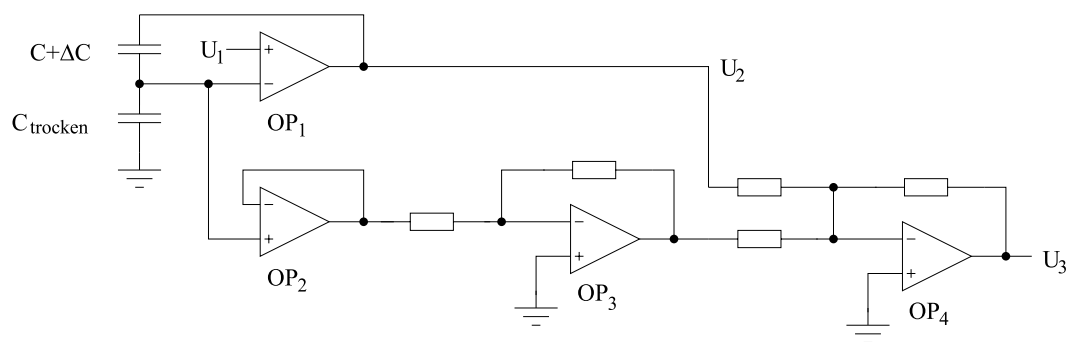


Abbildung 3.15: Analogteil der Auswerteschaltung für IDK-Sensoren zur Ansteuerung der Messbrücke sowie zur Linearisierung und Demodulation des Brückensignals.

In Abbildung 3.15 ist der Analogteil der Auswerteschaltung abgebildet. Der Operationsverstärker  $OP_1$  treibt die kapazitive Halbbrücke, indem an dem positiven Eingang  $U_1$  ein Rechtecksignal der Amplitude  $\hat{U}_1$  mit der Frequenz  $f$  angelegt wird. Das Treibersignal  $U_2$  ist gleichzeitig das Messsignal. Mit

der füllstandsbedingten Kapazitätsänderung  $\Delta C$  und der Trockenkapazität  $C_{trocken}$  gilt für die Amplitude des Messsignals  $\hat{U}_2$ :

$$\hat{U}_2 = \left(2 + \frac{\Delta C}{C_{trocken}}\right) \hat{U}_1 \quad (3.26)$$

Die Operationsverstärker  $OP_2$ ,  $OP_3$  und  $OP_4$  bilden bei geeigneter Wahl der Widerstände eine auf Gleichung 3.26 abgestimmte, mathematische Umkehrfunktion zum Linearisieren und Verstärken (Verstärkungsfaktor  $k$ ) des Messsignals, so dass sich  $\hat{U}_3$  linear aus den Ausgangsgrößen nach

$$\hat{U}_3 = k \frac{\Delta C}{C_{trocken}} \hat{U}_1 \quad (3.27)$$

berechnet. Da  $U_3$  noch mit der Frequenz  $f$  schwingt, die Füllstandsinformation aber in der Amplitude des Signal steckt, wird das Signal anschließend demoduliert und einem  $\Sigma\Delta$ -Modulator zur A/D-Wandlung angeboten. Der Demodulator ist in Abbildung 3.15 nicht dargestellt.

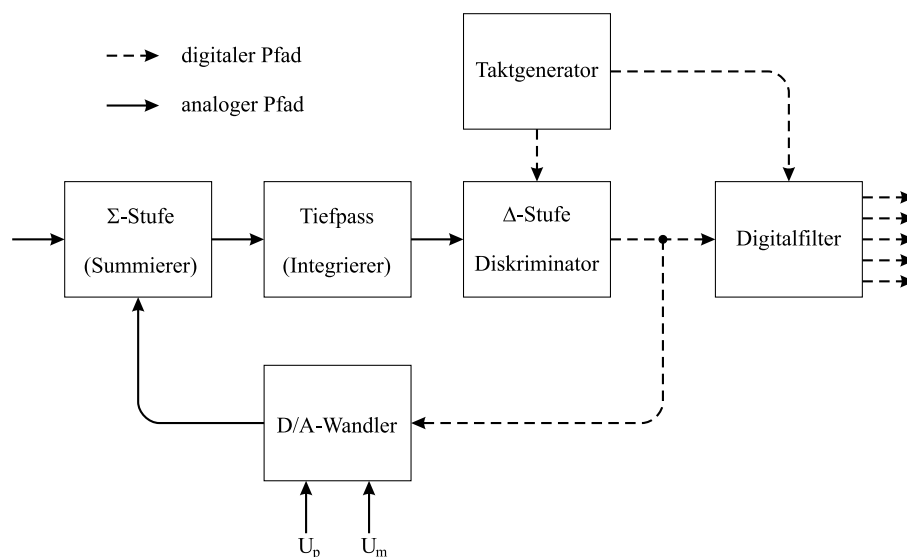


Abbildung 3.16: Blockschaltbild des  $\Sigma\Delta$ -Modulators.

Ziel des in Abbildung 3.16 dargestellten  $\Sigma\Delta$ -Modulators ist es, die im Tiefpass (Integrierer) vorhandene Kapazität mit einer gewissen Ladungsmenge aufzuladen und dann diese Ladungsmenge konstant zu halten (charge balancing). Die gewünschte Ladungsmenge ist in der Regel 0. Der Diskriminator ( $\Delta$ -Komponente) entscheidet, ob zu viel oder zu wenig Ladung auf dem Kondensator gespeichert wird und schaltet dementsprechend seinen Ausgang um. Der Ausgang steuert wiederum einen D/A-Wandler, der vorzeichenrichtig eine Korrekturspannung  $U_p$  oder  $U_m$  an einen Addierer weiterleitet. Der Addierer ( $\Sigma$ -Komponente) verrechnet das Korrektursignal mit dem Eingangssignal des  $\Sigma\Delta$ -Modulators, was zu einer Korrektur der Ladung auf dem Kondensator im

Integrierer führt. Durch die durchgeführte Korrektur ändert sich die gespeicherte Ladungsmenge von z. B. zu viel auf zu wenig, so dass der Diskriminator seinen Ausgang wiederum umschaltet, um das Signal in die andere Richtung zu korrigieren. Liegt keine Störung (Messsignal = 0V) am freien Eingang des Addierers an, so befindet sich der Ausgang des Diskriminators genau die Hälfte seiner Zeit im „high“-Zustand und die andere Hälfte im „low“-Zustand.

Wird nun aber z. B. eine positive Störung auf den Eingang geschaltet, so wird diese zur Korrektur der Kondensatorladung dazu addiert. Dadurch wird der Kondensator z. B. tendenziell immer stärker aufgeladen als entladen und es sammelt sich immer mehr Ladung auf dem Kondensator an. Dieser Prozess geht so lange vonstatten, bis dass der Kondensator in einem Entladezyklus nicht mehr weit genug entladen werden kann, und der Diskriminator entscheidet, den Kondensator einen weiteren Zyklus lang zu entladen. Im Ausgangssignal des Diskriminators befindet sich somit zwei Zyklen lang hintereinander das gleiche Bit und die Bitfolge besteht nicht mehr aus 50% Einsen und 50% Nullen.

Durch eine digitale Filterung des Bitstromes wird nun untersucht, wie stark die Einsen oder Nullen in der Folge überwiegen und dementsprechend ein der Eingangsspannung des Addierers proportionales, digitales Wort gebildet. Im einfachsten Fall besteht der Filter aus einem Zähler, der die Anzahl der Einsen pro Zeiteinheit zählt.

Zusammengefasst setzt der  $\Sigma\Delta$ -Modulator also eine analoge Eingangsgröße in eine getaktete Folge von Bits um, die von einem Digitalfilter in ein digitales Wort umgeformt wird.

Die Genauigkeit der Signalabtastung kann durch die Pegel der Korrekturspannungen, durch die Taktfrequenz und durch die Länge des Abtastintervalls im Prinzip beliebig gesteigert werden, da eine noch so kleine Störung mit der Zeit durch den Integrierer gesammelt wird und zu einer Änderung der Bitfolge führt. Je kleiner die Korrekturspannung und je größer die Frequenz, desto empfindlicher wird der  $\Sigma\Delta$ -Modulator und desto genauer wird die Ladungsbedingung auf dem Kondensator eingehalten. Die genauen Berechnungen zum  $\Sigma\Delta$ -Modulator sowie die hardwaremäßige Realisierung [43] würden den Rahmen dieser Abhandlung sprengen. Es sei auf die Literatur verwiesen [16, 44, 45, 46].

## 3.6 Diskussion

Interdigitalkondensatoren eignen sich prinzipiell zur Füllstandsdetektion, indem die zu detektierenden Flüssigkeiten in das Streufeld eingeführt werden. Je nachdem, ob die eingeführte Flüssigkeit ein Isolator oder ein Leiter ist, kommen unterschiedliche Wirkprinzipien zum Tragen. Für Systeme, die auf die zu detektierende Flüssigkeit kalibriert werden können und die genügend Energie für eine aufwendigere Auswerteelektronik zur Verfügung haben, ist der maximal erreichbare Signalhub ausreichend. Für Systeme mit einem geringen Energie-

budget oder für Systeme, die Flüssigkeiten in wechselnder Zusammensetzung ohne die Möglichkeit zur Kalibrierung dosieren müssen, ist der maximale Signalhub jedoch um etwa eine knappe Größenordnung zu gering.

Weiterhin ist eine interdigitale Struktur aufgrund ihrer zahlreichen Kanten nur sehr schwer langzeitstabil mit einer dünnen Passivierung abzudichten. Nichtsdestotrotz ist der große Vorteil von Interdigitalkondensatoren ihre vollständige Kapselung, so dass sie auch in einer rauen Umgebung ohne großen Aufwand eingesetzt werden können.

Die Benetzungsproblematik beim Rückzug der Flüssigkeit kann zwar zum großen Teil vermieden werden, wenn die Kammstruktur im longitudinalen Mode, d. h. in Fingerrichtung befüllt und entleert wird, prinzipiell können auf einer benetzbaren Fläche jedoch immer dünne Filme und abgelöste Tropfen zurückbleiben, die dann das Messergebnis verfälschen. Günstiger ist es daher, die sensitive Fläche mit einer unbenetzbaren Schicht, wie z. B. Teflon, zu versehen oder direkt zu passivieren.

Die Verwendung von unbenetzbaren Schichten ist zwar für kapillare Leitungssysteme nicht von vornherein ausgeschlossen, durch das angestrebte Regelverhalten im Nebenstrom des speziell zu entwickelnden Mikrodosiersystems sind nicht benetzbare Schichten jedoch unvorteilhaft. Aus diesem Grund und in Verbindung mit dem relativ geringen Signalhub muss allerdings auf eine Integration von interdigitalen Konzepten für den speziellen Fall des zu entwickelnden Mikrodosiersystems abgesehen werden.



## Kapitel 4

# Kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis

Bei leitfähigen Flüssigkeiten besteht eine weitere Möglichkeit zur kapazitiven Detektion von Flüssigkeitspegeln mit Hilfe eines flächenhaften Kondensators, wenn eine Platte des flächenhaften Kondensators ortsfest im Regelvolumen installiert ist und die andere „Platte“ durch die Flüssigkeit gebildet wird. Dieser Aufbau ähnelt einem Elektrolytkondensator, bei dem jedoch die Fläche  $A$  der einen Platte und somit die Kapazität vom Füllstand im Regelvolumen abhängt. In Abbildung 4.1 ist der prinzipielle Aufbau eines Füllstandssensors auf Elektrolytkondensatorbasis dargestellt.

Die füllstandsabhängige Kapazität  $C_{Elko}(x)$  berechnet sich daher nach:

$$\begin{aligned} C_{Elko}(x) &= \varepsilon_0 \varepsilon_{r,p} \frac{A(x)}{d_{Pass}} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_{r,p} \frac{bx}{d_{Pass}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

$\varepsilon_{r,Pass}$  beschreibt hierbei die Permittivität und  $d_{Pass}$  die Dicke der elektrischen Isolierung (Passivierung) der ortsfesten Platte. Der Vorteil dieser Anordnung gegenüber einem Plattenkondensator, in den füllstandsabhängig ein Dielektrikum hoher Permittivität eingeführt wird, besteht zum einen darin, dass die aufwendige Montage von zwei separaten Platten im definierten Abstand entfällt. Die Kapazität eines solchen füllstandsabhängigen Plattenkondensators  $C_{Platte}(x)$  berechnet sich mit der Permittivität  $\varepsilon_{r,Fluid}$  und der Dicke  $d_{Pass}$  der Flüssigkeit, der Breite  $b$  und der Länge  $l$  der Platten nach

$$C_{Platte}(x) = \varepsilon_0 \frac{b}{d_{Fluid} + 2d_{Pass}} (l + (\varepsilon_{r,Fluid} - 1)x) \quad (4.2)$$

mit  $d_{Fluid} \gg d_{Pass}$ . Der Faktor 2 entsteht durch die Passivierung von beiden Platten.

Zum anderen sind, wie aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 ersichtlich, bei gleicher Fläche  $A$  die erreichbaren Kapazitäten in der Elektrolytkondensatorbauweise viel größer, da der Abstand der Kondensatorplatten nur von der Dicke der Passivierung abhängt.

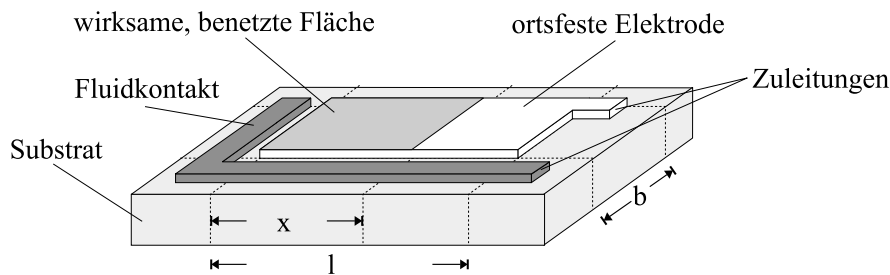
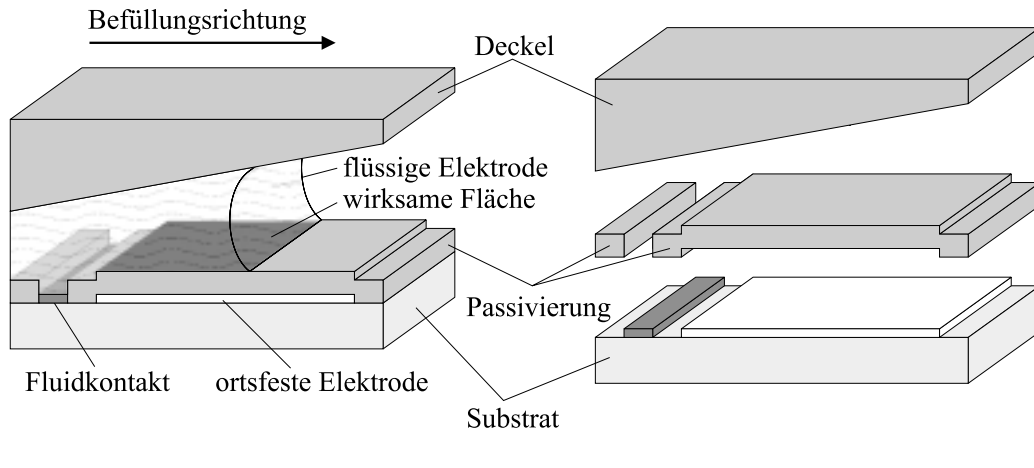


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis im teilgefüllten Zustand.

Im Plattenkondensator hängt die Dicke des zu detektierenden Fluids  $d_{Fluid}$  vom maximal erlaubten kapillaren Unterdruck und dem zur Regelung notwendigen Regelvolumen ab und beträgt daher im Allgemeinen einige hundert Mikrometer. Dichte Passivierungen können jedoch insbesondere bei planaren Aufbauten schon bei Passivierungsdicken von weit unter einem Mikrometer erzielt werden.  $d_{Fluid}$  ist somit um zwei bis drei Größenordnungen größer als  $d_{Pass}$ . Die Permittivität einer wässrigen Lösung  $\epsilon_{r,Fluid}$  ist im Plattenkondensatorbetrieb jedoch nur um maximal eine Größenordnung größer als die Permittivität der Passivierung  $\epsilon_{r,p}$ , so dass der Einfluss des Plattenabstandes die dominierende Größe ist.

Darüber hinaus ist es vollkommen ausreichend, eine Platte zu fertigen und den Elektrolyten an einer hinreichend sinnvollen Stelle zu kontaktieren. Der Elektrolytkontakt kann dabei in der gleichen Ebene wie die ortsfeste Platte liegen, wodurch ein äußerst planarer Aufbau möglich wird. Dabei muss die Kontaktierung des Elektrolyten jedoch nicht unbedingt in unmittelbarer Nähe



der ortsfesten Platte geschehen, wenn die Leitfähigkeit des Elektrolyten hoch genug ist.

Zwischen der Kontaktstelle des Elektrolyten und der „flüssigen Platte“ bildet sich jedoch durch die endliche Leitfähigkeit des Elektrolyten ein Serienwiderstand  $R_E$  aus, der mit der Kapazität der Plattenanordnung  $C_{Elko}(x)$  einen Tiefpass mit der Zeitkonstante  $\tau(x) = R_E(x)C_{Elko}(x)$  bildet. Je größer dabei der Abstand zwischen der Kontaktstelle und der „flüssigen Platte“ ist, desto größer ist der Serienwiderstand, desto größer ist die Zeitkonstante und desto geringer ist die Frequenz  $f$ , mit der der Sensor gerade noch ausgelesen werden kann. Um die Unabhängigkeit der Sensorkennlinie von den unterschiedlichen Leitfähigkeiten der zu detektierenden Fluide zu garantieren, muss die gewählte Auslesefrequenz  $f$  des Sensors deutlich kleiner sein als die Grenzfrequenz  $f_{max} = 1/5\tau$ , die zum vollständigen Aufladen des Kondensators benötigt wird. Kleine Kapazitäten, wie sie von mikromechanischen Systemen erzielt werden, können jedoch mit größeren Frequenzen besser ausgelesen werden. Um diese größeren Frequenzen verwenden zu können, muss durch das Design des Sensorelements sichergestellt werden, dass die Zeitkonstante möglichst gering ausfällt. Dies wird berücksichtigt, indem der Abstand des Fluidkontaktes zur „flüssigen Platte“ minimiert wird. Durch diese Designvorgabe wird die Kennlinie des Sensorelements in weiten Grenzen unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit des zu detektierenden Fluids.

Da das Fluid auch nicht mehr als Dielektrikum im Plattenkondensatorfeld eingesetzt wird, sind die zu erzielenden Signalhübe auch nicht mehr von der Permittivität der Flüssigkeit abhängig, so dass bei geeignetem Design und nicht zu hohen Frequenzen die Kennlinie eines flächenhaften Kondensators im Elektrolytkondensatorbetrieb unabhängig von der zu messenden Flüssigkeit ist.

## 4.1 Analytische Modellbildung

Im Folgenden sollen die im Abschnitt 3.1 in den Gleichungen 3.1, 3.2 und 3.3 definierten Größen der volumen- und flächenbezogenen Sensitivität sowie der relative Signalhub auch für die kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis untersucht werden. Dabei muss ein Kompromiss zwischen der Langzeitstabilität der Passivierung und dem relativen Signalhub gefunden werden. Je dicker die Passivierung ist, desto langzeitstabiler ist sie zwar, desto größer ist aber auch der Abstand der ortsfesten zur „flüssigen“ Platte und desto geringer ist die Kapazität und damit der Signalhub der Anordnung.

Bei der Entwicklung der langzeitstabilen Passivierung hat sich gezeigt, dass eine Kombination aus einem gesputtertem Siliziumoxid und einem PECVD-Siliziumnitrid die besten Resultate erzeugt. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, wird auf die ortsfeste Elektrode zuerst das Siliziumoxid abgeschieden, da das Siliziumoxid die Stufen gleichmäßig umschließt und ab einer ausreichenden Dicke an den Kerben zusammenwächst. Aufgrund der besseren chemischen

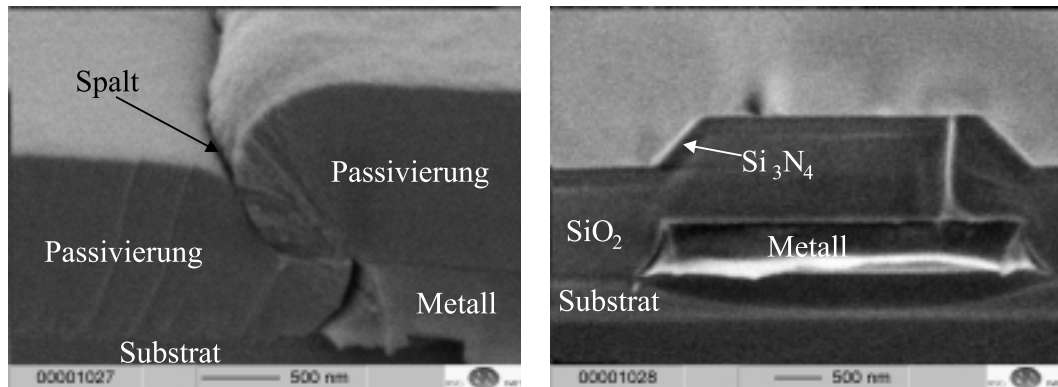


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Passivierung: a.) Bei ungenügender Siliziumoxiddicke sind die Kerben noch nicht zusammengewachsen. Das Siliziumnitrid schnürt sich ein und durch die hochkapillaren Spalten werden bei Benetzung Kurzschlüsse erzeugt. b.) Keine Einschnürung des Siliziumnitrids bei ausreichender Oxiddicke.

Beständigkeit wird anschließend über die geschlossene Siliziumoxidschicht eine Siliziumnitridschicht abgeschieden. Eine nur aus einer Siliziumnitridschicht bestehende Passivierung führte nicht zum Erfolg, da das Siliziumnitrid die Tendenz zeigte, sich an Stufen und Kanten einzuschnüren, so dass sich Spalte bildeten und die Strukturen an den eingeschnürten Stellen nicht passiviert waren. Durch die im Abschnitt 5.2 durchgeführten Langzeitversuche zur Beständigkeit der Passivierung hat sich gezeigt, dass eine Siliziumnitridschichtdicke von 200nm ausreichend ist, um einen Betrieb des Sensors von mindestens 10 Jahren zu garantieren. Aus diesem Grund soll bei der Beurteilung der Sensitivitäten nur die Dicke der Siliziumoxidschicht variiert, die Dicke der Nitridschicht aber auf 200nm festgehalten werden.

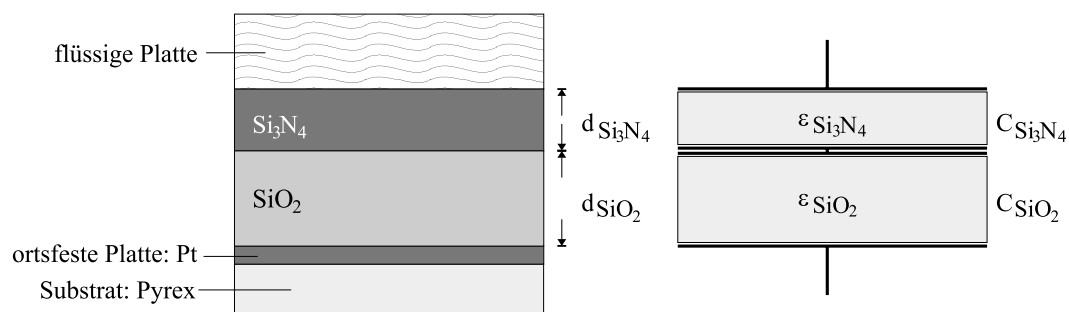


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der geschichteten Passivierung und kapazitives Ersatzmodell.

Ein Ausschnitt der Passivierungsfolge und das entsprechende elektrische Ersatzschaltbild sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Durch die Serienschaltung der Kapazitäten  $C_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  und  $C_{\text{SiO}_2}$  berechnet sich mit der Dicke  $d_{\text{SiO}_2}$  und der

Permittivität  $\varepsilon_{\text{SiO}_2}$  der Oxidschicht sowie mit der Dicke  $d_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  und der Permittivität  $\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  der Nitridschicht die Gesamtkapazität  $C_{\text{Elko}}$  der Anordnung nach:

$$\begin{aligned} C_{\text{Elko}} &= \frac{C_{\text{Si}_3\text{N}_4} C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{Si}_3\text{N}_4} + C_{\text{SiO}_2}} + C_{\text{trocken}} \\ &= \varepsilon_0 A \frac{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} d_{\text{SiO}_2} + \varepsilon_{\text{SiO}_2} d_{\text{Si}_3\text{N}_4}} + C_{\text{trocken}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Darin beschreibt  $A$  die auf beiden Platten gemeinsam benetzte Teilfläche des Sensors und  $C_{\text{trocken}}$  die parasitäre Trockenkapazität des Sensors.

### 4.1.1 Maximale Nasskapazität

In Abbildung 4.4 sind die berechneten, maximalen Nasskapazitäten für die auf  $1.5^\circ$ ,  $2.0^\circ$  und  $2.5^\circ$  Steigungswinkel im Puffervolumen kompensierten Sensoren in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke aufgetragen. Die Volumenkompensation ist für die folgenden Ausführungen nicht wichtig, da durch die Kompensation nur die effektive Gesamtfläche geändert wird. Auf die Volumenkompensation der Sensoren wird im Abschnitt 5.1 genauer eingegangen.

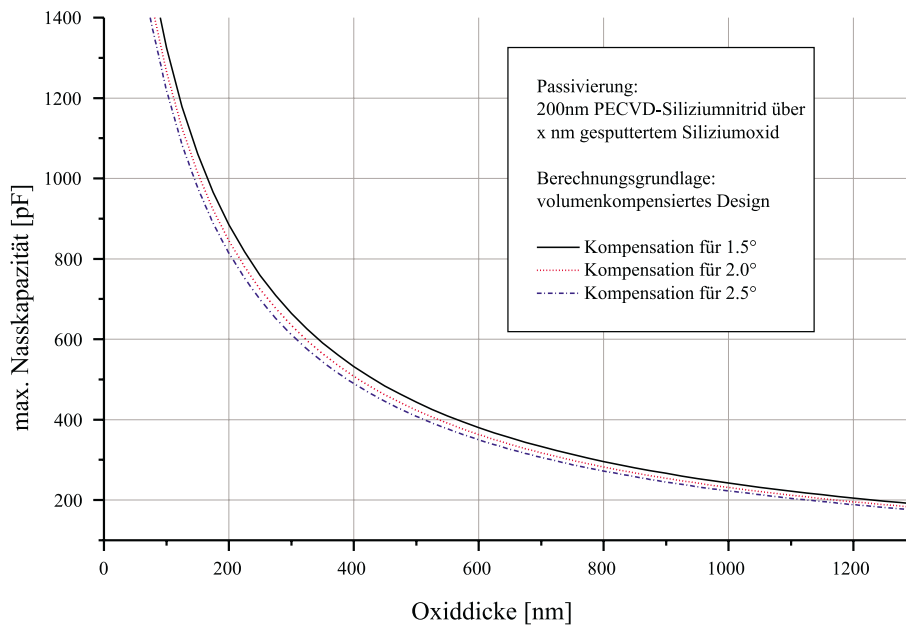


Abbildung 4.4: Berechnete, erzielbare Nasskapazitäten für mit  $1.5^\circ$ ,  $2.0^\circ$  und  $2.5^\circ$  Steigungswinkel kompensierte Sensoren im Elektrolytkondensatorbetriebsmode in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke. Zur Gesamtpassivierungsdicke trägt noch eine 200nm dicke Siliziumnitridschicht bei.

Die gesamte Passivierungsdicke der in Abbildung 4.4 berechneten Sensoren setzt sich aus der Dicke der Siliziumoxidschicht und der 200nm dicken Silizium-

nitridschicht zusammen. Wie zu erwarten, steigen die erzielbaren maximalen Nasskapazitäten mit dünneren Passivierungen stark an. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten kapazitiven Sensoren auf Basis des Elektrolytkondensatorwirkprinzips erzielen selbst mit den zur Verfügung stehenden mikromechanischen Flächen und selbst mit dicken Passivierungen von bis zu 1400nm für alle angewendeten Kompensationswinkel vernünftig große und elektronisch gut erfassbare, maximale Nasskapazitäten von über 200pF. Je größer der Winkel im Pufferreservoir ist, desto geringer ist jedoch die effektive Kondensatorfläche und desto geringer ist die erzielbare maximale Nasskapazität.

### 4.1.2 Absolute, flächenbezogene Sensitivität

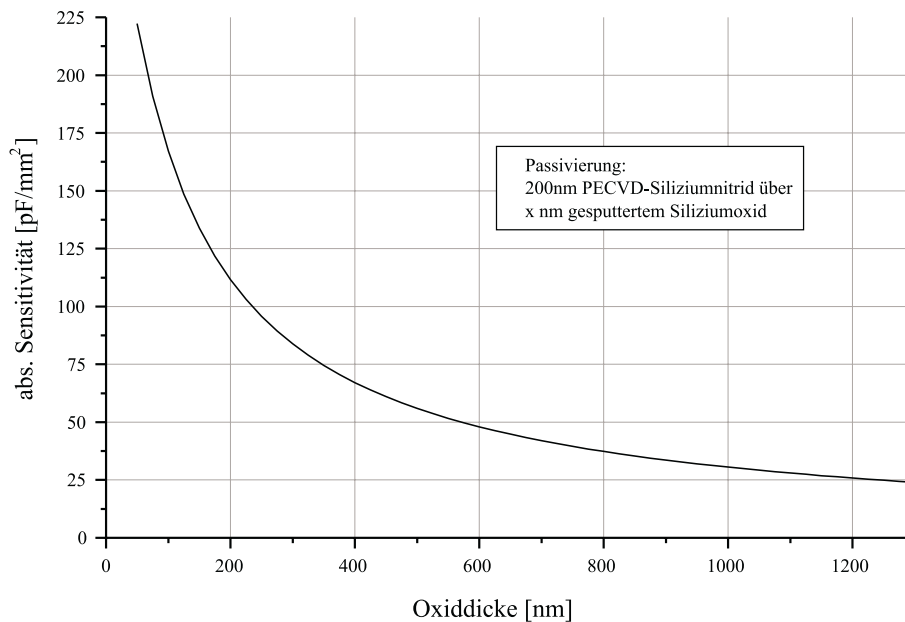


Abbildung 4.5: Berechnete absolute, flächenbezogene Sensitivität kapazitiver Sensoren im Elektrolytkondensatorbetriebsmode in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke. Zur Gesamtpassivierungsdicke trägt noch eine 200nm dicke Siliziumnitridschicht bei.

Die absolute, flächenbezogene Sensitivität  $S_{abs}^A$  in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke ist in Abbildung 4.5 angegeben. Bei bekanntem maximalem Auflösungsvermögen der Auswertelektronik kann aus dieser Auftragung leicht abgelesen werden, wie groß die maximale Flächen- und Ortsauflösung in Abhängigkeit der Passivierungsdicke ist.

### 4.1.3 Maximaler Signalhub

Bei der Berechnung der relativen Sensitivität oder des maximalen Signalhubs wird laut Gleichung 3.3 der Kapazitätsunterschied auf die parasitäre Trockenkapazität bezogen. Um zu maximalen Signalhuben zu kommen, muss die

Trockenkapazität daher minimiert werden. Die parasitäre Trockenkapazität setzt sich aus drei Anteilen zusammen.

1. Kapazität der Leiterbahnen auf der Auswerteplatine:  
Um diesen Anteil zu minimieren, muss die erste signalwandelnde Stufe der Elektronik möglichst nahe am Chip angeordnet sein, und der Abstand der Leiterbahnen untereinander muss möglichst groß gewählt werden. Die in den Versuchsaufbauten eingesetzten Platinen hatten eine parasitäre Kapazität von circa  $0.87\text{pF} \pm 0.05\text{pF}$  pro Leiterbahnpaar.
2. Kapazität der Bonddrähte zwischen Auswerteplatine und Chip:  
Die Kapazität der Bonddrähte wurde mit der Berechnungsformel für eine Doppelleitung nach [48] zu circa  $0.03\text{pF}$  abgeschätzt. Eine sichere messtechnische Erfassung dieser sehr geringen Kapazität war mit den zur Verfügung stehenden Messgeräten jedoch nicht möglich, da sich die parasitäre Kapazität der Bonddrähte zu nahe an der Grenze des Auflösungsvermögens des RCL-Meters befand. Aufgrund des geringen Beitrages kann dieser Anteil jedoch vernachlässigt werden, so dass eine weitere Bestimmung nicht sinnvoll erscheint.
3. Kapazität der Leiterbahnen und Strukturen auf dem trockenen Chip:  
Die Kapazitäten der Leiterbahnen und Strukturen auf dem trockenen Chip wurden für die einzelnen, kompensierten Sensortypen auf Basis der an Vorläufertypen gewonnen Messergebnisse berechnet, indem die vorliegenden Messergebnisse mit den Änderungen in der Geometrie skaliert worden sind. Laut dieser Skalierung liegt die parasitäre Kapazität für den  $1.5^\circ$  kompensierten Sensor bei  $1.02\text{pF}$ , für den  $2.0^\circ$  kompensierten Sensor bei  $1.01\text{pF}$  und für den  $2.5^\circ$  kompensierten Sensor bei  $1.00\text{pF}$ . Der Fehler der Skalierung wird auf maximal  $\pm 0.10\text{pF}$  geschätzt.

Damit liegen die berechneten parasitären Trockenkapazitäten für die unterschiedlich kompensierten Sensortypen bei maximal  $1.92\text{pF} \pm 0.15\text{pF}$ , so dass der erwartete maximale Signalhub in Abbildung 4.6 abgeschätzt werden kann.

Aus Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass selbst für Oxiddicken von  $1200\text{nm}$ , also Gesamtpassivierungsdicken von  $1400\text{nm}$ , relative Signalhübe von zwei Größenordnungen erreicht werden.

Die Metallisierungsdicken für die ortsfeste Platte und für den Fluidkontakt wurden mit  $30\text{nm}$  sehr dünn gewählt, so dass Oxidschichten von über  $100\text{nm}$  Dicke zu einer dichten Bedeckung der Kanten führen sollten. Um eine gewisse Toleranz in der Fertigung der Sensoren zuzulassen, und um einen Faktor zwei als Sicherheit zu haben, wurde die Oxidschichtdicke auf  $200\text{nm}$  festgelegt. In den Versuchen zur Beständigkeit der Passivierung (siehe Abschnitt 5.2) haben sich diese Überlegungen bestätigt.

Der maximale Signalhub der Sensoren mit einer Oxidschichtdicke von  $200\text{nm}$  sollte bei den oben angeführten, parasitären Trockenkapazitäten laut Abbildung 4.6 je nach Kompensationswinkel um die  $440 \pm 20$  betragen. Dies erleich-

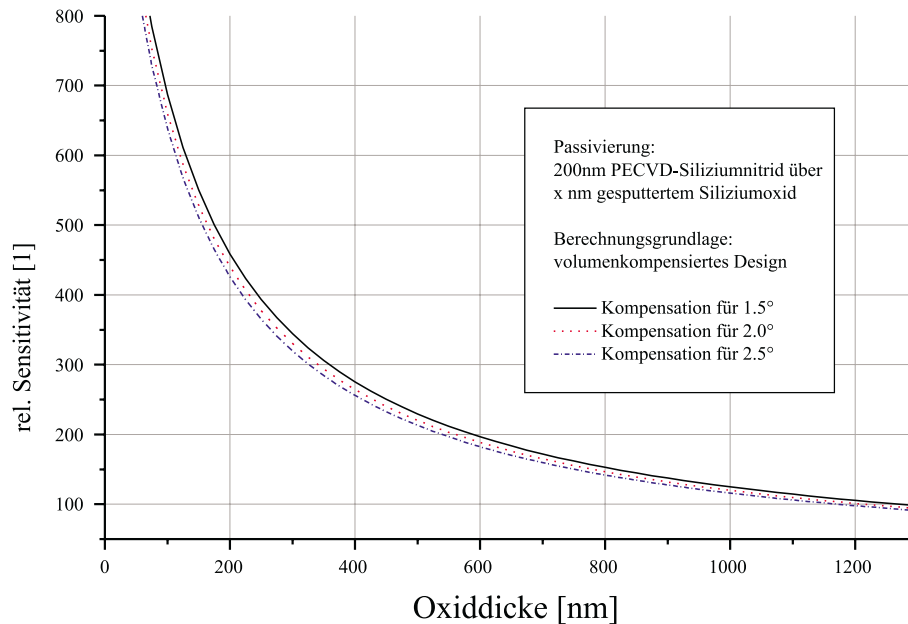


Abbildung 4.6: Berechnete erzielbare Sensitivitäten für mit 1.5°, 2.0° und 2.5° Steigungswinkel kompensierte Sensoren im Elektrolytkondensatorbetriebsmode.

tert die Auswertung der Sensoren enorm. Um die Entwicklung der Auswerteschaltung zu vereinfachen, kann man alternativ aber auch auf diesen hohen Signalhub verzichten und eine höhere, parasitäre Kapazität der Auswerteschaltung zulassen. Die parasitären Trockenkapazitäten dürfen für den mit 1.5° kompensierten Sensor maximal 8.76pF, für den mit 2.0° kompensierten Sensor maximal 8.37pF und für den mit 2.5° kompensierten Sensor maximal 8.06pF betragen, damit ein maximaler Signalhub von 100 gerade noch erreicht wird. Zieht man den Anteil des Chips aus dieser Betrachtung heraus, so dürfen die parasitären Kapazitäten der Strukturen und Leiterbahnen auf der Auswerteplatine somit maximal etwa 7pF besitzen. Dies ist jedoch in der Regel keine Einschränkung.

#### 4.1.4 Temperaturkoeffizienten

Um die Temperaturkoeffizienten der maximalen Nasskapazität und des relativen Signalhubs zu berechnen, wurden die Gleichungen 3.3 und 4.3 in den geometrischen Abmessungen temperaturabhängig formuliert. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten wurden dabei der Literatur entnommen [49]. Die unbekanntenen Temperaturabhängigkeiten der dielektrischen Permittivitäten blieben hingegen unberücksichtigt.

Die kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis weisen schon von sich aus eine Temperaturkompensation auf, da bei einer Temperaturerhöhung sowohl die im Zähler der Gleichung 4.3 stehende Fläche als auch die im Nenner

stehende Passivierungsdicke größer werden.

Für die eingesetzten Oxid- und Nitridschichtdicken von jeweils 200nm waren die Temperaturkoeffizienten der maximalen Nasskapazität und des relativen Signalhubs für alle drei Kompensationswinkel nahezu identisch. Der Temperaturkoeffizient der maximalen Nasskapazität berechnete sich im Mittel zu  $TK_{C_{nass,max}} = 16.8 \times 10^{-6}/K$  und der Temperaturkoeffizient des relativen Signalhubs berechnete sich im Mittel zu  $TK_{S_{rel}} = 16.9 \times 10^{-6}/K$ .

Mit diesen geringen Werten ist eine zusätzliche Temperaturkompensation durch eine modifizierte Ausführung des Sensorlayouts nicht notwendig.

## 4.2 Messungen

Bevor auf die gemessenen Kennlinien näher eingegangen wird, soll kurz der verwendete Messaufbau vorgestellt werden.

### 4.2.1 Messaufbau

Mit Hilfe des in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellten Messaufbaus sind die unkompensierten Sensoren vermessen worden, da auf diesen Sensoren eine Skala vorhanden ist, die das Bestimmen der Füllstandsinformation ermöglicht. Darüber hinaus bleibt bei den unkompensierten Sensoren die Zunahme der Kondensatorfläche über dem Füllstand konstant<sup>1</sup>, so dass eine Änderung in der Sensorfläche bei der Bestimmung der Kennlinie nicht berücksichtigt werden muss.

Um den Sensor elektrisch auslesen zu können, wurde er in eine Nut auf einer speziellen Platine geklebt und mittels Drahtbonden kontaktiert. Diese Platine wurde anschließend in einen speziellen Messadapter eingeschoben. An den Messadapter wurde über einen dünnen Schlauch eine Spritze angeschlossen, über die der Füllstand eingestellt werden konnte. Der Meniskus des Flüssigkeitspegels wurde mit einem Stereomikroskop durch den durchsichtigen Messadapter hindurch beobachtet und der Füllstand an der auf dem Chip befindlichen Skala abgelesen. Gleichzeitig wurde die Kapazität des Sensorelements mit einem konventionellen RCL-Meter gemessen.

### 4.2.2 Kennlinien für unterschiedliche Flüssigkeiten

In Abbildung 4.9 sind die so bestimmten Kapazitäten über dem Füllstand für verschiedene, zu dosierende Flüssigkeiten aufgetragen. Wie ersichtlich, sind die Kennlinien sehr linear und im Rahmen der Messgenauigkeit ist kein Unterschied in den Kennlinien für die diversen Medien feststellbar.

---

<sup>1</sup>Die geringen, halbkreisförmigen Aussparungen für die Leitwertensoren können unberücksichtigt bleiben, da sie die effektive Kondensatorfläche nur um 2% vermindern.

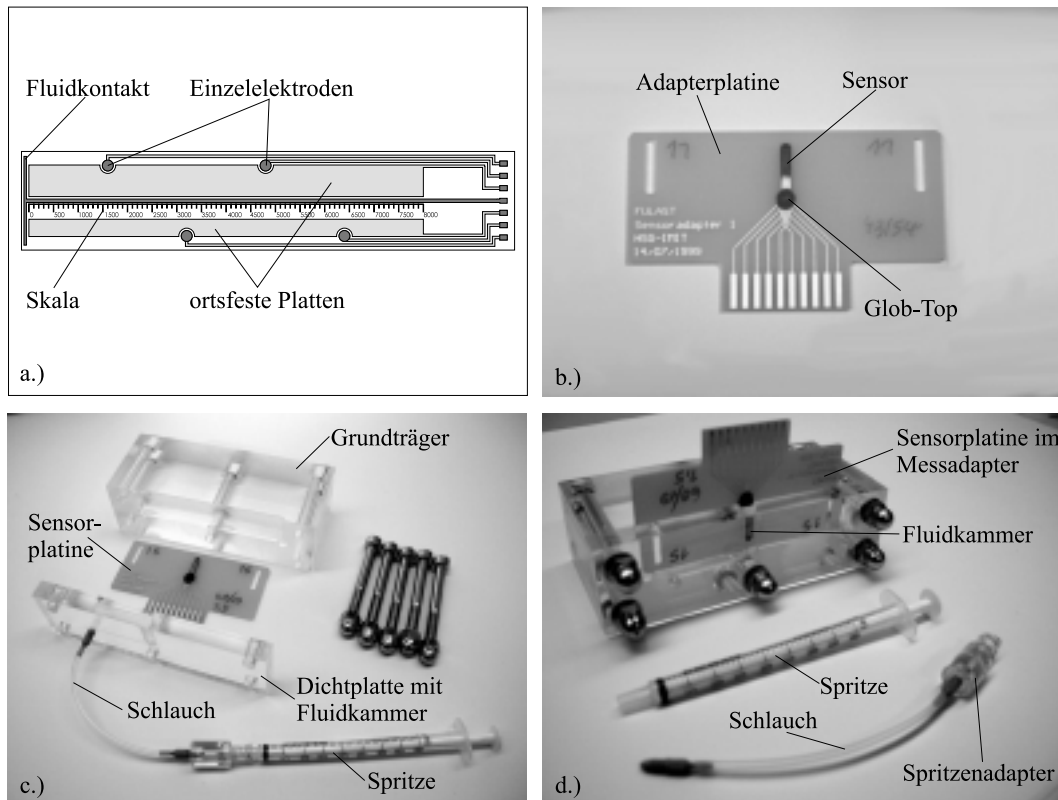


Abbildung 4.7: Messaufbau zum Bestimmen der Kennlinie: a.) Layout des unkompensierten Sensors mit Skala b.) auf der Platine aufgebauter Sensor c.) Explosionsbild des demontierten Messadapters d.) Messadapter mit eingeschobener Sensorplatine.

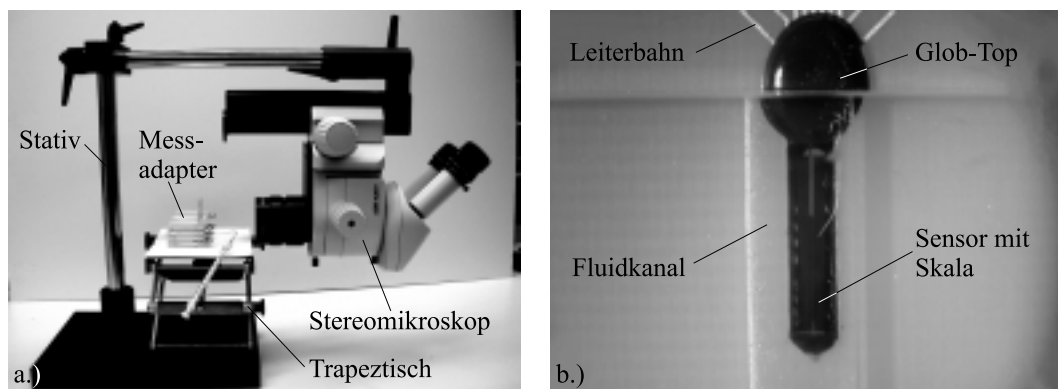


Abbildung 4.8: Messaufbau zum Bestimmen der Kennlinie. Mittels einer Spritze wird der Füllstand im Fluidkanal eingestellt. a.) Die Füllstandsskala auf dem Chip kann mittels eines Stereomikroskopes durch den durchsichtigen Messadapter abgelesen werden. Die füllstandsanaloge Kapazität wird direkt durch ein RCL-Meter bestimmt. b.) Blick durch Stereomikroskop.



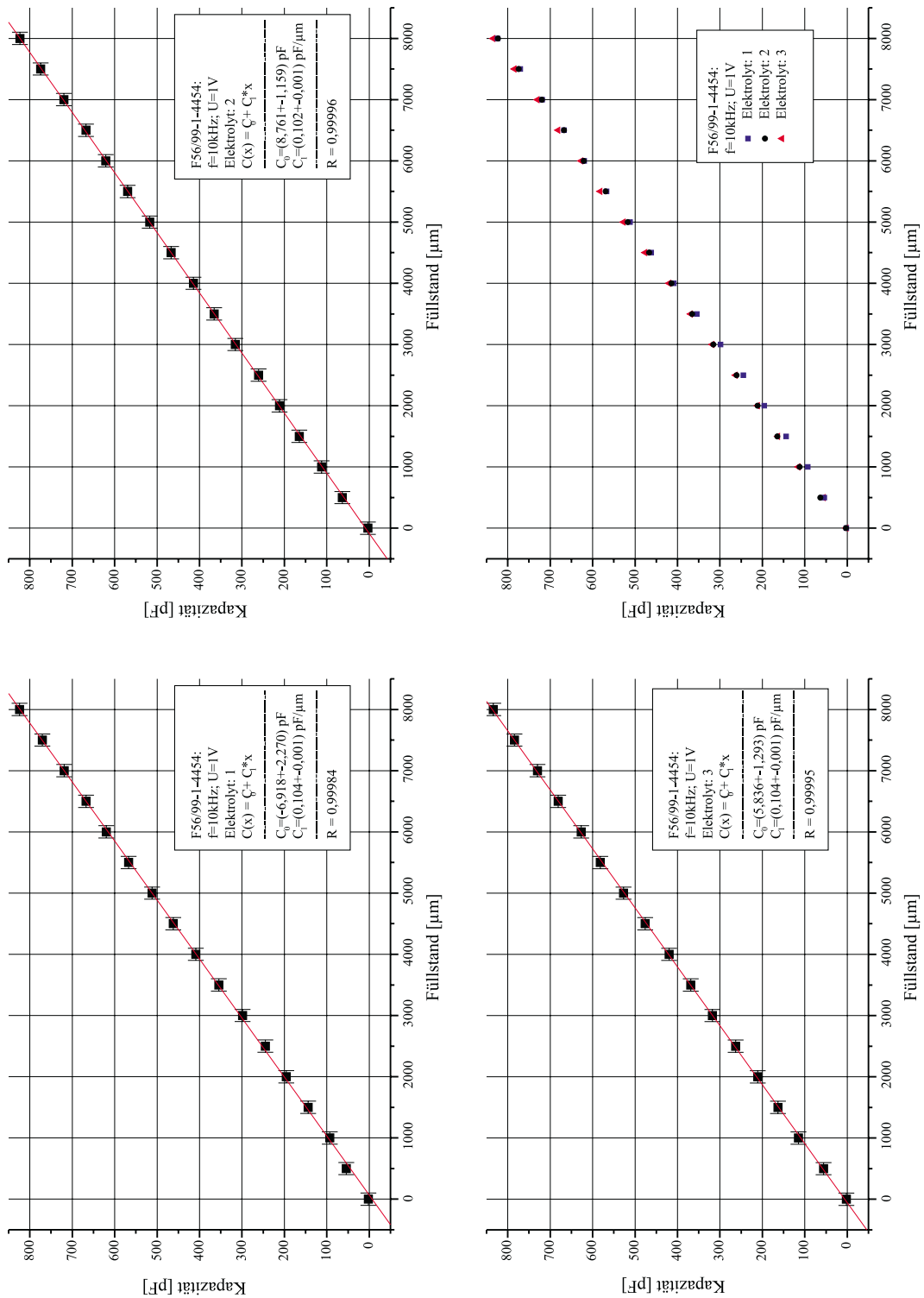


Abbildung 4.9: Mit einem unkompenzierten, kapazitiven Sensor im Elektrolytkondensatorbetriebsmode gemessene Kennlinien für verschiedene zu dosierende Flüssigkeiten.

Die Streuung der Messpunkte ist durch die Ableseungenauigkeiten der Meniskusposition begründet. Der Standort eines Meniskus und somit der Füllstand ist in den Kanälen optisch bestenfalls auf  $100\mu\text{m}$  genau zu bestimmen, da sich der Meniskus nicht gleichmäßig, sondern im mikroskopischen Maßstab unreproduzierbar und sprunghaft über den spanend gefertigten Kanal im Adapter hinweg bewegt. Die Form des Meniskus ändert sich dabei, so dass kein fixer Referenzpunkt als Ablesemarke genutzt werden kann. Da der Kanal benetzend ist, bildet sich nach einem solchen Sprung — wie zu erwarten — ein konkaver Meniskus aus. Beim weiteren Befüllen des Kanals beult sich dann hingegen zuerst die Mitte des Meniskus aus, so dass der Meniskus eine leicht konvexe Form annimmt. Wenn die konvexe Form schließlich ausgeprägt genug ist, ändert der Meniskus nach einer zufälligen, kleinen Erschütterung oder Vibration wieder seine Gestalt in eine konkave Form, indem die an der Kanalwandung haftenden Flüssigkeitsschwänze nach vorne laufen. Aus diesen Gründen ist es geschickter, den Füllstand bei zurücklaufender Flüssigkeit abzulesen.

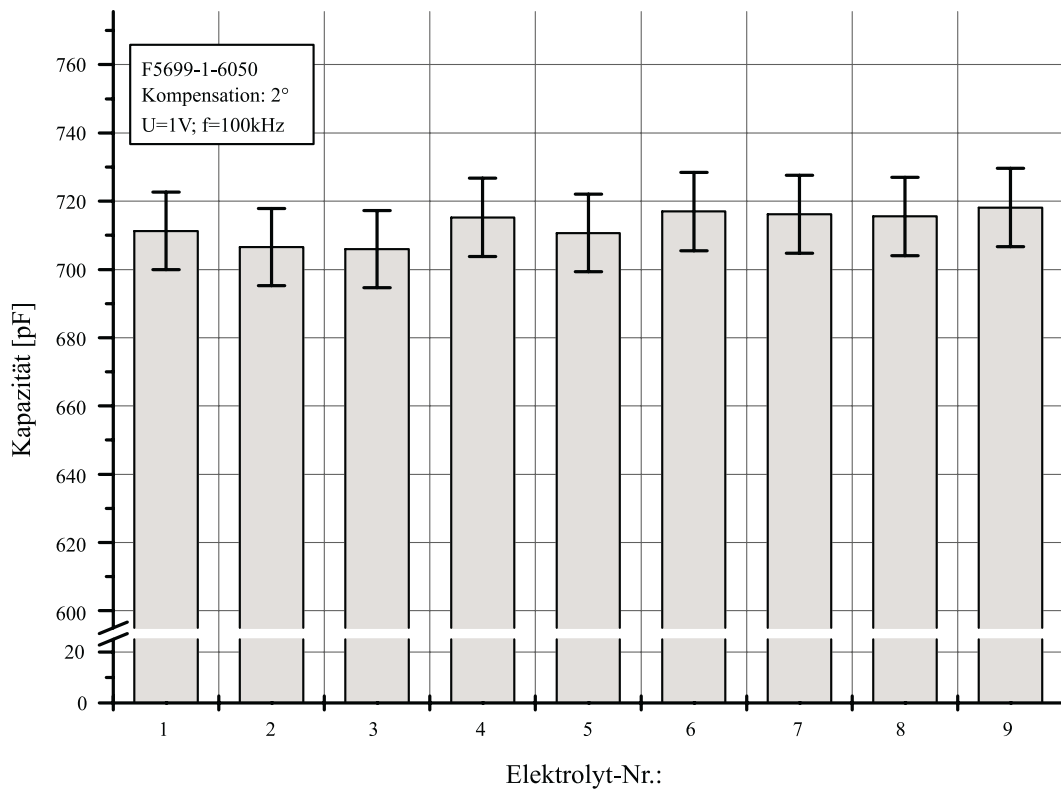


Abbildung 4.10: Gemessene maximale Nasskapazitäten für unterschiedliche Elektrolyte.

Die in Abbildung 4.10 dargestellten maximalen Nasskapazitäten für die diversen Elektrolyte liegen für den auf  $2^\circ$  kompensierten Sensor im Mittel bei  $(712.9 \pm 4.6)\text{pF}$ . Der statistische Fehler beträgt somit lediglich 0.65%, so dass die maximalen Nasskapazitäten innerhalb der Messgenauigkeit als identisch betrachtet werden können. Die sehr geringen Unterschiede lassen sich darüber

hinaus durch eine ungleichmäßige Benetzung der Leiterbahnen im Sensorbereich, der zum Abdichten des Pufferreservoirs zur Elektronik verwendet wird und somit durch eine unterschiedliche, effektive Fläche bei den einzelnen Elektrolyten zwanglos erklären.

### Absolute, flächenbezogene Sensitivität und maximaler Signalhub

Die berechnete absolute, flächenbezogene Sensitivität für einen Sensor mit einer Passivierung, die aus  $(200 \pm 20)$ nm Siliziumoxid und aus  $(210.7 \pm 5.1)$ nm Siliziumnitrid besteht, beträgt  $(109.68 \pm 19.17)$ pF/mm<sup>2</sup> und steht mit der gemessenen, absoluten, flächenbezogenen Sensitivität von  $S_{abs}^A = (93.94 \pm 0.61)$ pF/mm<sup>2</sup> in guter Übereinstimmung. Der Fehler in der absoluten Sensitivität setzt sich aus dem systematischen Fehler der Unsicherheit in den tatsächlichen Permittivitäten der Schichtmaterialien und aus dem statistischen Fehler der prozessbedingten Schwankungen in den Schichtdicken zusammen. Der statistische Fehler der absoluten Sensitivität beträgt  $\pm 7.22$ pF/mm<sup>2</sup> und führt zu einer Exemplarstreuung der Sensoren in der absoluten Sensitivität von  $\pm 6.6\%$ .

Mit einer gemessenen parasitären Trockenkapazität von  $(1.98 \pm 0.14)$ pF berechnet sich der gemessene maximale Signalhub  $S_{rel}$  zu  $(359.1 \pm 25.6)$ . Er steht mit dem theoretischen Wert von  $431.3 \pm 109.4$  in guter Übereinstimmung, so dass alle Messung der Theorie innerhalb eines  $1\sigma$ -Intervalls entsprechen.

### Auflösungsvermögen

Wenn der Meniskus sich im Pufferreservoir ideal ausbreiten würde, hinge das Auflösungsvermögen des kapazitiven Sensors nur von dem maximalen Auflösungsvermögen der angeschlossenen Elektronik ab. Die maximale Auflösung des verwendeten RCL-Meters beträgt für den vorliegenden Messbereich unter idealen Messbedingungen 0.01pF [50]. Mit den verwendeten langen Messkabeln und Messadaptoren ist dieses ideale Auflösungsvermögen jedoch nicht mehr zu erreichen, so dass bei dem verwendeten Versuchsaufbau das maximale Auflösungsvermögen  $\Delta C_{max}$  bei besser als 0.1pF liegen dürfte. Mit der gemessenen, absoluten, flächenbezogenen Sensitivität  $S_{abs}^A$  und der konstanten Sensorstrukturweite  $b$  berechnet sich das maximale Auflösungsvermögen  $\Delta x_{max}$  nach

$$\Delta x_{max} = \frac{\Delta C_{max}}{b S_{rel}^A} \quad (4.4)$$

zu  $0.84 \pm 0.15 \mu\text{m}$ .

Die Bestimmung der Position im Kanal hängt aber sehr stark von dem Ausbreitungsverhalten der Flüssigkeiten in den spezifischen, kapillaren Kanalsystemen und somit von den spezifischen Materialpaarungen und von der Befüllungsgeschwindigkeit ab. Dieses berechnete, hohe Auflösungsvermögen kann in der Praxis erreicht werden, wenn eine sprunghafte Ausbreitung der Flüssigkeit

vermieden werden kann. Dies ist bei der quasistatischen Befüllung von hochkapillaren Kanälen mit gut benetzenden, glatten Wänden der Fall.

Durch die fluidischen Begebenheiten kann vielmehr das maximal sinnvolle Auflösungsvermögen der Elektronik definiert werden. Wenn sich der Meniskus aufgrund der fluidischen Verhältnisse nur mit einer Genauigkeit von  $\Delta x_{max}$  bestimmen lässt, reicht es, wenn die Elektronik minimal Kapazitäten der Größe  $\Delta C_{max}$  nach

$$\Delta C_{max} = b S_{rel}^A \Delta x_{max} \quad (4.5)$$

unterscheiden kann. In vielen Mikrodosiersystem ist es ausreichend, die Position des Meniskus auf  $500\mu\text{m}$  genau zu kennen. Die maximale Auflösung der Elektronik bräuchte in diesem Fall für den vorliegenden Sensor nur circa  $\Delta C_{max} = 60\text{pF}$  zu betragen.

### 4.2.3 Frequenzgang

Selbst wenn der Fluidkontakt räumlich nahe zur ortsfesten Platte angeordnet ist, bildet sich aufgrund der endlichen Leitfähigkeit des Elektrolyten der in Abbildung 4.11 dargestellte Serienwiderstände  $R_E$  aus.

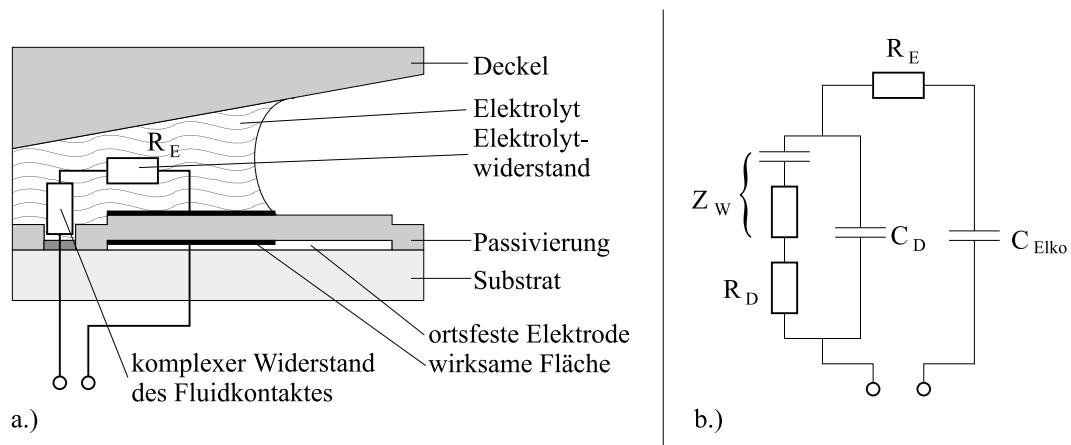


Abbildung 4.11: Geometriebedingt ist dem kapazitiven Sensor im Elektrolytkondensatorbetriebsmode ein Serienwiderstand  $R_E$  über den Elektrolyten und eine Halbzelle vorgeschaltet: a.) schematischer Aufbau, b.) Ersatzschaltbild (für Bezeichnungen und Funktion der Bauteile siehe Kapitel 2).

Dieser elektrolytische Serienwiderstand ist durch den Stromfluss und damit durch die Reibung beim Ionentransport begründet. Der Serienwiderstand ist dabei vom zurückgelegten Weg der Ionen im Elektrolyten und damit vom Füllstand abhängig, so dass gilt:  $R_E = R_E(x)$  Die füllstandsabhängige Kapazität

des Sensors  $C_{Elko}(x)$  bildet daher mit dem füllstandsabhängigen Serienwiderstand des Elektrolyten einen nicht mehr einfach vom Füllstand abhängigen Tiefpass mit der Zeitkonstante:

$$\tau(x) = R_E(x) C_{Elko}(x) \quad (4.6)$$

Die Bestimmung der maximalen Auslesefrequenz  $f$  und damit die Auslegung der Elektronik gestaltet sich bei einer starken Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom Füllstand schwierig. Durch ein geeignetes Design der Sensoren kann aber die Abhängigkeit der Zeitkonstante vom Füllstand gering gehalten werden. Wird die Flüssigkeit nicht nur an einem Punkt kontaktiert, sondern wird mit zunehmender Benetzung der ortsfesten Platte auch ein räumlich ausgedehnter Fluidkontakt genau so immer mehr benetzt, dass die differentiellen Verhältnisse gleich bleiben, so ist die Zeitkonstante vom Füllstand unabhängig. Diese Bedingung ist für unkompenzierte Sensoren aufgrund der füllstandsproportionalen Flächenzunahme zwar leicht, für kompenzierte Sensoren mit ihrer füllstandsüberproportionalen Flächenzunahme jedoch nur bedingt zu erfüllen. Durch ein geeignetes Design kann aber selbst in diesem Fall die Abhängigkeit gering gehalten werden, wenn dafür Sorge getragen wird, dass die Abstände von jedem differentiellen Flächenelement der ortsfesten Platte zum nächstgelegenen Flächenelement des Fluidkontaktes nicht stark unterschiedlich und möglichst gering sind.

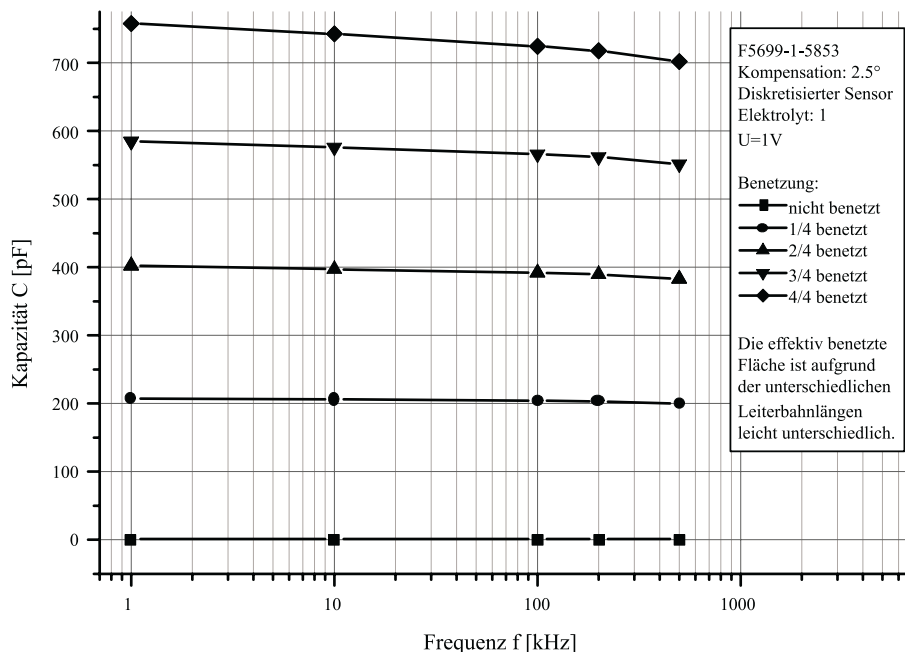


Abbildung 4.12: Frequenzgang eines für  $2.5^\circ$  kompensierten, kapazitiven Sensors im Elektrolytkondensatorbetriebsmode für verschiedene Füllstände.

In Abbildung 4.12 ist der Frequenzgang eines für  $2.5^\circ$  kompensierten Sensors für verschiedene Füllstände dargestellt. Die unterschiedlichen Nasskapazitäten

werden von den unterschiedlichen Füllständen verursacht. Allen Kurven gemeinsam ist eine geringe Abnahme der Kapazitäten mit zunehmender Frequenz, da sich die Auslesefrequenz immer mehr der durch die Zeitkonstante bedingten 3-dB-Grenze  $f_{3dB}$  nähert. Eine direkte Bestimmung der 3-dB-Grenze war aufgrund des zu geringen Frequenzbereiches des zur Verfügung stehenden RCL-Meters jedoch nicht möglich.

#### 4.2.4 Eintrocknung der Flüssigkeit

Die im Abschnitt 2.2.2 diskutierten Punkte betreffen auch die kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis. Daher soll im Folgenden die Abhängigkeit der Kennlinie für verschiedene Konzentrationen eines zu dosierenden Elektrolyten über der Frequenz untersucht werden.

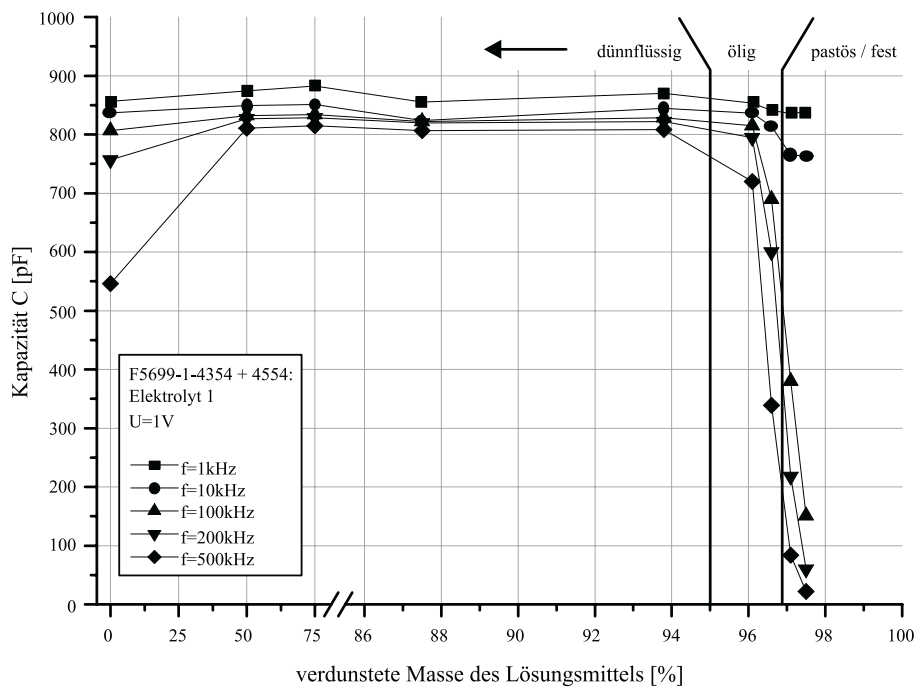


Abbildung 4.13: Eintrocknungsvorgang einer zu dosierenden Flüssigkeit für einen unkompenzierten, kapazitiven Sensor im Elektrolytkondensatorbetriebsmode für verschiedene Frequenzen.

Dazu ist der in Abbildung 4.13 dargestellte Eintrocknungsvorgang einer zu dosierenden Flüssigkeit simuliert worden, indem die zu dosierende Flüssigkeit durch Einkochen im Becherglas immer stärker konzentriert und damit das Pufferreservoir komplett gefüllt wurde.

Wie zu erwarten, nehmen die gemessenen Kapazitäten ab einer bestimmten Konzentration deutlich ab. Dabei ist die Konzentration, bei der die Kapazität abzunehmen beginnt, von der Frequenz abhängig. Je höher die Frequenz ist, desto geringer ist die Konzentration bei der die Kapazität abnimmt. Dies kann

durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Dosierlösung bei zunehmender Konzentration erklärt werden. Durch diese Abnahme der Leitfähigkeit nehmen die Serienwiderstände über dem Elektrolyten zu, so dass bei steigenden Frequenzen die Ladezeiten unterhalb der  $5\tau$ -Grenze liegen.

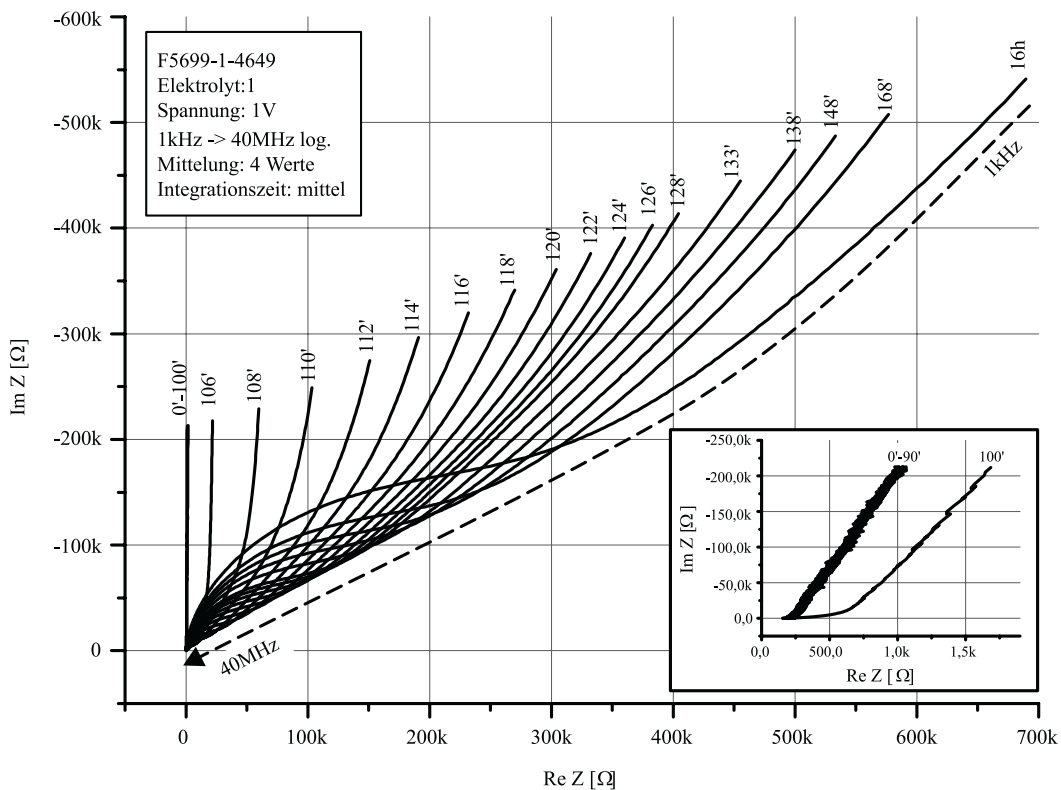


Abbildung 4.14: Impedanzspektroskopie des Eintrocknungsvorgang einer zu dosierenden Flüssigkeit für einen mit  $1.5^\circ$  kompensierten, kapazitiven Sensor im Elektrolytkondensatorbetriebsmode. Im Inset sind die Verhältnisse beim Übergang der rheologischen Eigenschaften von dünnflüssig nach ölig während den ersten 100 Minuten dargestellt (Temperatur: ca.  $20^\circ\text{C}$ ).

Der Serienwiderstand kann aus der Kapazität bei der maximalen Ansteuerfrequenz  $f_{max}$  grob abgeschätzt werden. Um ein Zeitglied auf 99.3% eines Stufensignals aufzuladen, muss das Stufensignal eine Zeitspanne von  $5\tau$  am Zeitglied anliegen. Liegt das Signal eine kürzere Zeitspanne als  $5\tau$  an, so kann die Kapazität in dem Zeitglied nicht mehr vollständig geladen werden. Das von außen beschaltete Messgerät registriert für diese größeren Frequenzen jedoch lediglich geringere Ladungsmengen, die auf dem zu vermessenden Bauteil gespeichert werden können, und weist dem Bauteil eine geringere Kapazität zu. Solange die gemessene Kapazität des Bauteils nicht wesentlich sinkt, ist die Ladezeit noch größer als  $5\tau$ . Mit der maximalen Auslesefrequenz  $f_{max}$  beim Übergang zu sinkenden Kapazitäten kann der Gesamtserienwiderstand aller differentiellen Zeitglieder nach

$$R_E = \frac{1}{5f_{max} C(f_{max})} \quad (4.7)$$

berechnet werden.

Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, sind die rheologischen Eigenschaften der Elektrolyte aufgrund der starken Verdünnung über weite Konzentrationsbereiche annähernd identisch. Erst wenn mehr als 95% des Lösungsmittels verdunstet sind, gehen die Flüssigkeiten vom dünnflüssigen in den dickflüssig / öligen Bereich über. Ein kapillarer Transport der nun hochviskosen Flüssigkeit ist schwierig.

Bei Verwendung einer Auslesefrequenz oberhalb von 10kHz kann jedoch der kapazitive Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis selbst bei Verwendung einer einfachen Auswertelektronik zwischen einem dünnflüssigen Elektrolyten und einem dickflüssigen Elektrolyten unterscheiden. Der Einbruch der Kapazität veranlasst das Regelsystem, das Pufferreservoir mit regulär konzentriertem, niederviskosem Elektrolyten aus dem Vorratstank zu fluten, so dass mit der Verdünnung des eingetrockneten Elektrolyten ein kapillarer Transport wieder möglich ist.

Für den komplett bedeckten, unkompensierten Sensor berechnet sich der Gesamtserienwiderstand  $R_E$  für eine verdunstete Masse des Lösungsmittels von 96.1% bei einer Auslesefrequenz von  $f_{max} = 200\text{kHz}$  zu  $\approx 1.25\text{k}\Omega$ . Die mit dem RCL-Meter direkt bestimmten Serienwiderstände lagen im Mittel bei  $1.17\text{k}\Omega$ , so dass die Abschätzung in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Serienwiderständen steht.

In Abbildung 4.14 ist das Eintrocknen des Elektrolyten eins mit einer Impedanzspektroskopie näher untersucht worden, indem während des Eintrocknens in bestimmten Abständen Nyquist-Diagramme aufgezeichnet wurden. Deutlich zu erkennen ist die kontinuierliche Zunahme des Realteils der Impedanz um etwa einen Faktor 700, wohingegen der Imaginärteil lediglich um einen knappen Faktor drei über der Eintrocknungszeit zunimmt. Die Varianz des Realteils beginnt jedoch erst beim Übergang vom dünnflüssigen in den dickflüssigen Bereich. Bei Verwendung einer apparativ aufwendigen Impedanzspektroskopie kann daher die Viskosität der Elektrolyten im dickflüssigen Bereich genau untersucht werden.

#### 4.2.5 Einfluss eines oberflächennahen Flüssigkeitsfilms

Aufgrund des extrem planaren Aufbaus und aufgrund der kapillaren Führung der Dosierlösung sollte beim Abdosieren der Flüssigkeit die in Abbildung 4.15 dargestellte Situation eines zurückbleibenden, dünnen Flüssigkeitsfilms nicht vorkommen.

Die im Pufferreservoir befindliche Luft ist jedoch mit dem Lösungsmittel gesättigt, so dass es beim stärkeren Abkühlen zu einer Betauung des Sensors kommen könnte. Die Dicke — und bei Betauung auch die Zusammensetzung



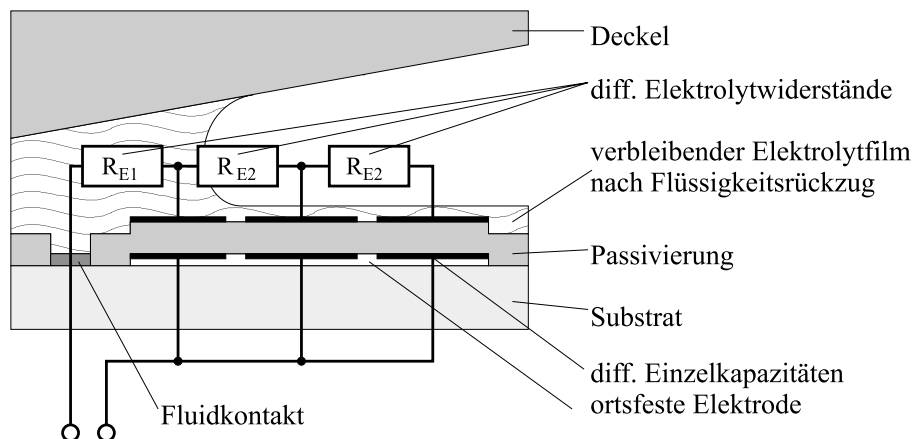


Abbildung 4.15: Elektrische Verhältnisse für einen kapazitiven Sensor im Elektrolytkondensatorbetriebsmode bei Betauung oder durch einen adhäsiv an der Oberfläche haftenden Flüssigkeitsfilm.

— des fluidischen Films unterscheidet sich dabei stark von dem kapillar geführten Teil der Dosierlösung.

Bei einer differentiellen Betrachtung der Kondensatorfläche bedeutet dies, dass die mit einem dünnen Film überzogenen Kondensatoranteile aufgrund der sehr geringen Dicke über hochohmigere Serienwiderstände mit dem Fluidkontakt verbunden sind. Dadurch wird zum Aufladen dieser filmbedeckten Kondensatoranteile mehr Zeit benötigt als zum Aufladen der regulär bedeckten. Ist der Unterschied in den Zeitkonstanten ausreichend groß, kann eine Auslesefrequenz gefunden werden, bei der die filmbedeckten Kondensatoranteile nicht oder nur zu einem geringen Teil bei der Messung berücksichtigt werden.

Aus Abbildung 4.16 ist ersichtlich, dass aufgrund des Realteils für ausreichend dünne Filme zwischen dem filmbedeckten Zustand und dem normal gefüllten Zustand unterschieden werden kann. Überschreitet der Film jedoch eine gewisse Dicke, so besteht zwischen dem teilgefüllten Zustand und dem filmbedeckten Zustand kein signifikanter Unterschied mehr. Darüber hinaus ist zur Detektion dieser filmbedeckten Zustände eine apparativ aufwendige Impedanzspektroskopie durchzuführen, die jedoch in das zu entwickelnde Dosiersystem nicht integriert werden kann.

### 4.3 Auswertelektroniken

Für die Auswertung der kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis können prinzipiell die gleichen Elektroniken, wie diejenigen, die im Abschnitt 3.5 für den IDK-Sensor diskutiert worden sind, eingesetzt werden. Aufgrund der höheren Kapazitäten muss jedoch die Brücke anders dimensioniert werden. Darüber hinaus ist durch den großen Signalhub von über zwei Größen-

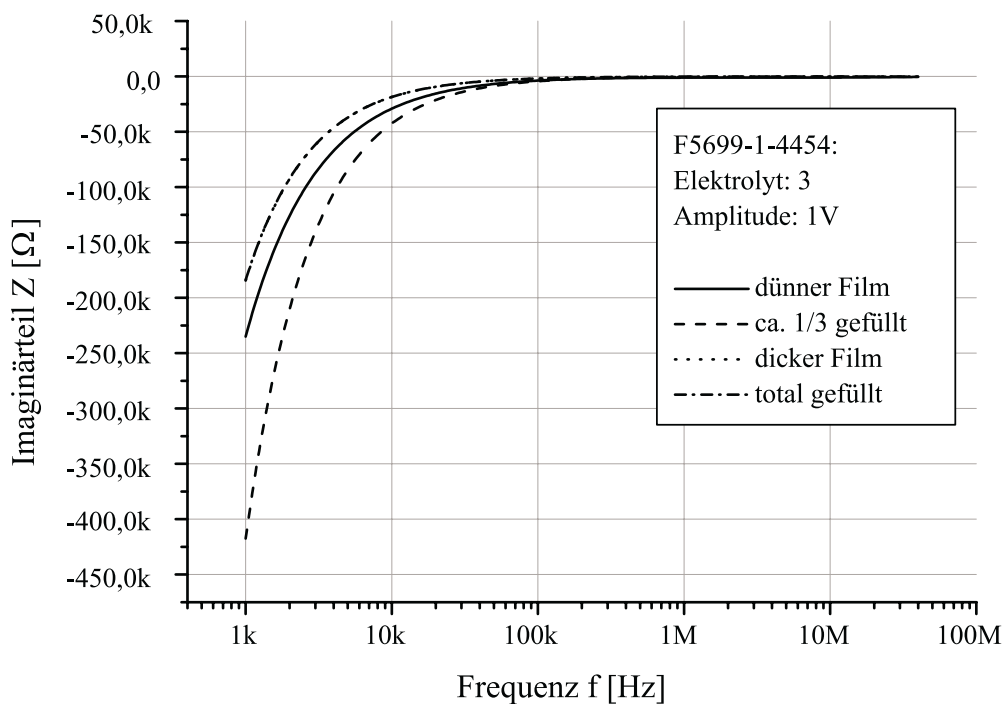
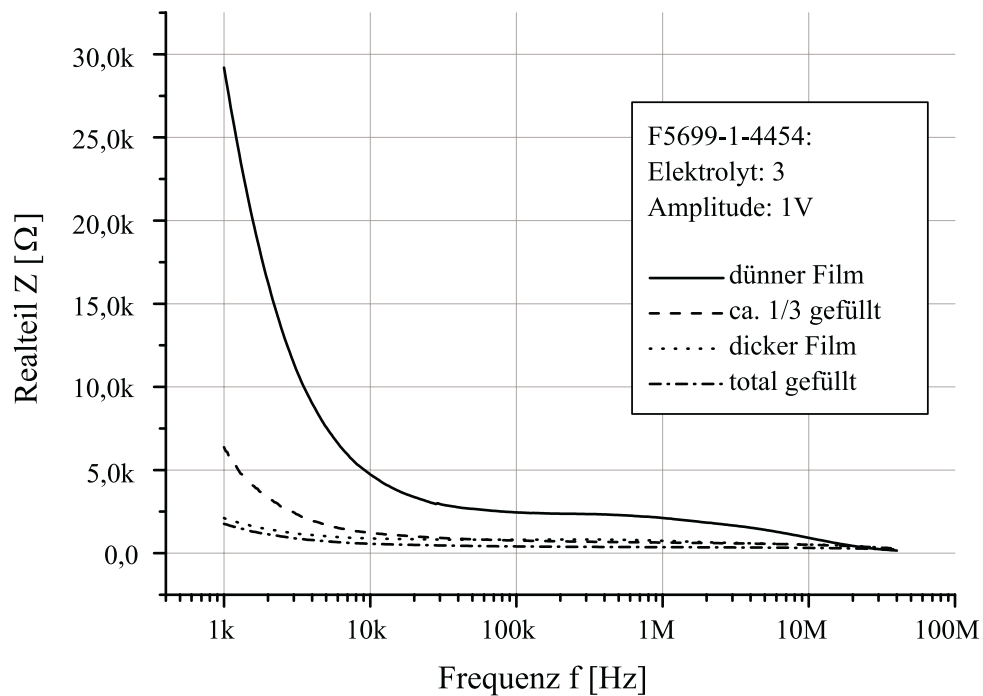


Abbildung 4.16: Einfluss eines dünnen, oberflächennahen Films auf Real- und Imaginärteil der Impedanz von Sensoren im Elektrolytkondensatorbetriebsmode in Abhängigkeit der Frequenz.

ordnungen der Einsatz hochauflösender  $\Sigma\Delta$ -Modulatoren nicht notwendig.

Im Gegensatz zu konventionellen Elektrolytkondensatoren, bei denen die elektrische Isolierung durch eine anodische Oxidation des Anodenmaterials (z. B. Ta oder Al) hergestellt wird [51], müssen die vorgestellten kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis nicht polungsrichtig angeschlossen werden, da die Passivierung der ortsfesten Elektrode aus Siliziumnitrid und Siliziumoxid besteht und somit nicht elektrochemisch abgebaut werden kann. Insbesondere können die Sensoren dadurch mit bipolaren Wechselspannungen mit Amplituden von einigen Volt betrieben werden.

Aus den Messergebnissen des Abschnitts 4.2 folgt, dass bei den vorgestellten Sensoren mit der Bandbreite der in dieser, spezifischen Anwendung zu dosierenden Flüssigkeiten am besten Frequenzen von 200kHz zur Detektion des Füllstandes geeignet sind.

Für andere Dosieraufgaben mit einem anderen Spektrum an zu dosierenden Medien müssen die Frequenzen angepasst werden.

## 4.4 Diskussion

Kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis bieten ein sehr aussichtsreiches Verfahren, um Füllstände zu messen. Mit ihren hohen Nasskapazitäten, ihrem hohem Signalhub und ihrer hohen Sensitivität sind sie nicht zuletzt durch ihren planaren Aufbau besonders für mikrotechnische Anwendungen geeignet.

Die in der Theorie erreichbaren Auflösungen im Benetzungsgrad sind sehr hoch und liegen für ausgereifte Elektroniken bei einigen hundert Quadratmikrometern. Skaliert in kapillare Bereiche bedeutet dies, dass Füllstände in kapillaren Systemen mit Submikrometergenauigkeit bestimmbar sind. Diese hohe Ortsauflösung ist im Allgemeinen jedoch nur dann nutzbar, wenn die Ausbreitung der Flüssigkeiten im kapillaren System im mikroskopischen Maßstab gleichmäßig und reproduzierbar erfolgt.

In vielen kapillaren Dosiersystemen ist es sinnvoll, eine einfache Auswertelektronik einzusetzen, die dann die Ortsauflösung des Sensor auf  $50\mu\text{m} - 100\mu\text{m}$  begrenzt.

Eine direkte Ortsauflösung, also eine Bestimmung, welcher Teil der Kondensatorfläche benetzt ist, ist nicht unmittelbar möglich, da das System nur den integralen Benetzungsgrad der Fläche registriert. Zur genaueren Bestimmung, welcher Teil der Kondensatorfläche benetzt ist, muss die zusammenhängende Kondensatorfläche des Sensors in  $n$  Einzelflächen aufgeteilt werden, die dann einzeln analog oder digital ausgelesen werden können.

Dabei werden bei der analogen Auswertung zuerst die Bedeckungsgrade aller Einzelflächen gemessen. Anschließend wird von der Elektronik aus den  $n$  Einzelbedeckungsgraden der Gesamtbedeckungsgrad berechnet. Durch Abweichung in der Folge der Einzelbedeckungsgrade kann dabei der wichtige Fall

festgestellt werden, ob Luftblasen im Puffervolumen eingeschlossen sind. Ist z. B. das erste Flächenelement zu 30% bedeckt, das zweite Flächenelement zu 90% bedeckt und sind alle weiteren Flächenelemente nicht bedeckt, so sind mehrere mögliche Benetzungszustände ableitbar:

1. Eine Luftblase befindet sich zum größten Teil auf der ersten Einzelfläche und ragt in das zweite Flächenelement so hinein, dass der Meniskus genau am Ende des zweiten Elements steht, oder
2. die Luftblase ist am Anfang des ersten Flächenelementes und der Meniskus steht bei 90% des zweiten Flächenelementes, oder
3. alle Zwischenzustände zwischen dem ersten und zweiten Fall, oder
4. es existieren mehrere Luftblasen im Pufferreservoir.

Aus dem obigen Beispiel wird deutlich, dass der genaue Benetzungszustand aufgrund der vielen möglichen Kombinationen bei einer geringen Diskretisierung nicht zu erfassen ist. Es kann jedoch mit zunehmender Diskretisierung immer leichter entschieden werden, ob die Flüssigkeit nicht mehr einfach zusammenhängend ist, also ob der wichtigste Störfall eingetreten ist oder nicht.

Der größte Nachteil der analogen Auswertung ist die aufwendigere Elektronik, die erstens die Einzelbedeckungsgrade für jedes Flächenelement messen und anschließend miteinander verrechnen muss. Mit diesem Verfahren kann jedoch bei genügender Diskretisierung und aus der Veränderung der Einzelbedeckungsgrade die Blasengröße abgeschätzt werden.

Die digitale Auswertung erfolgt ähnlich wie beim Leitwertsensor. Die einzelnen Kondensatorplatten bauen ein (lineares) Array von Schaltpunkten auf, die nur zwischen dem benetzten und dem unbenetzten Zustand umschalten. Die Detektion erfolgt in diesem Fall jedoch kapazitiv, so dass es mit der kompletten Passivierung der ortsfesten Elektrode nicht zu einer Stoffumsetzung kommen kann. Der Ladungsdurchtritt von der metallischen in die ionische Phase ist an der ortsfesten Elektrode durch die Passivierung unterbunden. Es können somit nur Verschiebungsströme fließen. Die Elektronik ist für diese Art der Beschaltung zwar sehr einfach, da sie nur den kapazitiven Schwellwert einer Einzelfläche überwachen muss. Das Auflösungsvermögen des Sensors nimmt jedoch drastisch ab, da wie beim Leitwertsensor bei  $n$  Schaltpunkten nur noch  $n + 1$  diskrete Befüllungszustände detektiert werden können. Auch hier kann durch ein Verkleinern der Einzelelektrodenflächen die Ortsauflösung wiederum gesteigert werden. Mit der Verkleinerung der Flächen nimmt aber der maximale Signalhub ab, da die tatsächlich erzielten Nasskapazitäten abnehmen und bei genügender Verkleinerung im Bereich der parasitären Kapazitäten liegen. In diesem Fall können daher die Schaltschwellen nicht mehr sicher bestimmt werden.

Der Vorteil von diskretisierten kapazitiven Sensoren gegenüber linearen Elektrodenanordnungen liegt in der einfacheren Ansteuerung und damit in der

unkritischeren Langzeitstabilität. Lineare Elektrodenanordnungen auf Leitwertbasis sind jedoch weniger platzverschwendend.

Eine Kombination von linearen Elektrodenanordnungen auf Leitwertbasis zur direkten Ortsauflösung mit kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis zur Bestimmung des Bedeckungsgrades vereinigt die Vorteile der beiden Wirkprinzipien und wird im nächsten Kapitel diskutiert.



# Kapitel 5

## Kombination der Sensorprinzipien

In den vorherigen Kapiteln wurden die für autarke Mikrodosiersysteme aussichtsreichsten Sensorprinzipien und deren prinzipielle Eigenschaften und Gesichtspunkte diskutiert. Die beiden erfolversprechendsten Sensorprinzipien, nämlich die leitfähigen Elektrodenanordnungen und die kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis, sollen nun miteinander in einem realen Layout kombiniert und umgesetzt werden.

### 5.1 Designbetrachtungen

Beide Sensorprinzipien können prinzipiell nur den Füllstand im Pufferreservoir des kapillaren Mikrodosiersystems detektieren. Die eigentlich zu regelnde Größe ist jedoch das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen. Dieser Unterschied ist vernachlässigbar, solange der Füllstand proportional zum gespeicherten Volumen ist.

In der Regel ist es aber sinnvoll, dem Pufferreservoir eine eindeutige Entleerungsrichtung aufzuprägen. Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, kann dies in kapillaren Systemen erfolgen, indem die kleinste und damit kapillar wirksamste Abmessung im Pufferreservoir — hier  $h$  — mit zunehmendem Füllstand vergrößert wird. Ist die Wandung des Pufferreservoirs für die zu dosierende Flüssigkeit benetzend, so vergrößert sich der kapillare Unterdruck  $\Delta p(x)$  mit zunehmendem Füllstand  $x$ , und es gilt:

$$(p_0 - \Delta p(x_1)) < (p_0 - \Delta p(x_2)) < (p_0 - \Delta p(x_3)) < p_0 \quad (5.1)$$

mit

$$h(x_1) < h(x_2) < h(x_3) \ll b \quad (5.2)$$

Wobei mit  $p_0$  der Umgebungsdruck bezeichnet wird.

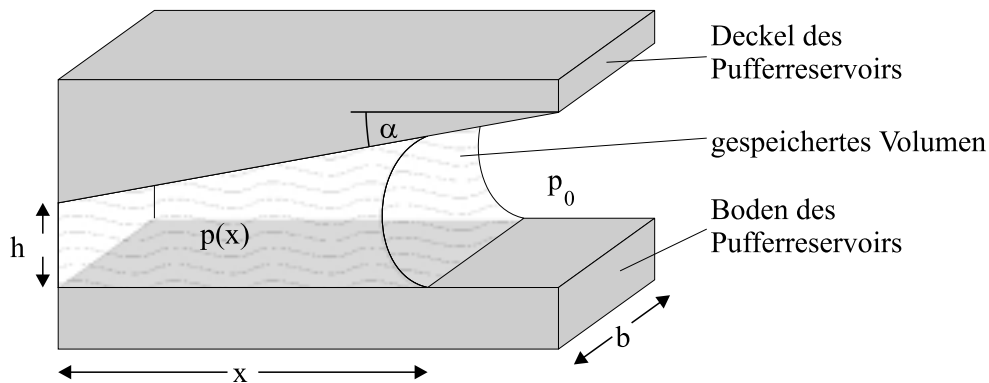


Abbildung 5.1: Kapillares Puffervolumen mit eindeutiger, bevorzugter Entleerungsrichtung (schematisch).

### 5.1.1 Linearität der Kennlinie

In einem solchen, keilförmigen Pufferreservoir ist das gespeicherte Volumen  $V(x)$  nicht mehr proportional zum Füllstand. Mit der Breite  $b$ , der Eintrittshöhe  $h$  und dem Keilwinkel  $\alpha$  berechnet sich ohne Berücksichtigung des gezeichneten Meniskus das gespeicherte Volumen in Abhängigkeit des Füllstands nach:

$$V(x) = b \left( hx + \frac{\tan \alpha}{2} x^2 \right) \quad (5.3)$$

Die volumenbezogene Kennlinie für einen unkompensierten Sensor, der in einem solchen Volumen eingebaut ist, ist durch die Umkehrfunktion von Gleichung 5.3 gegeben<sup>1</sup>:

$$x(V) = \frac{\cot \alpha \left( \sqrt{bh^2 + 2 \tan \alpha V} - \sqrt{bh} \right)}{\sqrt{b}} \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.2 ist die Kennlinie für einen unkompensierten Sensor im keilförmigen Pufferreservoir in Abhängigkeit des gespeicherten Volumens für verschiedene Keilwinkel  $\alpha$  angegeben. Der Verlauf der Kennlinie weicht bereits bei kleinen Keilwinkeln deutlich von einer Geraden ab, so dass unkompensierte Sensoren mit größer werdenden Keilwinkeln für eine Regelung des gespeicherten Volumens immer ungeeigneter werden.

Um eine lineare Kennlinie zu erhalten, muss daher die Form des Pufferreservoirs so im Layout des Sensors berücksichtigt werden, dass sich mit zunehmendem Füllstand die Messgröße  $M$  genauso wie das gespeicherte Volumen  $V$  ändert:

<sup>1</sup>Angegeben ist die physikalisch sinnvolle Lösung.



$$S_{abs}^V = \frac{\Delta M}{\Delta V} = \text{const.} \quad (5.5)$$

Für die einzelnen Sensortypen soll im Folgenden  $M$  unter der Bedingung 5.5 bestimmt werden.

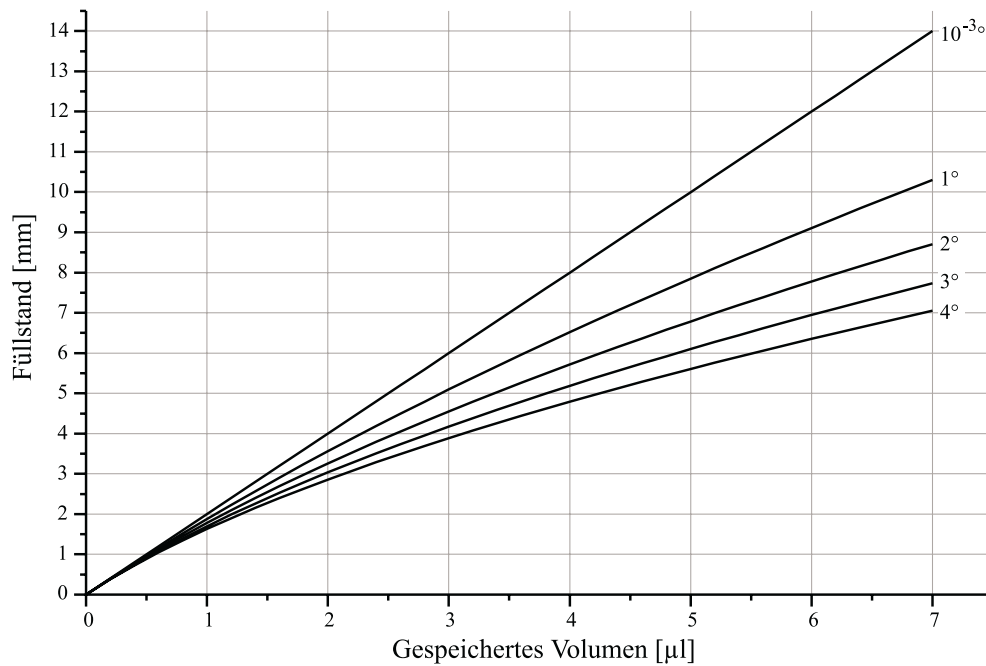


Abbildung 5.2: Berechnete Kennlinie eines unkompenzierten Sensors im keilförmigen Pufferreservoir in Abhängigkeit des gespeicherten Volumens für verschiedenen Keilwinkel  $\alpha$  ( $b = 2\text{mm}$ ,  $h = 250\mu\text{m}$ ).

### Kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis

Wie die Diskussion im Kapitel 4 gezeigt hat, können kapazitive Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis sowohl ortsanalog als auch ortsdiskret betrieben werden. Für ortsanaloge Sensoren muss Gleichung 5.5 auch für differentielle Änderungen der Größen gelten,

$$\begin{aligned} S_{abs}^V(x) &= \frac{\partial M(x)}{\partial V(x)} = \mu = \text{const.} \\ &= \frac{\frac{\partial M(x)}{\partial x}}{\frac{\partial V(x)}{\partial x}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

wobei  $\mu$  eine beliebige, aber feste Konstante ist und  $V(x)$  durch Gleichung 5.3 und  $M(x)$  durch Gleichung 4.1 bestimmt sind:

$$M(x) = C_{Elko}(x) = \nu \cdot A(x) \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,p}}{d_{Pass}} \quad (5.7)$$

Setzt man Gleichung 5.7 in Gleichung 5.6 ein und löst nach  $\partial_x A$  auf, so erhält man:

$$\begin{aligned} \partial_x A &= \frac{\partial A(x)}{\partial x} \\ &= \frac{\mu}{\nu} \frac{\partial V(x)}{\partial x} = \lambda \partial_x V \end{aligned} \quad (5.8)$$

Nach einer Integration nach  $x$  von Gleichung 5.8 folgt mit der Integrationskonstanten  $A_0$ :

$$A(x) = \lambda V(x) + A_0 \quad (5.9)$$

$$= \lambda b \left( hx + \frac{\tan \alpha}{2} x^2 \right) + A_0 \quad (5.10)$$

$$= \left( b_{min} x + \frac{\tan \alpha'}{2} x^2 \right) + A_0 \quad (5.11)$$

Die Integrationskonstante  $A_0$  kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit zu Null gewählt werden, um die Trockenkapazität zu minimieren. Die Fläche der ortsfesten Platte in der Sensorebene ist, wie zu erwarten, ebenso keilförmig wie das Pufferreservoir. Sie hat eine minimale Breite von  $b_{min} = \lambda b h$  und einen Keilwinkel von  $\alpha' = \arctan(\lambda b \tan \alpha)$ .  $\lambda$  lässt sich aus den geometrischen Verhältnissen des Pufferreservoirs und den Designeinschränkungen auf dem Chip direkt berechnen:

$$\lambda = \frac{b_{max}}{b} \frac{1}{h + l_{max} \tan \alpha} \quad (5.12)$$

Wobei mit  $b_{max}$  die maximal zur Verfügung stehende Breite und mit  $l_{max}$  die maximal zur Verfügung stehende Länge der ortsfeste Kondensatorfläche bezeichnet ist.

Für die ortsdiskrete Auswertung muss die kompensierte Fläche zusätzlich zu der keilförmigen Kompensation so aufgeteilt werden, dass über jedem Flächenelement das gleiche Volumen gespeichert ist. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit einer Aufteilung der keilförmigen Kondensatorfläche in flächengleiche Einzelkondensatoren. Die Längen der Einzelkondensatoren nehmen dabei mit wachsendem Füllstand ab. Die Ortsauflösung des Füllstands wird dadurch zwar mit zunehmendem Füllstand besser, die Volumenauflösung bleibt jedoch konstant.

### Linear aufgeteilte Kondensatorplatten und kompensierte Elektrodenanordnungen

Die Ortsauflösungen der linear aufgeteilten Kondensatorplatten und der Elektrodenanordnungen sind nicht kontinuierlich, so dass  $M$  ebenfalls keine kontinuierliche Variable ist. Da die Benetzungsinformation in der vorliegenden Anwendung nur in einer Dimension interessant ist, sollen im Folgenden linear aufgeteilte Kondensatorplatten mit  $n$  Einzelplatten und Elektrodenanordnungen mit  $n$  Elektrodenstrecken betrachtet werden.

Um eine lineare Kennlinie der diskretisierten Anordnung zu bekommen, müssen die Schaltpunkte der Einzelelektroden das Pufferreservoir in isochore Bereiche unterteilen. Die Lage  $x_i$  des Schaltpunktes  $i$  ist damit bestimmt durch:

$$V(x_i) = \frac{i}{n+1} V(l_{max}) \quad \text{mit} \quad 0 < i \leq n \quad (5.13)$$

$l_{max}$  bezeichnet wieder die maximal zur Verfügung stehende Detektionslänge auf dem Sensor. Die Schaltpunkte werden nach Gleichung 5.13 so berechnet, dass vor dem ersten und nach dem letzten Schaltpunkt ein Volumen vorhanden ist, um den Regelbereich besser erfassen zu können. Für die keilförmige Charakteristik des Pufferreservoirs lässt sich die Position der Schaltpunkte direkt aus den Geometriedaten berechnen:

$$x_i = \frac{\cot \alpha}{1+n} \times \left( -h(1+n) + \sqrt{1+n} \sqrt{h^2(1+n) + 2hi \tan \alpha l_{max} + i \tan^2 \alpha l_{max}^2} \right) \quad (5.14)$$

Es wurde wiederum nur die physikalisch sinnvolle Lösung angegeben.

#### 5.1.2 Beschreibung des Layouts

In Abbildung 5.3 ist das auf den obigen Grundlagen kompensierte Layout des Sensors für ein keilförmiges Puffervolumen abgebildet. Die äußeren Abmessungen des Chips betragen  $2\text{mm} \times 10\text{mm}$ . Die hellgrauen Flächen sind komplett passiviert, nur an den dunklen Stellen ist die Passivierung geöffnet.

Auf dem Sensor sind vier Elektrodenstrecken und — aus Symmetriegründen — zwei ortsfeste Platten für den kapazitiven Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis angeordnet. Die Gegenelektrode der linearen Elektrodenanordnung ist T-förmig ausgebildet, da sie gleichzeitig als Fluidkontakt für den kapazitiven Sensor dient. Der Querbalken des Fluidkontaktes am Anfang stellt sicher, dass die Flüssigkeit selbst dann kontaktiert wird, wenn sie an den Kanten des Pufferreservoir vorkriecht. Um einerseits die Serienwiderstände des kapazitiven Sensors über den Elektrolyten zu den differentiellen Flächenelementen klein zu halten, und um andererseits die Strecke zwischen der Gegen- und den

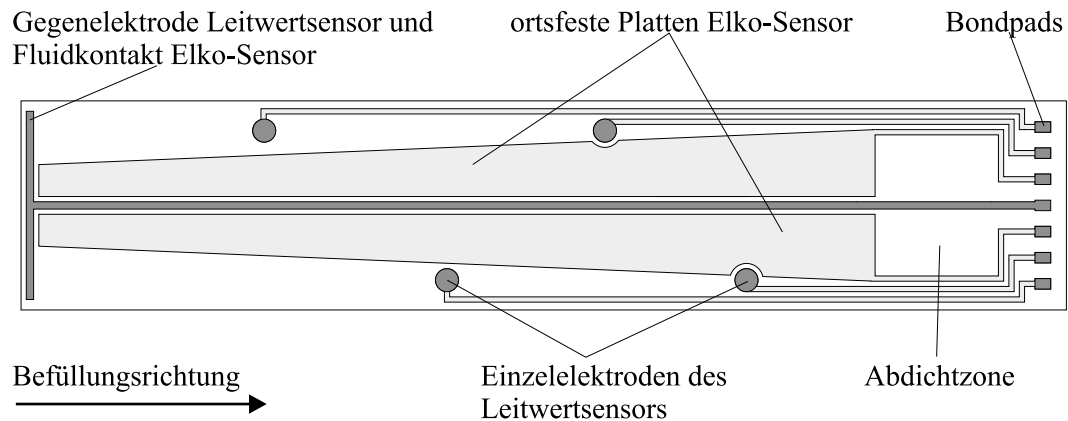


Abbildung 5.3: Layout des kompensierten Sensors: Die Kompensation des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis erfolgt durch keilförmige Kondensatorplatten. Die Elektrodenanordnung ist kompensiert, indem die Lage der Einzelelektroden das gepufferte Volumen in isochore Bereiche unterteilt.

Einzelelektroden und damit den Elektrolytwiderstand gering zu halten, wurde die Gegenelektrode in die Mitte des Chips platziert. Da das T komplett unpassiviert ist, weist die Zeitkonstante des kapazitiven Sensors nur eine geringe Abhängigkeit vom Füllstand auf.

Die passivierten Leiterbahnen zu den Einzelelektroden unterscheiden sich in ihrem Aufbau nicht von den kapazitiven Sensoren auf Elektrolytkondensatorbasis. Dadurch wird bei Benetzung der Leiterbahn ein Messsignal erzeugt, das parallel zu der eigentlich auszumessenden Elektrodenstrecke anliegt, und somit zu einem zusätzlichen Ladestrom führt. Die Leiterbahnen sind jedoch so angeordnet, dass sie erst dann benetzt werden, wenn die Elektrodenstrecken bereits benetzt, d. h. niederohmig sind. Darüber hinaus sind die kapazitiven Verschiebungsströme über diese Signalwege aufgrund der kleinen Fläche der Leiterbahnen gering. Der Leitwertsensor wird daher durch die kapazitiven Ströme zusätzlich leicht unterstützt.

Deutlich zu erkennen ist, dass die vierte Elektrodenstrecke nicht mit dem Ende der ortsfesten Platte zusammenfällt. Der auszumessende Bereich wird somit in fünf Teile unterteilt.

Das Pufferreservoir muss für eine exakte Kompensation mit den Enden der ortsfesten Platten abschließen. Wie in Abbildung 5.4 dargestellt, wird der angrenzende Freiraum lediglich zum Abdichten des Pufferreservoirs gegenüber den Bonddrähten und der Auswerteelektronik verwendet. Um eine Benetzung der Trennwand und eine Befüllung des kapillaren Belüftungsspalt zu vermeiden, muss die Trennwand aus hydrophobem Material aufgebaut sein.

Die im unteren Teilbild der Abbildung 5.4 dargestellte zweite Metallisierung dickt die erste Metallisierung an den Stellen auf, die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehen, oder die als Bondflächen dienen. Dadurch wird einerseits

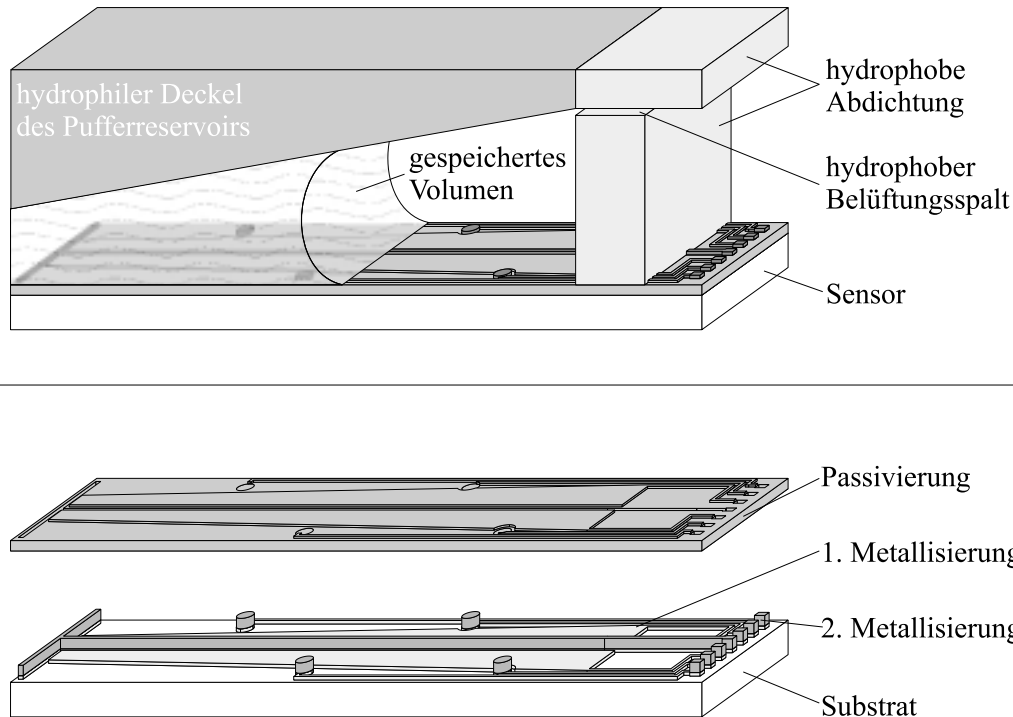


Abbildung 5.4: Im Pufferreservoir eingebauter Sensor.

die Standzeit des Sensors zusätzlich erhöht, und andererseits das Drahtbonden erleichtert.

## 5.2 Medienresistenz

Bei der Untersuchung der Langzeitbeständigkeit der eingesetzten Sensortypen gegenüber den aggressiven Flüssigkeiten sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Der Sensor wird in der Flüssigkeit lediglich stromlos gelagert.
2. Der Sensor wird in der Flüssigkeit elektrisch betrieben.

### 5.2.1 Medienresistenz des stromlosen Sensors

Aufgrund der hochfrequenten Ansteuerung von 200kHz liefert selbst die seriell ausgewertete lineare Elektrodenanordnung mit ihren vier Elektrodenstrecken Messwerte in sehr rascher Folge. Selbst bei Verwendung einer Zwei-aus-Drei-Entscheidung für die Auswertung der einzelnen Elektrodenstrecken fallen immer noch mehr als 16000 Messwerte pro Sekunde an. Diese Abtastrate ist für

den sich im Pufferreservoir ausbreitenden Meniskus viel zu hoch. Es ist daher aus Gründen der Langzeitstabilität und des Energieverbrauchs sinnvoll, den Sensor gepulst zu betreiben.

Der einzelne Messvorgang dauert für die lineare Elektrodenanordnung lediglich  $60\mu\text{s}$ , so dass bei einer sinnvollen Abtastrate von 10 Messwerten pro Sekunde der Sensor nur  $600\mu\text{s}$  pro Betriebssekunde des Dosiersystems eingeschaltet ist. Selbst wenn das Dosiersystem kontinuierlich im Dauerbetrieb eingesetzt würde, wäre der Sensor die meiste Zeit ausgeschaltet. Der Medienresistenz des Sensors im stromlosen Zustand kommt daher eine große Bedeutung zu.

Um die Medienbeständigkeit der konventionellen Dosiersysteme garantieren zu können, sind von den Herstellern dieser Systeme Testmethoden entwickelt worden, die in kurzer Zeit die Belastung des Bauteils über 10 Jahre nachbilden [52]. Diese bestehenden Untersuchungsmethoden wurden auf den Sensor übertragen.

### **Untersuchung der Beständigkeit**

Von zentraler Bedeutung ist die Beständigkeit der eingesetzten Metallisierungen in den aggressiven Säuren und Basen. Um die Ätzrate zu erhöhen und damit die Zersetzung der Metalle zu beschleunigen, wurden die Sensoren in den auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten, unterschiedlichen Elektrolyten ausgelagert. Die Proben erreichen bei dieser Untersuchungsmethode die geforderte Belastungsgrenze nach einer Woche. Nach der Auslagerung wurden die Sensoren optisch mit einem Mikroskop untersucht und mit einem unbelasteten Referenzsensor verglichen. Selbst nach fünfmaligem Wiederholen der Auslagerung, also einer fünffach höheren Belastung als notwendig, wiesen die Sensoren keine erkennbaren Fraßspuren an der Metallisierung oder Passivierung auf. Darüber hinaus wurde die Dichtheit der Passivierung untersucht, indem der Gleichspannungswiderstand zwischen den ortsfesten Elektroden und dem Fluidkontakt bei benetztem Sensor gemessen wurde. Auch nach fünfmaligem Auslagern war der Isolationswiderstand über die Passivierung immer noch so hochohmig, dass der Messbereich des Messgerätes ( $20\text{M}\Omega$ ) nicht ausreichte.

### **Untersuchung auf Modifikation der Dosierlösungen**

Neben der Beständigkeit gegenüber den aggressiven Medien dürfen die eingesetzten Materialien die zu dosierenden Flüssigkeiten nicht modifizieren. Um dies zu überprüfen, wurden stark verdünnte Lösungen der unterschiedlichen Elektrolyte hergestellt und mit einem pH-wertsensitiven Farbstoffindikator eingefärbt. Aufgrund der starken Verdünnung können die Lösungen Änderungen in ihrem pH-Wert aufgrund von Stoffumsetzungen der im Elektrolyten vorliegenden Säuren und Basen nicht abpuffern, so dass selbst bei äußerst geringer Stoffumsetzung ein Farbumschlag des Indikators erfolgt. Die Sensoren wurden eine Woche bei  $50^\circ\text{C}$  in diesen verdünnten Lösungen ausgelagert.

Währenddessen wurde in bestimmten Abständen die Farbe der mit den Sensoren beschickten Lösungen mit der Farbe einer unbeschickten Referenzlösung verglichen.

Selbst über mehrere Wochen hinweg war kein Unterschied in der Färbung der beschickten Lösungen gegenüber der Färbung der Referenzlösung feststellbar.

### **Frostbeständigkeit**

Zur Überprüfung der Frostbeständigkeit wurden die Sensoren mit einem Elektrolyten benetzt und für 12 Stunden bei  $-18^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Der gemessene Widerstand über die Passivierung lag nach dem Auftauen immer noch außerhalb des Messbereichs des Ohmmeters, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Eiskristalle die Passivierung nicht zerstört haben.

### **Thermische Alterung**

Die durchgeführte thermische Alterung bildet innerhalb von circa zehn Stunden die Alterung im Verlauf eines Jahres unter Normalbedingungen nach [52]. Dazu werden die Proben im Klimaschrank mit drei Temperaturwechselzyklen zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$  beansprucht. Eine optische Kontrolle der Sensoren unter einem Mikroskop auf Anrisse oder Verfärbungen, sowie eine Bestimmung des Isolationswiderstandes lieferte keinen Befund.

### **Beständigkeit gegenüber Körperschweiß**

Aufgrund ihres Einbauortes sollten die Sensoren mit Körperschweiß zwar nicht in Kontakt kommen, ihre Beständigkeit gegenüber Körperschweiß wurde sicherheitshalber jedoch trotzdem überprüft. Dazu wurde eine Prüflösung gemäß DIN 53160 angesetzt und die Sensoren in einem mit dieser Prüflösung gefüllten Exsikkator bei  $40^{\circ}\text{C}$  für eine Woche ausgelagert. Auch dieser Test zeigte keinen Befund.

### **UV-Beständigkeit**

Wie bereits im vorherigen Test geschildert, sollten die Sensoren aufgrund ihres Einbauortes auch nicht mit ultravioletter Strahlung in Kontakt kommen. Die Lagerung der Sensoren unter einer intensiven UV-Lampe für eine Woche zeigte ebenfalls keinen Befund. Um eine zusätzliche thermische Last zu verhindern, wurde die Lampe dabei im Wechsel eine Stunde betrieben und eine Stunde abkühlen gelassen.

### 5.2.2 Medienresistenz des stromdurchflossenen Sensors

Wird der Sensor im Elektrolyten elektrisch betrieben, so können durch die am elektrochemischen Interface verrichtete Arbeit Redoxvorgänge erzwungen werden, die bei der stromlosen Lagerung nicht freiwillig ablaufen würden. Daher sollen die folgenden Medienresistenztests im elektrochemischen Gleichgewicht statt, wie bis jetzt geschehen, im chemischen Gleichgewicht erfolgen.

Die theoretischen Überlegungen und impedanzspektroskopischen Untersuchungen aus Kapitel 2 haben Betriebsbedingungen aufgezeigt, die einen Netto-stoffumsatz über lange Zeiten verhindern sollten. In Dauerversuchen soll nun überprüft werden, ob die ermittelten Betriebsbedingungen den Sensor effektiv schützen können.

#### Permanente Ansteuerung

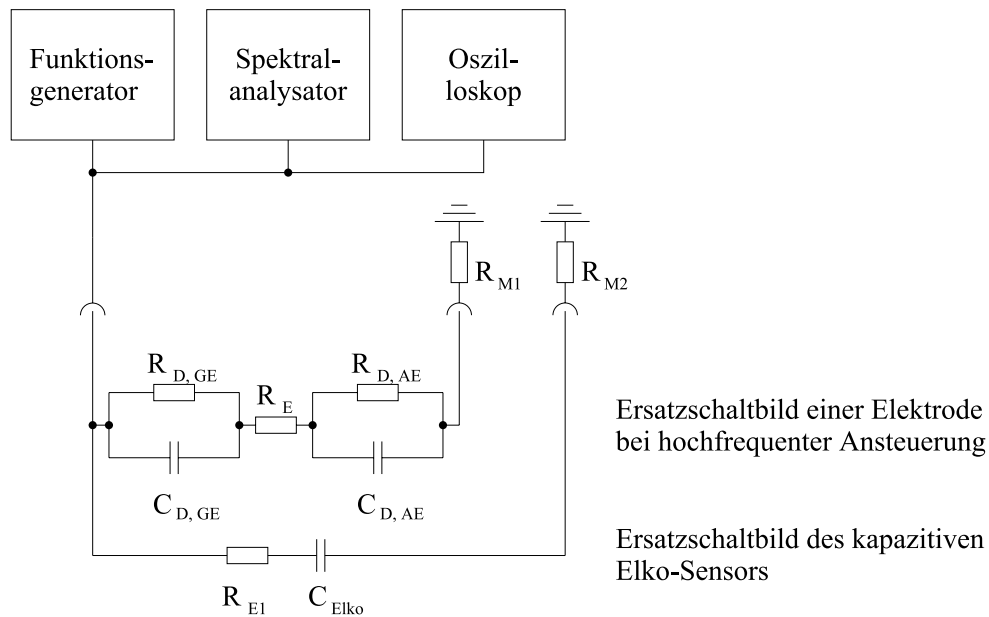


Abbildung 5.5: Versuchsaufbau zur permanenten Ansteuerung der Sensoren (schematisch). Die Bezeichnung der Bauteile ist an die Nomenklatur in Kapitel 2 angelehnt, wobei der Index GE die Gegenelektrode und der Index AE die Arbeitselektrode bezeichnet.

Zuerst soll die maximale Belastung im zu gewünschten Zeitraum abgeschätzt werden. Wird das Dosiersystem über die zu garantierenden zehn Jahre im Dauerbetrieb eingesetzt und wird das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen in dieser Zeit zehnmals pro Sekunde vermessen, so muss der Sensor mindestens 3.2 Milliarden Elektrodenauswertungen aushalten, wobei jeder Elektrodenauswertung aufgrund der Zwei-aus-Drei-Entscheidung drei Einzelmessungen zu



Grunde liegen. Eine Einzelmessung erfolgt in einer Periode, so dass eine Elektrodenstrecke insgesamt mindestens knapp zehn Milliarden Perioden der bipolaren Rechteckschwingung standhalten muss.

Verzichtet man auf das oben beschriebene Abschalten des Sensors und steuert ihn direkt mit 200kHz an, so haben nach etwa dreizehn Stunden und 45 Minuten Dauerbetrieb diese zehn Milliarden Wechselbelastungen stattgefunden. Innerhalb von knapp 14 Stunden kann somit die elektrochemische Belastung des Sensors über zehn Jahre Dauerbetrieb simuliert werden.

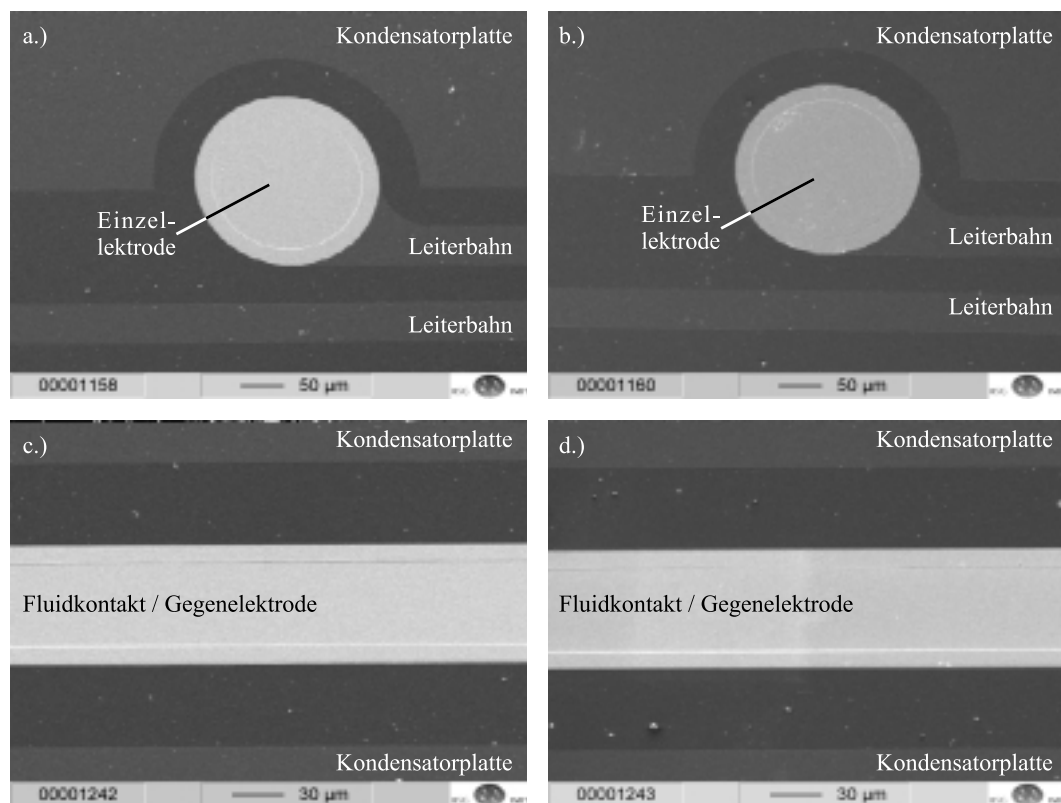


Abbildung 5.6: REM-Bilder eines Sensors vor und nach der Belastungssimulation über zehn Jahre Dauerbetrieb: a.) unbenutzte Einzelelektrode, b.) Einzelelektrode nach zehn Mrd. Perioden c.) unbenutzte Gegenelektrode, d.) Gegenelektrode nach zehn Mrd. Perioden. Der Kontrastunterschied ist durch die unterschiedlichen Aufnahmeparameter vor bzw. nach dem Dauertest begründet

In Abbildung 5.5 ist der Versuchsaufbau zur permanenten Ansteuerung schematisch dargestellt. Der Funktionsgenerator erzeugt eine bipolare Rechteckspannung von 200kHz mit einer Amplitude von einem Volt, die mit dem Oszilloskop kontrolliert wird. Über einen Spektralanalysator wird zusätzlich sichergestellt, dass die Amplituden im Frequenzspektrum unterhalb von 100kHz kleiner als 180mV sind. Dieses Signal wird dann über den Fluidkontakt gleichzeitig allen Elektrodenstrecken und dem kapazitiven Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis angeboten. Das in der Abbildung 5.5 dargestellte Ersatzschalt-

bild gilt nur für eine Elektrodenstrecke und müsste eigentlich vierfach parallel geschaltet werden, um die realen Verhältnisse nachzubilden. Die beiden Widerstände  $R_{M1}$  und  $R_{M2}$  dienen zum Entkoppeln der beiden Signalwege, da die Signalwege der unterschiedlichen Sensorprinzipien auch in der realen Elektronik entkoppelt sind. Der so beschaltete Sensor wurde anschließend in einen ruhenden Elektrolyten getaucht und 14h lang ohne Unterbrechung angesteuert.

Aus den Bildern der Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass sowohl die Einzelelektroden als auch die Gegenelektrode durch den Dauertest über zehn Milliarden Einzelmessungen nicht angegriffen worden sind.

Auch die Zusammensetzung des Elektrodenmaterials hat sich nicht geändert, soweit dies mit der Methode der Röntgenmikroanalyse (EDX) untersucht werden konnte. Die energiedispersiven Röntgenspektren sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

*Abbildung 5.7: Mikroanalyse (EDX) der Elektrodenzusammensetzung vor und nach der Belastungssimulation über zehn Jahre Dauerbetrieb: a.) unbenutzte Einzelelektrode, b.) Einzelelektrode nach zehn Mrd. Perioden c.) unbenutzte Gegenelektrode, d.) Gegenelektrode nach zehn Mrd. Perioden.*

### Betrieb des Sensors in einer Regelstrecke

Die Untersuchung der Beständigkeit in einem ruhenden Elektrolyten stimmen mit dem wirklichen Einsatz der Sensoren gut überein, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Meniskus im Pufferreservoir gering und eine Einzelmessung nach  $5\mu\text{s}$  abgeschlossen ist. Nichtsdestotrotz ist im realen System die Flüssigkeitssäule über dem Sensor bewegt. Darüber hinaus sollte der Einfluss des ständigen Be- und Entnetzen der Sensorflächen auf die Langzeitstabilität untersucht werden.

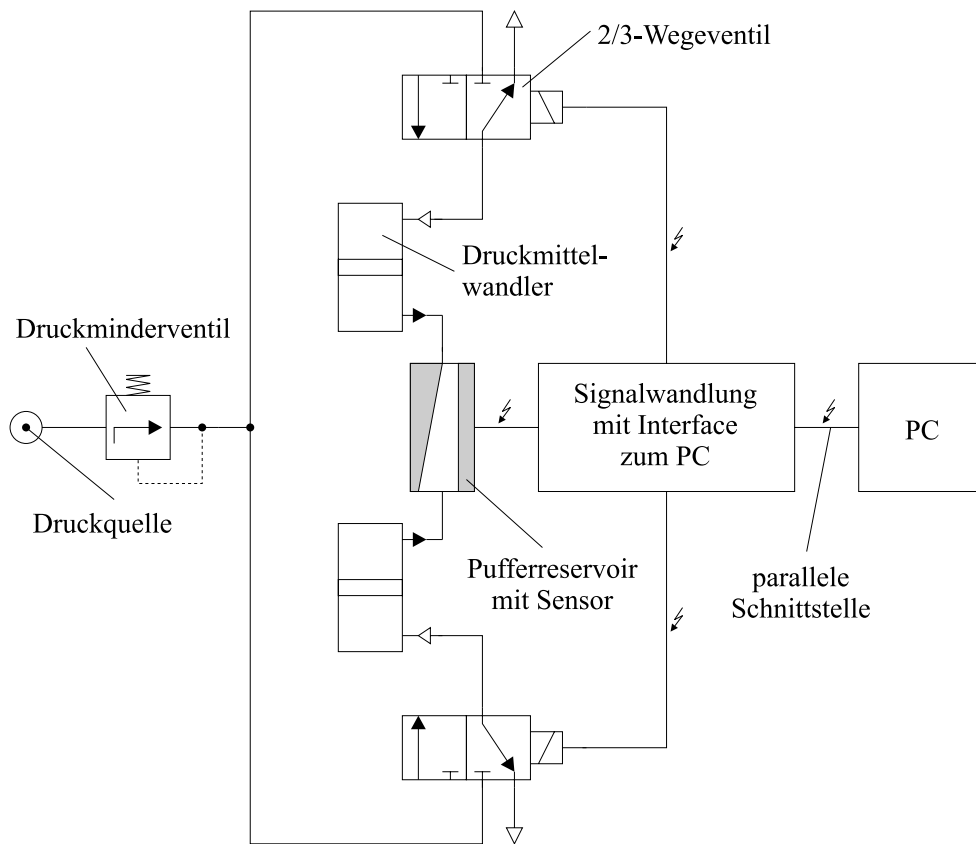


Abbildung 5.8: PC-geregelter Dauermessstand (schematisch).

Um den Meniskus über den Sensor wandern zu lassen, wurde der in Abbildung 5.8 dargestellte, PC-geregelte Dauermessstand entwickelt. Über zwei 3/2-Wegeventile ist eine pneumatische Druckquelle an zwei Druckmittelwandler angeschlossen. Ein Druckmittelwandler ist mit dem zu dosierenden Elektrolyten gefüllt, der andere ist leer. Wird nun der gefüllte Druckmittelwandler mit Druck beaufschlagt, so fließt der Elektrolyt in das Pufferreservoir. Die Befüllungsgeschwindigkeit des Pufferreservoirs ist dabei mit einem Druckminderventil einstellbar. Diese Befüllung führt zu einer Füllstandsänderung, die von dem im Pufferreservoir eingebauten Sensor gemessen wird. Eine Elektronik zur Signalwandlung wandelt den Messwert in eine füllstandsanaloge Zahl um, die einem PC über eine parallele Schnittstelle übergeben wird. Der PC

prüft und protokolliert die Sensormesswerte. Außerdem steuert er — wiederum über die Signalwandlungselektronik — die 3/2-Wegeventile. Ist das Pufferreservoir komplett gefüllt, schaltet der PC die Druckbeaufschlagung an den Druckmittelwandlern um, so dass das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen in den nun teilgefüllten Druckmittelwandler zurückströmt. Bei einer ausreichend schnellen Regelung bleibt der anfänglich leere Druckmittelwandler während des ganzen Dauerversuchs leer. Dieser Druckmittelwandler ist jedoch nötig, damit bei einem Störfall das pneumatischen 3/2-Wegeventile nicht von dem aggressiven Elektrolyten durchspült wird.

Mit diesem Dauerzustand wurde innerhalb von 9 Monaten das Pufferreservoir über sechs Millionen Mal befüllt. Dabei wurde der Füllstand mehr als acht Milliarden Mal im Pufferreservoir gemessen. Die über den Sensor geflossene Flüssigkeitsmenge entsprach dabei etwa 22 Litern. Diese Menge an Flüssigkeit übertrifft die vom realen Mikrodosiersystem zu dosierende Menge bei weitem.

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Einzelprüfungen zur Medienresistenz wurden auch in Kombination vom Sensor mit Bravour bestanden, so dass ein zehnjähriger Betrieb als gesichert gilt.

### 5.3 Diskussion

Mit der Kombination einer linearen Elektrodenanordnung und eines kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis arbeiten zwei unterschiedlich wirkende Messverfahren bei der Detektion der Füllstände zusammen. Die linearen Elektrodenanordnungen lesen den Füllstand ortsdiskret aus. Zusätzlich wird durch das kapazitive Wirkprinzip der Benetzungsgrad des Sensors ermittelt. Dabei ist die Information des kapazitiven Sensorteils nur dann ortsanalog, wenn das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen einfach zusammenhängend ist. Durch eine Plausibilitätsbetrachtung der beiden Sensorsignale und/oder durch eine Beobachtung der beiden Sensorsignale über der Zeit können die im Pufferreservoir auftretenden Störfälle detektiert werden.

Ist das gespeicherte Volumen durch den Einschluss von Luftblasen nicht mehr einfach zusammenhängend, so kann eine Luftblase von der Elektrodenanordnung erkannt werden, wenn sich die Blase bereits direkt über einer Elektrodenstrecke befindet, oder wenn sie sich bei der Änderung des Füllstandes über eine Elektrodenstrecke hinweg bewegt. Die Folge der seriell ausgelesenen Benetzungszustände der linearen Elektrodenanordnung enthält in diesem Fall mehr als einen Wechsel von benetzt nach unbenetzt, was von einem Mikroprozessor sehr leicht erkannt werden kann. Befinden sich die Blasen jedoch genau zwischen den sensitiven Punkten der Elektrodenstrecken, so können sie von der Elektrodenanordnung nicht erkannt werden. Die Elektrodenanordnung ermittelt in diesem Fall ein zu großes, gespeichertes Volumen. Aus dem Signal des kapazitiven Sensors kann zwar nicht auf die Lage des gespeicherten Volumens geschlossen werden, der Betrag des gespeicherten Volumen wird jedoch immer — also auch trotz Blasen — korrekt ausgemessen. Ein Vergleich der beiden

Sensorsignale führt somit zu einer Diskrepanz, so dass auf eine blasenartige Befüllung des Pufferreservoirs geschlossen werden kann.

Die einzelnen Sensortypen sind für die möglichen Regelmechanismen unterschiedlich gut geeignet. Soll das gespeicherte Volumen von einem Zweipunktregler geregelt werden, so ist die lineare Elektrodenanordnung das bevorzugte Messwertaufnahmesystem, da die Endpunkte für die Regelung direkt ausgemessen werden können. Soll hingegen der Nachfluss aus dem Vorratstank durch eine entsprechende Öffnung des Ventils so geregelt werden, dass das gespeicherte Volumen im Pufferreservoir einen beliebigen aber festen Wert hat, so ist der kapazitive Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis das bevorzugte Messwertaufnahmesystem, da bei diesem Wirkprinzip das gespeicherte Volumen direkt gemessen wird. Das jeweilig andere Sensorprinzip dient in diesen Fällen zur Plausibilitätskontrolle, um die Störfestigkeit des Systems zu erhöhen.

Im vorgestellten Layout werden die Sammelelektrode und der Fluidkontakt von einer gemeinsamen Struktur gebildet. Eine gegenseitige Beeinflussung der Messsignale kann vermieden werden, wenn der Innenwiderstand des Generators so klein ist, dass ein Zusammenbrechen der Spannung selbst bei vollständiger Benetzung des Sensors und somit bei Stromfluss über alle Einzelsensoren vermieden wird. Diese Bedingung kann in den speziellen, autarken Mikrodosiersystemen mit den hohen Innenwiderständen der Batterien nicht über die Lebensdauer der Batterien garantiert werden. Durch die hohe Abtastrate der Einzelsensoren von 200kHz ist jedoch ein serielles Auslesen der Einzelsensoren ohne Informationseinbuße über die Position des Meniskus möglich. Da immer nur ein Einzelsensor — egal ob Elektrodenstrecke oder kapazitiver Sensor — über den Fluidkontakt mit dem Generator verbunden ist, fällt die Stromentnahme aus dem Generator entsprechend gering aus, und ein Übersprechen der Sensoren kann von vornherein ausgeschlossen werden.



## Kapitel 6

# Systemsimulation des Sensors

Ein mikromechanischer Sensor, und sei er noch so hoch entwickelt, bleibt immer nur eine Mikrostruktur, die ihre volle Leistungsfähigkeit nur dann entfalten kann, wenn sie mit anderen Mikrostrukturen interagiert. Das Zusammenspiel und die gegenseitigen Beeinflussungen der einzelnen Baugruppen, sowie die Regelparameter des Gesamtsystems sind jedoch aufgrund der hohen Komplexität der Einzelstrukturen in der Regel nicht mehr auf konventionelle Art und Weise zugänglich. In dem zu entwickelnden Mikrosensorsystem bedeutet dies, dass — aufgrund der in den einzelnen Bauelementen auftretenden komplexen Geometrien und der damit verbundenen, geometrisch bedingten, kapillaren Drucksprünge — sowohl das dynamische Verhalten des Gesamtsystems als auch die Befüllung und Entleerung nicht mehr analytisch zu bestimmen sind. Erst recht sind in diesem Mikrosensorsystem die gegenseitigen Beeinflussungen, wie sie z. B. durch die beim Schließen des Ventils erzeugten Druckstöße oder durch die Trägheitseffekte des strömenden Fluids entstehen, wenn überhaupt, dann nur sehr schwer messtechnisch zu erfassen. Die Optimierungsmöglichkeiten könnten zwar durch aufwendige „Hardware-in-the-Loop“-Verfahren empirisch ermittelt werden, es muss jedoch beachtet werden, dass zwar das fertige Mikrosystem mittels Batchprozessen preisgünstig hergestellt werden kann, bei der Entwicklung jedoch lediglich Prototypen erzeugt werden, deren Herstellung mit erheblichen Produktionskosten verknüpft ist. „Hardware-in-the-Loop“-Entwicklungen müssen daher so weit wie möglich vermieden werden.

Die Dimensionierung und Erprobung eines Mikrosystems sollten aus diesen Gründen auf einem Simulator erfolgen. Insbesondere Netzwerksimulatoren, wie sie seit Jahren in der Elektrotechnik eingesetzt werden, bieten sich hierfür an, da nicht das ganze System als solches abgebildet werden muss. Lediglich die einzelnen Bauelemente werden im Simulator abgebildet und modular unter Bildung von sogenannten „lumped models“ zu einem Netz verschaltet. Für jedes Modul kann die Abstraktionsebene getrennt festgelegt und so auf die unterschiedlichen Implementierungsanforderungen Rücksicht genommen werden. In der Regel ist es dabei nicht nötig und auch nicht sinnvoll, jede physikalische Einzelheit auf dem Simulator abzubilden. Eine angemessene Verhaltensbeschreibung ist für jedes Modul ausreichend (behavioral modelling). Je größer die Abstraktion von den Vorgängen im Detail zu einer Verhaltensbeschreibung

technische Disziplin	Ursache Potenzialgröße Across-Größe driving force	Wirkung Flussgröße Through-Größe driven force	erhaltene Größe
Elektronik	Spannung $U$	elektr. Strom $I$	elektr. Ladung $Q$
Mechanik	Position $s$ (pot. Energie) Drehwinkel $\alpha$	Kraft $F$ (Impulsstrom) Drehmoment $M$ (Drehimpulsstrom)	Impuls $\vec{p}$  Drehimpuls $\vec{L}$
Fluidik	Druck $p$	Massenfluss $q$	Masse $m$
Thermodynamik	Temperatur $T$	Wärmestrom $\Phi$	Wärmemenge $Q$

Tabelle 6.1: Die wichtigsten Potenzial- und Flussgrößen in der Systemsimulation

ist, desto schneller ist die Simulation. Bei einer vernünftigen Abstraktionsebene geht dabei keine wesentliche oder interessierende Information verloren. Der Übersichtlichkeit halber bietet es sich an, größere Funktionsbereiche hierarchisch zu modellieren. Die so implementierten Module spannen eine Bauteilbibliothek auf und haben einen hohen Wiederverwendungswert. Die Entwicklung weiterer Mikrosysteme kann dann auf dieser Bauteilbibliothek aufsetzen.

Die Implementation des Bauteils ist dabei nicht nur auf elektrische Eigenschaften beschränkt, da die kirchhoffsche Maschenregel ( $\sum_i U_i = 0$ ) nicht nur auf elektrische Spannungen, sondern allgemein auf alle Potenzialgrößen anwendbar ist. Ebenso gilt die kirchhoffsche Knotenregel ( $\sum_i I_i = 0$ ) nicht nur für elektrischen Ströme, sondern wiederum allgemein für alle Flussgrößen.

In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Fluss- und Potenzialgrößen sowie die jeweils erhaltenen Größen für die einzelnen technischen Disziplinen dargestellt.

Bei der Entwicklung eines mikromechanischen Bauelements ist es daher nicht mehr ausreichend, nur die mikromechanische Struktur und die Prozesse zu deren Erzeugung zu entwickeln, sondern es muss neben der Entwicklung des Bauteils auch ein Verhaltensmodell für die Systemsimulation erzeugt werden. Dieses Verhaltensmodell des Sensors wurde auf dem kommerziell erhältlichen, mixed-signal Systemsimulator Saber<sup>TM</sup> [53] unter Verwendung der Hardwarebeschreibungssprache MAST<sup>TM</sup> [53] entwickelt und wird in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert.

## 6.1 Konventionelle Leitungsmodelle

Die in den Standardbibliotheken vorhandenen fluidischen Leitungsmodelle berücksichtigen sowohl die Reibung des Fluids an den Leitungswänden und im Fluid selber als auch die Trägheitseffekte des strömenden Fluids. Kapillare



Effekte, wie sie in typischen mikromechanischen Leitungssystemen auftreten, werden aber von diesen Modellen vernachlässigt [54, 55, 56]. Der gesamte Druckabfall zwischen den beiden Enden einer konventionellen Leitung  $\Delta p$  berechnet sich aus der Summe des durch Reibung verursachten Druckabfalls  $\Delta p_{fric}$ , des Druckabfalls aufgrund der Beschleunigung des Fluids  $\Delta p_{inert}$  und des hydrostatischen Drucks des in der Leitung gespeicherten Volumens  $\Delta p_{hyd}$ :

$$\Delta p = \Delta p_{fric} + \Delta p_{inert} + \Delta p_{hyd} \quad (6.1)$$

$$= Rq + L\dot{q} + \rho g \Delta h \quad (6.2)$$

Die einzelnen Terme werden durch das LR-Konzept näher charakterisiert. Im ersten Term beschreibt  $R$  die viskose Reibung des Fluidstroms  $q$  und ähnelt einem ohmschen Widerstand in einem elektrischen Schaltkreis. Für eine kreisrunde Leitung vom Radius  $r$  und der Länge  $l$  berechnet sich  $R$  für ein Fluid der Viskosität  $\eta$  nach:

$$R = \frac{8\eta}{\pi r^4} l \quad (6.3)$$

Die Trägheit des Fluids  $L$  gleicht in einem elektrischen Schaltkreis hingegen einer Induktivität und kann mit der Dichte des strömenden Fluids  $\rho$  für eine kreisrunde Leitung wie folgt berechnet werden:

$$L = \frac{\rho}{\pi r^2} l \quad (6.4)$$

Die Berechnungen der Reibungs- und Trägheitskoeffizienten für kompliziertere Leitungsgeometrien und -querschnitte ist ausführlich in der Literatur [57, 58, 59, 60] dargestellt, so dass im Rahmen dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen werden soll. Durch den dritten Term wird mit der Erdbeschleunigung  $g$  und dem Höhenunterschied zwischen den Enden der fluidischen Leitung  $\Delta h$  der hydrostatische Druckabfall  $\Delta p_{hyd}$  in der Leitung abgebildet.

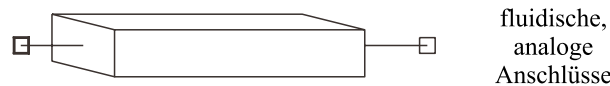


Abbildung 6.1: Symbol eines konventionellen Leitungsmodells

In Abbildung 6.1 ist das Symbol eines konventionellen Leitungsmodells abgebildet. Es kann analog zu einem ohmschen Widerstand verwendet werden. An den beiden Anschlüssen wird aber anstelle der elektrischen Leitung direkt das fluidische Netzwerk angeschlossen.

## 6.2 Kapillare Leitungsmodelle

Die Druckabfälle aufgrund viskoser Reibung, Beschleunigung des gespeicherten Fluidvolumens und dem hydrostatischen Druck treten auch in mikromechanisch hergestellten Geometrien auf. Aufgrund der geringen Abmessungen bestimmt jedoch die Kapillarität das Verhalten des mikrofluidischen Systems. Dieses kapillare Verhalten führt in engen Leitungssystemen zu einem weiteren Druckabfall, allerdings nur, falls sich ein Meniskus ausgebildet hat. Kapillarität kann demnach in Leitungssystemen berücksichtigt werden, wenn in Gleichung 6.1 ein weiterer Term  $\Delta p_{cap}$  für diesen Druckabfall eingeführt wird:

$$\Delta p = x(\Delta p_{fric} + \Delta p_{inert} + \Delta p_{hyd}) + \Delta p_{cap} \quad (6.5)$$

$$= x(Rq + L\dot{q} + \rho g \Delta h) + \frac{2\sigma}{r} \quad (6.6)$$

Dabei bezeichnet  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $r$  den Krümmungsradius des Meniskus. Dieser kapillare Drucksprung tritt in einem Modell jedoch nur auf, wenn das Modell teilweise gefüllt ist und sich ein Meniskus innerhalb der Modellgrenzen — z. B. in der Mitte des modellierten Leitungsteilstücks — befindet. Deshalb müssen kapillare Leitungsmodelle auf der einen Seite in der Lage sein, teilgefüllte Leitungen zu handhaben. Da sie aber eine Erweiterung der konventionellen Leitungsmodelle sein sollen, müssen sie auf der anderen Seite aber auch in der Lage sein, komplett gefüllte Leitungen zu simulieren. Dies geschieht, indem die durch Gravitation, Reibung und Trägheit verursachten Effekte mit dem Füllungsgrad der Leitung  $x$  herunterskaliert werden. Der Füllungsgrad  $x$  ist definiert als das Verhältnis des aktuell im Modell gespeicherten Volumens zum — aufgrund der geometrischen Verhältnisse — maximal zu speichernden Volumen. Der kapillare Term muss in komplett gefüllten Leitungen abgeschaltet werden.

### 6.2.1 Benetzungszustände

Um zu wissen, ob der kapillare Term eingeschaltet werden muss oder nicht, muss jede Instanz eines Modells seinen Benetzungszustand (trocken, teilweise gefüllt oder komplett gefüllt) kennen. Beschränkt man sich auf den Fall, dass nur maximal eine Grenzfläche innerhalb einer Instanz vorhanden sein kann, so reicht einer Instanz die Kenntnis, ob ihre fluidischen Verbindungspunkte (Pins) zu den Nachbarmodellen benetzt oder unbenetzt sind. Mit dieser Benetzungsinformation kann das Modell dann zwischen den drei verschiedenen, für jeden Benetzungszustand passenden Satz von Gleichungen umschalten. Welche Terme und somit welche Druckabfälle bei welchen Benetzungszuständen berücksichtigt werden, ist in Tabelle 6.2 dargestellt.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Instanzen der unterschiedlichen Modelle werden, wie auch in jedem Schaltplan, als ideal betrachtet. Die Verbindungsleitungen spannen also weder ein Volumen auf, noch haben sie sonst

Benetzungszustand		berücksichtigte Druckabfälle			
Pin 1	Pin 2	Gravitation	Reibung	Trägheit	Kapillarität
unbenetzt	unbenetzt	nein	nein	nein	nein
benetzt	unbenetzt	$f(x)$	$f(x)$	$f(x)$	ja
unbenetzt	benetzt	$f(x)$	$f(x)$	$f(x)$	ja
benetzt	benetzt	ja	ja	ja	nein

Tabelle 6.2: Benetzungszustände und berücksichtigte, flüssigkeitsgebundene Druckabfälle.  $f(x)$  bedeutet hier, dass der Druckabfall in Abhängigkeit des Befüllungsgrades  $x$  berechnet wird.

irgendeine physikalische Eigenschaft. Daher müssen benachbarte Instanzen an ihren gemeinsamen Verbindungspunkten die gleiche Benetzungsinformation haben.

### 6.2.2 Formulierung der Systemgleichungen

Der Zusammenhang zwischen der Potenzial- und der Flussgröße kann nach den obigen Ausführungen nun in den Systemgleichungen mathematisch formuliert werden.

$$\begin{aligned}
 x : \quad & x = \frac{V}{V_{max}} \\
 V : \quad & (voll + leer) \times V + (n_1 t_2 + n_2 t_1) \times q = \\
 & \quad leer \times 0 + voll \times V_{max} + \\
 & \quad n_1 t_2 \times \partial_t V - n_2 t_1 \times \partial_t V \\
 q : \quad & p = leer \times (R_{Gas} q) + voll \times (Rq + p_{inert} + \rho g \Delta h) + \\
 & \quad n_1 t_2 \times \left( -\frac{2\sigma}{r} + x \times (Rq + p_{inert} + \rho g \Delta h) \right) + \\
 & \quad n_2 t_1 \times \left( \frac{2\sigma}{r} + x \times (Rq + p_{inert} + \rho g \Delta h) \right) + \\
 & \quad (n_1 t_2 + n_2 t_1) \times ((1 - x) R_{Gas} q) \\
 p_{inert} : \quad & p_{inert} = L \partial_t q \\
 & \vdots
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

Die vor dem Doppelpunkt stehenden Variablen bezeichnen einen Teil der Systemvariablen, die im Eingangsvektor der Systemmatrizengleichung durch eine Komponente repräsentiert werden. Durch das iterative Lösen der Matrixgleichung im Simulator werden somit die Gleichungen 6.7 simultan erfüllt. Die Zustandsvariablen  $voll$ ,  $leer$ ,  $n_1 t_2$  und  $n_2 t_1$  nehmen je nach den an den Pins 1 und 2 vorliegenden Benetzungszuständen die Werte 0 oder 1 an oder sorgen für das richtige Setzen der entsprechenden Benetzungszustände an den jeweiligen Pins. Außerdem schalten sie als multiplikative Faktoren in den Systemgleichungen die für die einzelnen Zustände gültigen Terme vorzeichenrichtig an und aus, wobei immer nur genau eine der vier Zustandsvariable den Wert 1 und die anderen Zustandvariablen den Wert 0 haben. Die Zustandsvariablen

$n_1t_2$  und  $n_2t_1$  helfen bei der Unterscheidung der Befüllungsrichtungen von Pin 1 nach Pin 2 oder umgekehrt von Pin 2 nach Pin 1. Auf die fluidische Logik und die Überwachung der Zustandsvariablen wird weiter unten eingegangen.

Die Gleichung im Gleichungssystem 6.7 zur Berechnung des im Leitungsmodell gespeicherten Volumens  $V$  ist je nach anliegendem Benetzungszustand implizit oder explizit formuliert. Implizite Formulierungen führen aufgrund der iterativen Lösung durch den Simulator zu keinen Problemen. Ebenfalls implizit formuliert ist die Teilgleichung im Gleichungssystem 6.7 zur Berechnung des Flusses  $q$  aus dem über dem Leitungselement anliegenden Druckunterschied  $p$ . Diese Gleichung ist die simulationstechnische Formulierung der in den Gleichungen 6.5 und 6.6 dargestellten Druckabfällen. Wie aus dem Gleichungssystem 6.7 ersichtlich, werden neben den Reibungs-, Trägheits- und Schwereeffekten der Flüssigkeit durch den „hydraulischen“ Widerstand des Gases  $R_{Gas}$  auch die Reibungseffekte des im Rohrleitungssystem vorhandenen Gases sowohl im ungefüllten, als auch im teilgefüllten Zustand berücksichtigt. Eine Implementation der Trägheits- und Schwereeffekte des gasförmigen Mediums ist zwar ohne weiteres möglich, aufgrund der geringen Dichte und der in mikrotechnischen Strukturen auftretenden geringen Höhenunterschiede kann jedoch auf eine Implementation dieser Terme zu Gunsten einer kürzeren Rechenzeit ohne Verlust an Genauigkeit verzichtet werden.

In den folgenden beiden Abschnitten soll nun die fluidische Logik zum Setzen und Fortpflanzen der Benetzungszustände sowie die Überwachung der Zustandsvariablen näher beschrieben werden.

### 6.2.3 Fortpflanzung der Benetzungszustände

Während der Simulation kann sich der Benetzungszustand an einer Instanzengrenze ändern. Dies geschieht z. B. bei einer Leitung, die aus mehreren Instanzen zusammengesetzt ist, wenn eine Instanz komplett vollläuft oder trockenfällt. Mit der Bedingung, dass an gemeinsamen Verbindungsleitungen die gleiche Benetzungsinformation anliegt, müssen die Modelle in die Lage versetzt werden, Änderungen in ihrem internen Benetzungszustand ihren Nachbarmodellen mitzuteilen oder Änderungen von den Nachbarmodellen zu empfangen. Die Fortpflanzung dieser Benetzungsinformation kann sehr gut mit der digitalen Netzwerksimulation erreicht werden, da sich in simulierten, digitalen Netzen eine diskrete Information zeitdiskret ausbreitet. Die Berechnung der Ausgangsgrößen eines Modells in Abhängigkeit der Eingangsgrößen erfolgt also nicht zeitkontinuierlich, sondern lediglich dann, wenn sich eine Eingangsgröße geändert hat. Die Berechnung ist somit ereignisgesteuert und nicht von irgendwelchen Taktvorgaben oder sonstigen Zeitscheiben abhängig. Eine Beschränkung auf diskrete Informationen bedeutet dabei nicht, dass sich nur zwei verschiedene Werte durch das simulierte, digitale Netz ausbreiten können, sondern nur, dass die Werte abzählbar sein müssen. Im Allgemeinen können diese Werte sogar abzählbar unendlich sein. Beim Übergang eines Signals vom  $n$ -ten Wert auf den  $(n + m)$ -ten Wert wird dann ein Ereignis erzeugt und die Ausgangswerte neu berechnet.

Für die Ausbreitung der Benetzungsinformation reicht jedoch ein Aufzähltyp mit den beiden Werten „trocken“ und „nass“ aus. Die digitalen Leitungen zur Fortleitung der Benetzungsinformation können somit die Aggregatzustände „trocken“ und „nass“ annehmen.

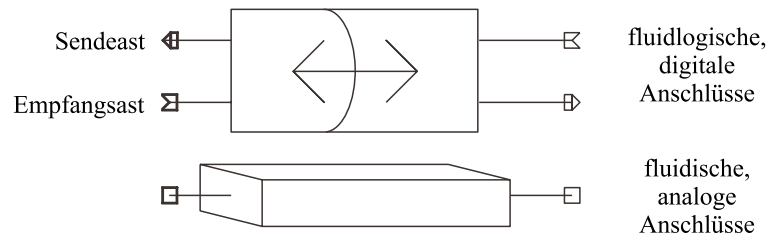


Abbildung 6.2: Kombination eines digitalen Überbaus zur Fortleitung der Aggregatzustände mit einem konventionellen Modell zu einem kapillaren Modell.

Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, wurde das Modell der konventionellen Leitung mit einem digitalen Überbau zu einem kapillaren Modell kombiniert. Das fluidische Netz und das digitale Netz sind zwar in diesem Symbol getrennt voneinander dargestellt, sie bilden jedoch eine untrennbare Einheit. Jede Instanz des kapillaren Modells ist über sechs Verbindungspunkte zu seinen kapillaren Nachbarmodellen verbunden. In den fluidischen Verbindungen breitet sich die physikalische Quantität aus und die Information über die Fluss- und Druckverhältnisse wird mit dem Nachbarn ausgetauscht. Nur in diesem fluidischen Teil des Modells werden die kirchhoffschen Gesetze und die Erhaltungssätze befolgt.

Die digitalen, fluidlogischen Leitungen teilen sich pro Seite in einen Empfangs- und einen Sendeast auf, um einerseits Änderungen im internen Benetzungszustand zu den Nachbarn zu senden, und andererseits, um solche Änderungen von den Nachbarn zu empfangen. Damit die Modelle leichter verbunden werden können, sind die Sende- und Empfangsäste der linken Seite gegenüber denen der rechten Seite gekreuzt. Während sich im fluidischen Teilnetz die Flüssigkeit ausbreitet, breitet sich gleichzeitig im digitalen Netz der Benetzungszustand, d. h. die Position des Meniskus, aus.

#### 6.2.4 Kommunikation über Modellgrenzen

Bei der Abbildung eines mikrofluidischen System auf einem Netzwerksimulator muss eine geeignete Diskretisierung der realen Geometrie in Teilsysteme gefunden werden. Diese Teilsysteme werden dann durch parametrisierte Instanzen geeigneter Modelle verkörpert. Anschließend werden die parametrisierten Instanzen, wie in Abbildung 6.3 dargestellt, zum Gesamtmodell verschaltet, indem sie hintereinander zu einem Netz aufgereiht werden.

Dargestellt ist eine kapillare Leitung, die sich aus drei Subsystemen aufbaut. Die Kommunikation über die Modellgrenzen hinweg funktioniert in diesen gekoppelten Netzwerken folgendermaßen. Zum betrachteten Zeitpunkt  $\tau_1 \approx 4s$

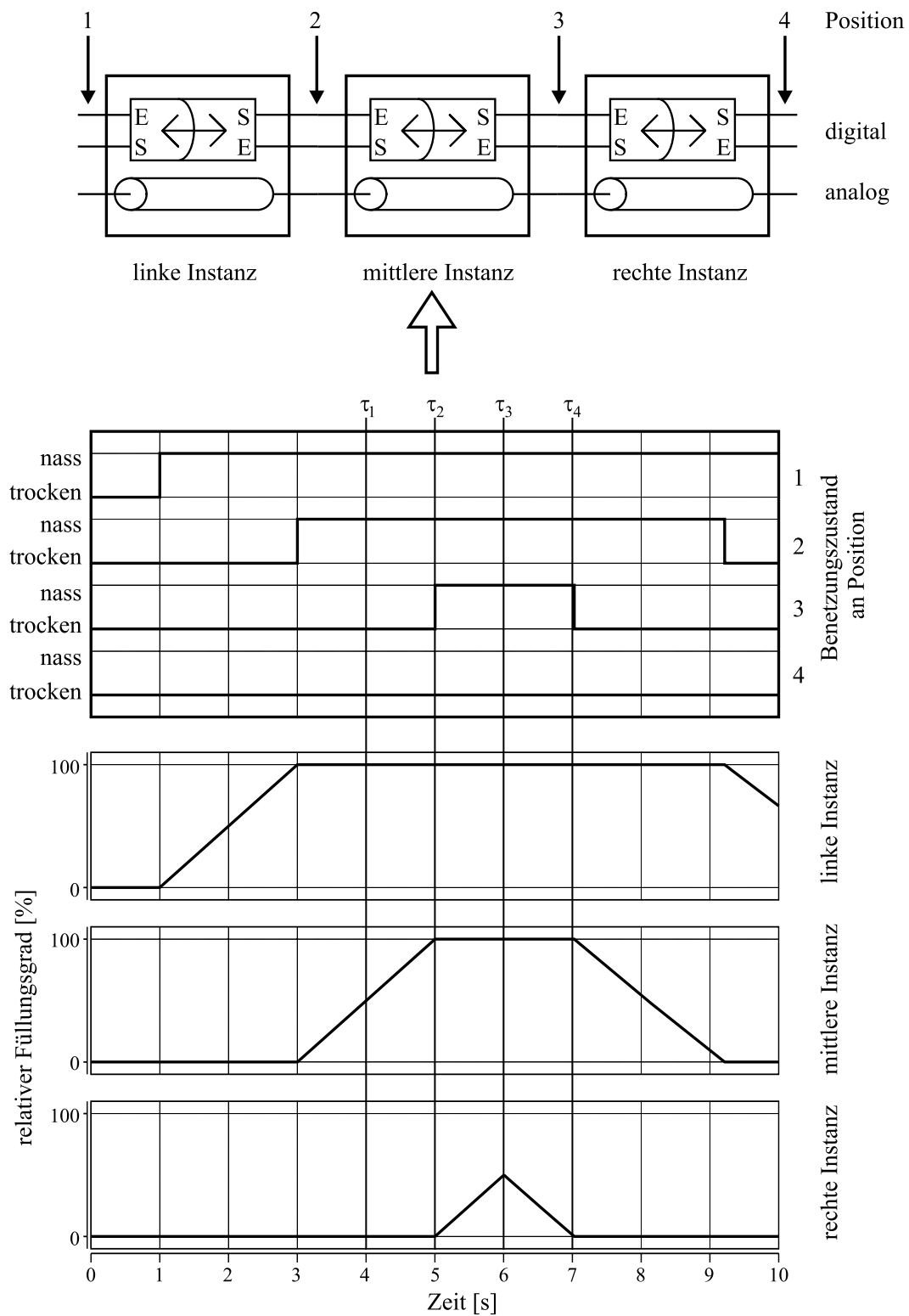


Abbildung 6.3: Verschaltung von drei kapillaren Instanzen zu einer kapillaren Leitung. Die linke Instanz ist komplett gefüllt, die mittlere Instanz ist teilweise gefüllt und die rechte Instanz ist komplett leer. (S: Sendeast; E: Empfangsast)

sei die linke Instanz komplett gefüllt, die mittlere Instanz sei teilweise gefüllt und die rechte Instanz der kapillaren Leitung sei komplett leer. Der Füllungsgrad der drei Instanzen über der Zeit kann für jede einzelne Instanz aus den unteren drei Graphen in Abbildung 6.3 entnommen werden. Der Meniskus soll sich zu diesem Zeitpunkt an der mit dem Pfeil bezeichneten Position in der mittleren Instanz befinden. Die Benetzungszustände der Pins sind an den Positionen eins und zwei „nass“ und an den Positionen drei und vier „trocken“. Da die Verbindungspunkte an beiden Seiten der linken Instanz „nass“ sind, weiß diese Instanz, dass sie komplett gefüllt ist und dass sich innerhalb ihrer Modellgrenzen kein Meniskus aufhält, der zu einem kapillaren Drucksprung führen könnte. Deshalb schaltet die linke Instanz bei der Berechnung der Systemgleichungen den kapillaren Term ab, indem die Zustandsvariable *voll* den Wert 1 und die Zustandsvariablen *leer*,  $n_1t_2$  und  $n_2t_1$  den Wert 0 annehmen. Die linke Instanz verhält sich demnach wie ein konventionelles, komplett gefülltes Leitungsteilstück. Da die linken Verbindungspunkte der mittleren Instanz „nass“, die rechten Verbindungspunkte jedoch „trocken“ sind, weiß die mittlere Instanz, dass sich innerhalb ihrer Modellgrenzen ein Meniskus befindet und die Befüllung von Pin 1 nach Pin 2 erfolgt. Die Zustandsvariable  $n_1t_2$  nimmt den Wert 1 und die Zustandsvariablen *leer*, *voll* und  $n_2t_1$  nehmen den Wert 0 an. Der kapillare Term wird daher von der Instanz in ihren Systemgleichungen angeschaltet und die Druckabfälle aufgrund der Reibung, der Trägheit und der Gravitation werden mit dem aktuellen Füllungsgrad  $x$  skaliert. Anders sehen die Verhältnisse für die rechte Instanz aus. Sowohl ihre linken als auch ihre rechten Verbindungspunkte sind trocken, so dass keine flüssigkeitsgebundene Druckabfälle und auch kein kapillarer Drucksprung betrachtet werden muss. Die Zustandsvariable *leer* nimmt somit den Wert 1 und die Zustandsvariablen *voll*,  $n_1t_2$  und  $n_2t_1$  nehmen den Wert 0 an. Da dieses Leitungsteilsystem komplett mit einem Gas — wie z. B. Luft — gefüllt ist, werden in dieser Instanz die Druckabfälle für ein strömendes, aber inkompressibles Gas berechnet. Die Beschränkung auf „inkompressible“ Gase ist für mikromechanische Geometrien und offene Leitungssysteme in der Regel keine Beschränkung, da in mikrofluidischen Systemen die Vorgänge genügend langsam und bei kleinen Drücken vonstatten gehen.

Mit fortschreitender Zeit soll sich nun das Leitungssystem weiter von links befüllen. In der mittleren Instanz nimmt der Füllungsgrad immer mehr zu und die flüssigkeitsgebundenen Druckabfälle werden immer stärker berücksichtigt. Zum Zeitpunkt  $\tau_2 \approx 5\text{s}$  ist die mittlere Instanz dann vollständig gefüllt. Um die Zustandsvariablen richtig zu setzen, wird während des Befüllens und des Entleerens überwacht, ob das in der Instanz aktuell gespeicherte Volumen  $V$  einen seiner Extremwerte Null oder  $V_{max}$  erreicht. Beim Erreichen eines Füllungsgrades von  $x = 100\%$  ist  $V = V_{max}$  und die mittlere Instanz schaltet daher den kapillaren Term ab, indem die Zustandsvariable *voll* den Wert 1 und die Zustandsvariablen *leer*,  $n_1t_2$  und  $n_2t_1$  den Wert 0 annehmen. Der rechte Sendeast des digitalen Subnetzes wird vom Benetzungszustand „trocken“ nach „nass“ umgeschaltet. Dabei wird ein Ereignis erzeugt. Der rechte Empfangsast der mittleren Instanz bleibt allerdings „trocken“. Die rechte Instanz überwacht

dieses Ereignis und übernimmt die Änderung des Benetzungszustandes von der mittleren Instanz. Der Empfangsast der linken Seite der rechten Instanz ist zu diesem Zeitpunkt „nass“, wohingegen der Sendeast der linken Seite der rechten Instanz noch trocken ist. Die rechte Instanz bemerkt nun diese Diskrepanz und ändert ihren internen Benetzungszustand, indem die Zustandsvariable  $n_1t_2$  den Wert 1 und die Zustandsvariablen *leer*, *voll* und  $n_2t_1$  den Wert 0 annehmen. Darüber hinaus ändert sie den Benetzungszustand auf ihrem linken Sendeast von „trocken“ nach „nass“. Bei dieser Änderung des Wertes der digitalen Leitung wird wiederum ein Ereignis erzeugt, das diesmal jedoch von der mittleren Instanz überwacht wird. Die mittlere Instanz übernimmt den neuen Benetzungszustand („nass“) von der rechten Instanz und vergleicht ihn mit dem Benetzungszustand ihres rechten Sendeastes („nass“). Da keine Diskrepanz besteht, muss kein Benetzungszustand und keine Zustandsvariable mehr angepasst werden. Die mittlere Instanz erzeugt kein Ereignis mehr und die Ausbreitung der Benetzungszustände stoppt. Weil die Verbindungspunkte an der Position drei alle den Wert „nass“ und die Verbindungspunkte an Position vier alle den Wert „trocken“ haben, weiß die rechte Instanz, dass sich ein Meniskus in ihren Modellgrenzen befindet und schaltet den kapillaren Term an. Der Meniskus hat sich somit in dem Gesamtmodell von einer Instanz zur nächsten fortbewegt. Da dieser komplette Umschaltvorgang zum Simulationszeitpunkt  $\tau_2$  stattfindet, wird der Meniskus ohne Unterbrechung in dem kapillaren Gesamtsystem berücksichtigt. Mit fortschreitender Zeit befüllt sich nun die rechte Instanz. Die Füllungsgrade der linken und der mittleren Instanz bleiben bei 100%, der Füllungsgrad  $x$  der rechten Instanz nimmt jetzt jedoch mit der Zeit zu und die flüssigkeitsgebundenen Druckabfälle durch Reibung, Trägheit und Schwerkraft werden wieder immer stärker berücksichtigt.

Um eine Entleerung des Systems zu simulieren, soll sich der Fluss im Leitungssystem zum Zeitpunkt  $\tau_3 \approx 6\text{s}$  umdrehen, so dass zum Zeitpunkt  $\tau_4 \approx 7\text{s}$  die rechte Instanz wieder trocken gefallen ist. Das in der rechten Instanz aktuell gespeicherte Volumen  $V$  nimmt somit seinen Extremwert Null an, und die Überwachung der Extremwerte veranlasst die Instanz, ihre Zustandsvariable *leer* auf den Wert 1 und ihre Zustandsvariablen *voll*,  $n_1t_2$  und  $n_2t_1$  auf den Wert 0 zu setzen. Der linke Sendeast der rechten Instanz schaltet wieder um auf „trocken“ und erzeugt dabei ein Ereignis. Der rechte Empfangsast der mittleren Instanz übernimmt durch dieses Ereignis den Wert „trocken“. Die mittlere Instanz schaltet daraufhin sowohl ihre Zustandsvariable  $n_1t_2$  auf den Wert 1 und ihre Zustandsvariablen *leer*, *voll* und  $n_2t_1$  auf den Wert 0 als auch ihren rechten Sendeast auf „trocken“ um und erzeugt ihrerseits wiederum ein Ereignis, das von der rechten Instanz ausgewertet wird. Die Änderung des Benetzungszustandes wird wieder von der rechten Instanz übernommen und die Ausbreitung der Benetzungszustände stoppt. Aufgrund der Benetzungszustände der Verbindungspunkte ist der Meniskus wieder zurück in die mittlere Instanz gewandert und die mittlere Instanz beginnt, sich zu entleeren.

Wie oben gezeigt, scheint die Ausbreitung von Menisken über Modellgrenzen hinweg sehr einfach zu sein. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn sich weder der kapillare Drucksprung über die Modellgrenzen hinweg ändert, noch wenn



sich der Meniskus über Verzweigungen hinweg ausbreiten muss. Liegen diese Bedingungen vor, müssen die im nächsten Abschnitt vorgestellten, speziellen Verbindungsmodule verwendet werden, die die physikalischen Verhältnisse richtig berücksichtigen.

### 6.3 Spezielle Verbindungselemente

Beim Umschalten zwischen verschiedenen Benetzungszuständen kommt es *innerhalb* einer Instanz zu einem schlagartigen Drucksprung durch Zu- bzw. Abschalten des Kapillardrucks. Betrachtet man jedoch eine Leitung mit konstantem Querschnitt, die aus mehreren Instanzen zusammengesetzt ist, als Ganzes, so sind keine unphysikalischen Drucksprünge festzustellen. Sobald ein Meniskus nämlich eine Instanz verlässt, wird der Kapillardruck in dieser Instanz zwar schlagartig abgeschaltet, in der benachbarten Instanz wird dieser Teildruck jedoch betragsgleich direkt wieder berücksichtigt. Anders verhält es sich, wenn zwei kapillare Leitungsteilstücke mit unterschiedlichem Querschnitt oder mit unterschiedlicher Oberflächenspannung aneinander grenzen. Diese Situation ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

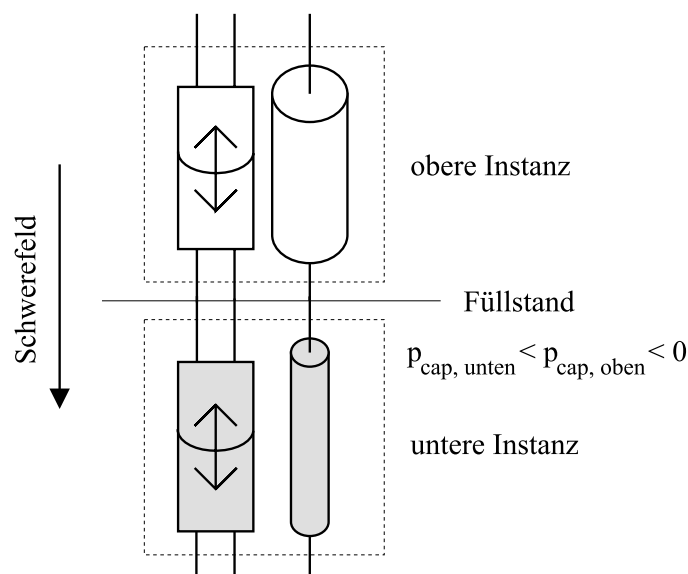


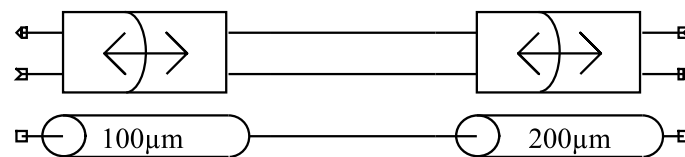
Abbildung 6.4: Verbindung von zwei kapillaren Instanzen unterschiedlichen Durchmessers, die gegen die Schwerkraft befüllt werden.

Auch hier wird der Kapillardruck bei Überschreiten der Grenzfläche einer Instanzengrenze schlagartig ein- bzw. ausgeschaltet. Da jedoch die kapillaren Drucksprünge in den beiden Instanzen unterschiedlich sind, ändert der Druck im Leitungssystem schlagartig und unstetig seinen Betrag. Dieser Vorgang ist unphysikalisch, da in der Natur im beschriebenen Fall eine kontinuierliche Veränderung der Oberfläche von einem Leitungsquerschnitt zum näch-

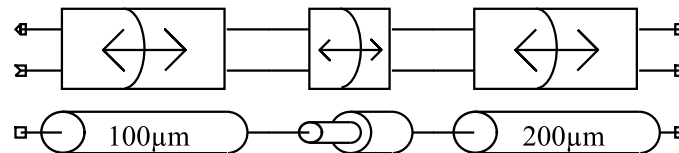
sten stattfindet. Mit dieser kontinuierlichen Anpassung der Oberfläche variiert dann auch der Kapillardruck — wenn auch möglicherweise sehr schnell — kontinuierlich.

Darüber hinaus können solche schlagartigen, un stetigen Druckveränderungen zu einer ungedämpften Oszillation des Benetzungszustandes führen. Die untere der beiden in Abbildung 6.4 abgebildeten Instanzen soll z. B. einen kapillaren Unterdruck  $p_{cap,unten}$  erzeugen, der gerade ausreicht, um diese Instanz gegen die Schwerkraft komplett zu füllen. Der kapillare Unterdruck  $p_{cap,oben}$  der oberen Instanz soll aufgrund des größeren Durchmessers jedoch so gering sein, dass er nicht ausreicht, die obere Instanz wenigstens teilweise gegen das Schwerefeld zu füllen. Für die Druckverhältnisse gilt somit:

$$p_{cap,unten} < p_{cap,oben} < 0 \quad (6.8)$$



a.)



b.)

Abbildung 6.5: Das im Teilbild b.) dargestellte, spezielle Verbindungselement „Fitting“ gewährleistet die Ausbreitung von Menisken über sprunghafte, un stetige Änderungen in den geometrischen Abmessungen. Die im Teilbild a.) hingegen dargestellte Verschaltung von kapillaren Instanzen ist anfällig gegenüber ungedämpften Oszillationen und un stetigen Drucksprüngen.

Der Füllstand würde sich in der Realität zwischen dem unterem und dem oberen Leitungsteilstück einstellen. Wenn man die beiden Instanzen direkt verbindet, trifft dies jedoch in der simulierten Welt aus folgendem Grund nicht zu: Nachdem die untere Instanz komplett befüllt ist, reicht die untere Instanz den Meniskus ganz normal an die obere Instanz weiter und die obere Instanz übernimmt den Meniskus. Dabei geht sie in den teilgefüllten Zustand über. Sobald die obere Instanz den Meniskus aber übernommen hat, bemerkt sie, dass ihr kapillarer Unterdruck nicht reicht, um den Meniskus zu behalten. Folglich fällt

sie wieder komplett trocken und übergibt den Meniskus ganz normal an die untere Instanz. Diese übernimmt den Meniskus wieder und geht für sehr kurze Zeit in den teilgefüllten Zustand über, bis sie merkt, dass ihr kapillarer Unterdruck zu groß ist, um den Meniskus innerhalb ihrer Modellgrenzen zu halten. Also geht sie wieder in den komplett benetzten Zustand über und übergibt den Meniskus wieder ganz normal an die obere Instanz. Eine neue Runde im Weiterreichen von Menisken beginnt.

Abhilfe schafft ein spezielles Fitting-Modell, wie es in Abbildung 6.5 im Teilbild b.) dargestellt ist. Das Fitting-Modell interpoliert linear zwischen den kapillaren Verhältnissen auf der linken Seite und den kapillaren Verhältnissen auf der rechten Seite. Dazu wird ein — auch in mikromechanischen Größenordnungen — (sehr) kleines aber endliches Volumen in das Leitungssystem eingebaut. Je geringer dieses Volumen ist, desto steiler erfolgt der Übergang zwischen den beiden kapillaren Zuständen. Das zusätzlich installierte Volumen kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit so gering gewählt werden, dass der dadurch erzeugte Fehler beliebig klein gemacht werden kann. Darüber hinaus kann es dazu verwendet werden, die auch in der Wirklichkeit zwischen Leitungen verschiedenen Durchmessers vorhandenen geometrischen Übergangsformen anzunähern.

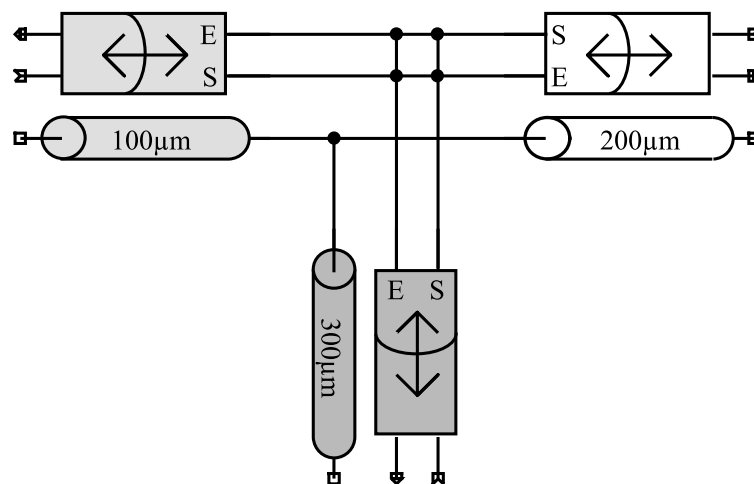


Abbildung 6.6: Werden drei kapillare Leitungsmodelle ohne spezielles T-Stück zusammengeschlossen entstehen Kurzschlüsse im Teilnetz zur Weiterleitung der Benetzungszustände. Diese Problematik tritt nur im digitalen Netz auf. Die Verschaltung der fluidischen Subnetze ist problemlos möglich.

Eine weitere Problemstellung tritt auf, wenn drei kapillare Leitungen in einem Punkt so miteinander verbunden werden sollen, dass sich über diese Verbindungsstelle hinweg ein Meniskus ausbreiten und gegebenenfalls verzweigen kann. Möchte man gewährleisten, dass eine Befüllung oder eine Entleerung von jedem der drei Leitungsteilstücke initiiert werden kann, so muss jeder einzelne Sendeast einer jeden Instanz mit den Empfangsästen der beiden übrigen Instanzen verbunden werden. Wie aus Abbildung 6.6 ersichtlich, entstehen

durch dieses Vorgehen Kurzschlüsse im digitalen Netz zur Ausbreitung der Benetzungsinformation. Wird z. B. der Sendeast der dritten Instanz mit dem Empfangsast der zweiten Instanz verbunden, so ist der Sendeast der dritten Instanz auch automatisch mit dem Sendeast der ersten Instanz verbunden. Schließt man weiterhin noch den Sendeast der dritten Instanz vollständig, d. h. an den Empfangsast der ersten Instanz an, so wird dabei, durch die vorherigen Verbindungen, gleichzeitig der Sendeast der ersten Instanz auf den Empfangsast der ersten Instanz geschaltet.

Darüber hinaus können die verzweigenden Leitungen unterschiedliche geometrische Abmessungen und damit unterschiedliche kapillare Drucksprünge aufweisen. Im Allgemeinen gilt:

$$p_{cap,1} \neq p_{cap,2} \neq p_{cap,3} \quad (6.9)$$

Die Problematik der unstetigen Druckverhältnisse und der ungedämpft oszillierenden Weiterleitung von Benetzungsinformationen trifft natürlich auch auf Abzweigungen zu. Ein T-Stück muss daher, wie in Abbildung 6.7 dargestellt, sowohl die richtige Weiterleitung der Benetzungsinformation als auch die Interpolation zwischen den kapillaren Verhältnissen garantieren. Dabei gewährleistet das T-Stück nicht nur die Aufteilung eines ankommenden Meniskus in die beiden Seitenarme, sondern auch die erneute Verbindung einer in einem Seitenarm steckengebliebenen Grenzfläche.

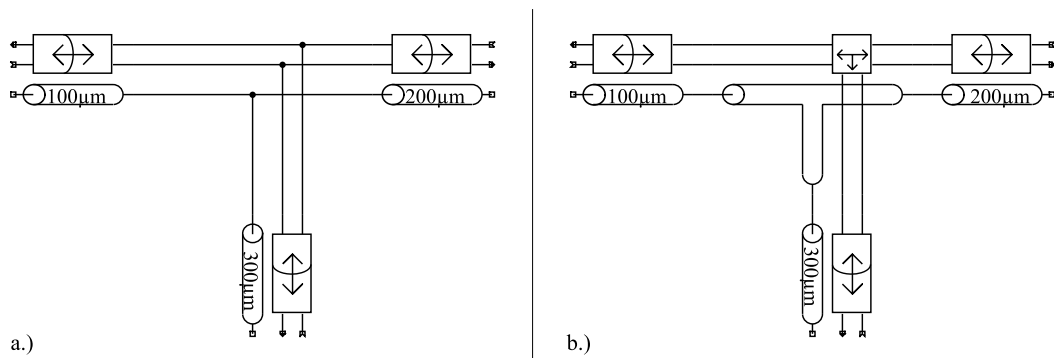


Abbildung 6.7: Das im Teilbild b.) dargestellte T-Stück gewährleistet die Ausbreitung und Verzweigung von Menisken an Abzweigungen sowie über die sprunghaften und unstetige Änderung in den geometrischen Abmessungen der angeschlossenen Leitungen. Die im Teilbild a.) hingegen dargestellte Verschaltung von drei kapillaren Instanzen ist entweder unvollständig, oder führt, wie im vorherigen Bild dargestellt, zu Kurzschlüssen im digitalen Netz. Darüber hinaus ist sie anfällig gegenüber ungedämpften Oszillationen und unstetigen Drucksprüngen.

Das zur Interpolation zwischen den einzelnen kapillaren Verhältnissen verwendete Volumen kann dabei wieder so klein sein, dass es auch in mikromechanischen Geometrien vernachlässigt werden kann. Aus diesem Grund ist eine

Implementierung von einem Verzweigungsmodell mit mehr als zwei Verzweigungsästen nicht notwendig, da durch die direkte Verbindung von  $n$  T-Stücken  $n + 2$  Abzweigungen angeschlossen werden können.

Durch die Verwendung spezieller Verbindungselemente ist somit die Ausbreitung einer Grenzfläche sowohl über Leitungen mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen als auch über Abzweigungen hinweg möglich.

## 6.4 Kalibrierung der Modelle

Die Modelle wurden kalibriert, indem die Befüllungsgeschwindigkeit in einfachen Teststrukturen gemessen und mit den Simulationsergebnissen verglichen wurden. Die Messungen erfolgten in mäanderförmigen und in geraden Kanälen. Die mäanderförmigen Kanäle wurden in Silizium geätzt und mit einem Pyrex-Deckel verschlossen. Die geraden Kanäle wurden hingegen durch Spritzgussverfahren hergestellt und mit einem PMMA-Deckel abgedichtet. Um die Gültigkeit der entwickelten Modelle zu überprüfen, müssen die effektiven Oberflächenspannungen  $\sigma_{eff}$  für die einzelnen zu dosierenden Medien in den einzelnen Materialpaarungen der mikromechanisch gefertigten Leitungssysteme bekannt sein. Diese effektiven Oberflächenspannungen konnten in den zusammengesetzten Kanälen jedoch nicht direkt *in situ* gemessen werden. Sie wurden daher ermittelt, indem in der Simulation einer einzelnen, einfachen Geometrie die effektive Oberflächenspannung als einziger Fitparameter solange variiert wurde, bis Simulation und Messung zur Deckung kamen. Die so ermittelten Oberflächenspannungen waren für alle Materialkombinationen vernünftig und wurden unverändert für die weiteren Simulationen der unterschiedlichsten Geometrien verwendet.

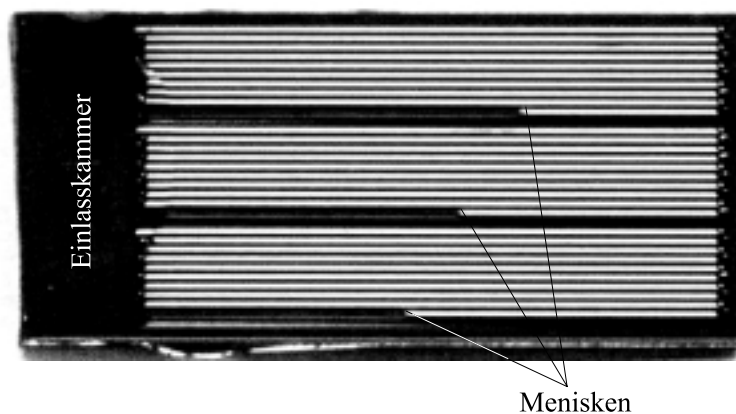


Abbildung 6.8: Mikrofuidisches Netzwerk aus drei mäandrierenden Kanälen. Die drei durch das Leitungssystem wandernden Menisken sind an verschiedenen Positionen, da die Zuleitungen zu den einzelnen Kanälen verschieden lang sind.

Aufgrund der durchsichtigen Deckel konnte die Ausbreitung der Menisken nach Benetzung des Einlasses direkt mit einer Kamera unter einem Mikroskop beobachtet werden. Aus diesen Bildinformationen wurden dann die Zeit und die zurückgelegte Strecke direkt gemessen und die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Meniskus berechnet. In Abbildung 6.8 ist z. B. ein dreiteiliger, mäandrierter Si-Pyrex-Kanal abgebildet, wie er zum Messen verwendet worden ist.

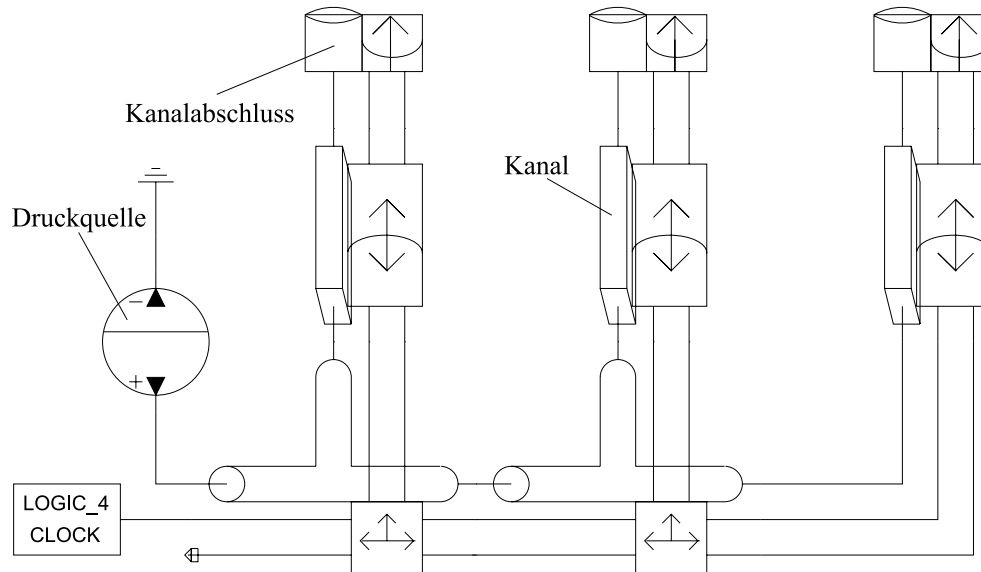


Abbildung 6.9: Simulationsmodell für ein mikrofluidisches Netzwerk aus drei mäandrierenden Kanälen. Die einzelnen Mäanderstrukturen sind zu einem Leitungsmodell zusammengefasst.

Anschließend wurden die unterschiedlichen Geometrien im Simulator abgebildet. Das Gesamtmodell für einen dreiteiligen, mäandrierten Kanal ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Man erkennt, dass die einzelnen Mäanderstrukturen im Simulator zu einem einzigen Leitungselement zusammengefasst worden sind. Den Abschluss dieser drei Leitungselemente bildet jeweils ein Medienübergangselement zwischen der in der Kapillaren geführten Flüssigkeit und dem freien, luftgefüllten Raum. Das Übergangselement modelliert das Ende einer Kapillaren, die frei in der Umgebung liegt. Läuft ein Meniskus bis zum Ende dieser Kapillaren, so kann sich je nach den anliegenden Druckverhältnissen eine tropfenförmige Flüssigkeitsoberfläche bilden. Für benetzende Flüssigkeiten wird beim drucklosen Befüllen aufgrund der verbleibenden, konkaven Form der Grenzfläche ein Unterdruck aufrechterhalten. Mit zunehmender Druckerhöhung im Leitungssystem bildet sich an der Öffnung ein Tropfen und die konkave Grenzfläche wird in eine konvexe Form überführt. Dieser Meniskus führt mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  nach

$$p_{\text{Leitung}} - p_{\text{Umgebung}} = \frac{2\sigma}{r} \quad (6.10)$$

zu einem Druckausgleich zwischen dem Druck im Leitungssystem und dem Umgebungsdruck. Dabei ist  $r$  der Radius des Meniskus. Der Radius stellt sich dabei zwar nach den herrschenden Druckverhältnissen laut Gleichung 6.10 ein, diesem Gleichgewicht sind jedoch durch den Leitungsdurchmesser Grenzen gesetzt. Erreicht der Radius des Tropfens den Radius der Leitung, so ist der Tropfen halbkugelförmig und Gleichung 6.10 verliert ihre Gültigkeit, da sich bei weiterer Druckerhöhung der Tropfen einschnürt und das System kurz vor dem Abtropfen steht. Ein Abtropfen im Dosiersystem muss jedoch unbedingt vermieden werden. Beim Erreichen der Halbkugelbedingung wird daher die Simulation von dem Übergangselement gezielt abgebrochen und der Benutzer auf die bei weiterer Druckerhöhung bevorstehende Abdropsituation mit einer Fehlermeldung hingewiesen.

Prinzipiell bilden sich Menisken nicht nur zwischen flüssigen und gasförmigen Fluiden, sondern auch zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten, wie z. B. Öl und Wasser, aus. Da die entwickelten Modelle nicht auf eine Phasengrenze zwischen einem gasförmigen und einem flüssigen Medium festgelegt sind, können sie auch zur Simulation von nicht mischbaren Flüssigkeiten verwendet werden.

Die Druckquelle in Abbildung 6.9 modelliert die circa ein Millimeter hohe Einlasskammer vor der kapillaren Leitung und dient somit hauptsächlich als quasi druckloses Flüssigkeitsreservoir.

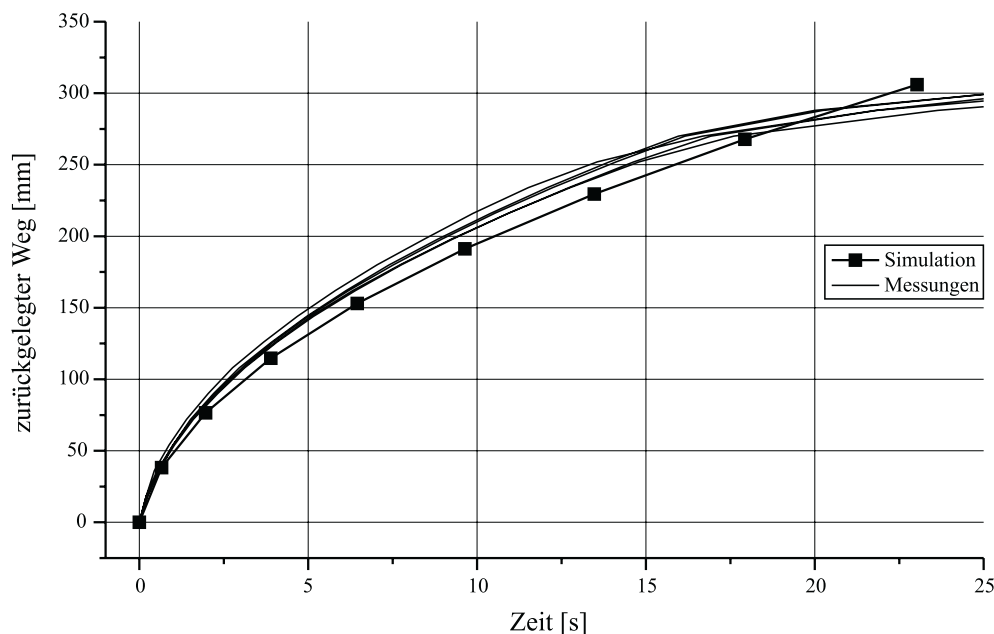


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen gemessener und simulierter Selbstbefüllung.

Die Befüllung startet, wenn der Taktgenerator an dem Leitungselement hinter der Druckquelle von „trocken“ auf „nass“ umschaltet. Ein extra modelliertes Ventil ist nicht notwendig, denn solange der Empfangsast der ersten Instanz

auf „trocken“ steht, fließt in der simulierten Welt durch das gesamte Leitungssystem lediglich Luft.

In Abbildung 6.10 sind die Ergebnisse der gemessenen und der simulierten Befüllung eines Kanalsystems dargestellt. Die Simulation bildet die realen Verhältnisse sehr gut ab. Mit zunehmender Zeit erfolgt die Befüllung des Kanalsystems immer langsamer, da der konstante kapillare Unterdruck eine immer länger werdende Flüssigkeitssäule hinter sich her ziehen muss. Mit zunehmendem Füllungsgrad nimmt der Einfluss der viskosen Reibung immer mehr zu.

## 6.5 Das Sensormodell

Wie bereits gezeigt ist das Volumen, das von einem Füllstandssensor detektiert wird, immer von dem Reservoir abhängig, in dem der Sensor installiert ist. Ein fluidisches Modell des an sich planaren Füllstandssensors muss daher das Pufferreservoir ebenso abbilden. Es müssen also Teilmodelle geschaffen werden, die auf der einen Seite das kapillare Pufferreservoir möglichst gut wiedergeben und auf der anderen Seite mit den elektronischen Komponenten über die Benetzungsinformationen kommunizieren.

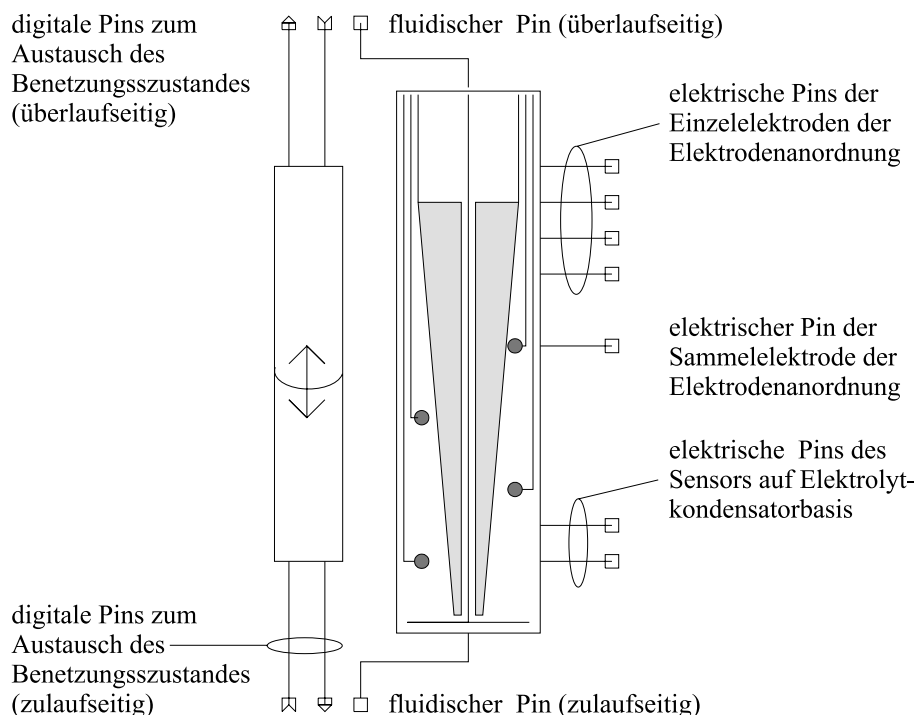


Abbildung 6.11: Oberste Hierarchie des Sensormodells.

Aufgrund der komplexen Strukturen muss das Modell hierarchisch aufgebaut werden, um es übersichtlich und wartungsfreundlich zu halten. In der Abbildung 6.11 ist die oberste Hierarchiestufe des Sensormodells dargestellt, auf der



nur die elektrischen Verbindungspunkte für die Elektroden der Leitfähigkeitsensoren, die elektrischen Verbindungspunkte für den Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis, die fluidischen Verbindungspunkte für das Leitungssystem und die digitalen Verbindungspunkte für die Weiterleitung der Benetzungsinformation vorhanden sind.

### 6.5.1 Funktionsblöcke im Modell

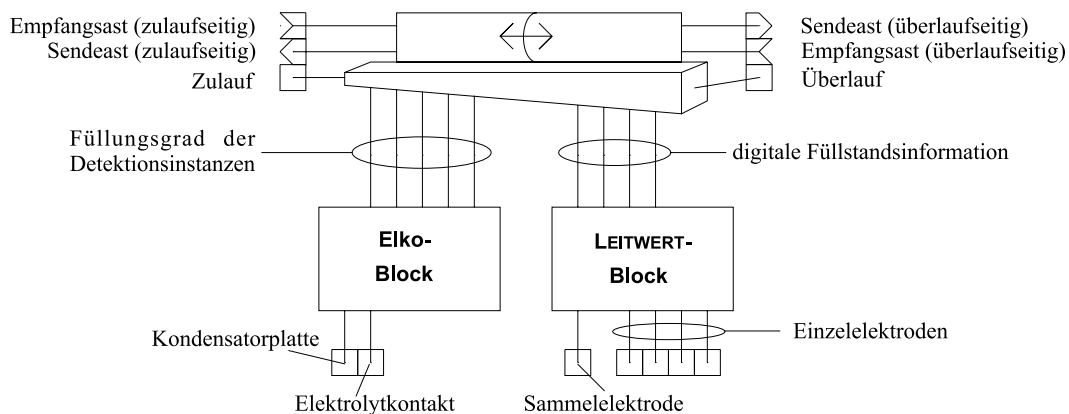


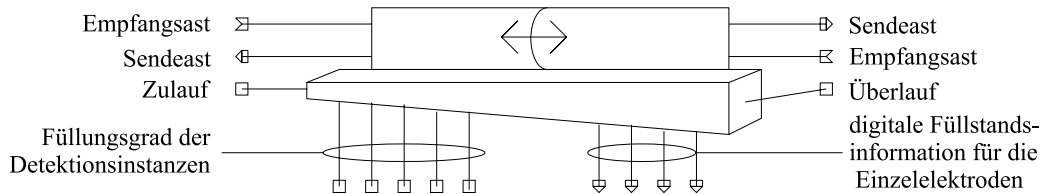
Abbildung 6.12: Funktionsblöcke im Modell des kombinierten Sensors.

Die nächst tiefere Hierarchieebene, die in Abbildung 6.12 dargestellt ist, setzt sich aus drei Funktionsblöcken zusammen. Das Modul für das Fluidmanagement ist mit dem Modul für den Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis sowie mit dem Modul für den Leitfähigkeitssensor verbunden. Über die Verbindungsleitungen bekommen die elektrischen Funktionsblöcke die Füllstandsinformationen im Pufferreservoir mitgeteilt. Dieser modulare Aufbau wurde gewählt, um die Implementierungstiefe der einzelnen Funktionsblöcke unabhängig voneinander festlegen zu können. Die einzelnen Funktionsblöcke können dann, je nach gestellter Simulationaufgabe und Fragestellung, ohne großen Aufwand ausgetauscht werden.

### 6.5.2 Funktionsblock Fluidmanagement

Zunächst sollen die verschiedenen fluidischen Instanzen und Modelle des Moduls für das Fluidmanagement betrachtet werden. Das Pufferreservoir ist laut Abbildung 6.13 aufgrund der Lage der sensitiven Elemente des kombinierten Sensors in sieben Teilvolumina diskretisiert worden. Das erste und das letzte Teilvolumen bilden die unsensitiven Bereiche des Sensors ab. Diese Totvolumina werden an der Zulaufseite des Sensors durch den technologisch notwendigen Abstand zur Sägespur und an der Überlaufseite durch die Fläche bis zur Trennwand zu den Bonddrähten aufgebaut. Der Bereich zwischen den beiden Totvolumina wird so auf die verbleibenden fünf Leitungsinstanzen aufgeteilt, dass die Schaltpunkte der vier Leitfähigkeitssensoren jeweils zwischen den fünf

Teilvolumina liegen. Dies hat den Vorteil, dass direkt die Benetzungssignale der kapillaren Leitungsinstanzen zum Steuern der Elektroden des Leitwertensors verwendet werden können.



Symbol

Implementierung

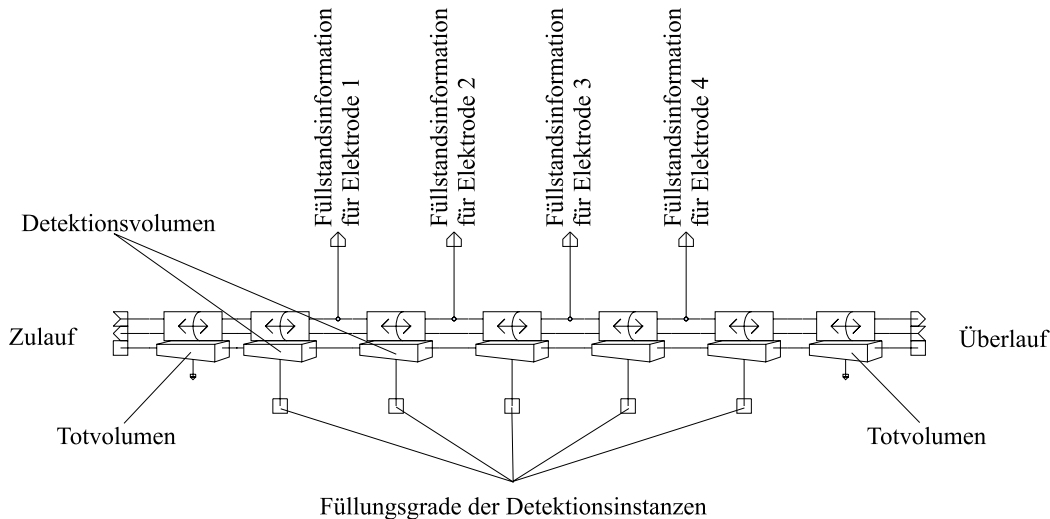


Abbildung 6.13: Innenleben des Moduls für das Fluidmanagement.

Ist z. B. das erste Detektionsvolumen komplett vollgelaufen, so ändert sich der Benetzungszustand seines Sendeastes von „trocken“ nach „nass“ und diese Information wird über eine Leitung nicht nur an den Empfangsast des zweiten Detektionsvolumens, sondern gleichzeitig auch an einen Verbindungspunkt nach außen weitergeleitet. An diesem Verbindungspunkt koppelt nun das Modell der Elektrodenstrecke an.

In Abbildung 6.14 sind die simulierten Schaltpunkte der Elektrodenstrecken über der Zeit aufgetragen, wie sie der Funktionsblock für das Fluidmanagement an seinen digitalen Ausgängen bereitstellt. Die Schaltpunkte wurden gewonnen, indem ein keilförmig parametrisiertes Fluidmodul mit einem konstanten Fluss von  $1 \mu\text{l/s}$  befüllt wurde. Sämtliche Tot- und Detektionsvolumina werden durch Instanzen einer keilförmigen Leitung repräsentiert. Bei der Parametrisierung und Verschaltung der einzelnen Instanzen muss beachtet werden, dass die geometrischen Abmessungen an den Verbindungspunkten identisch sind. So kann das keilförmige Pufferreservoir nahtlos aus Einzelinstanzen zusammengesetzt werden, ohne dass an den Modellgrenzen un stetige

kapillare Drucksprünge auftreten.

Um zeitliche Unterschiede bis zum Erreichen der Schaltpunkte in der Simulation deutlich zu machen, wurde dabei angenommen, dass in dem keilförmigen Pufferreservoir ein unkompensierter Sensor eingebaut ist. Da somit immer mehr Volumen zwischen den einzelnen Elektrodenpositionen gespeichert wird, nimmt wie aus der Abbildung ersichtlich die Zeit zwischen den einzelnen Schaltpunkten kontinuierlich zu. Das im Pufferreservoir gespeicherte Volumen wurde simulationstechnisch gemessen, indem ein Integrator in die Zuleitung eingebaut wurde, der den Fluss in den Zuleitungen über der Zeit integrierte. Die so bei Erreichen der einzelnen Schaltpunkte gemessenen gespeicherten Volumina stimmten mit den theoretisch berechneten Volumina der zugrundeliegenden Geometrie exakt überein, so dass die digitalen Ausgänge des Fluidmanagementmoduls bestens geeignet sind, die Module der Elektrodenstrecken füllstandsgerecht anzusteuern.

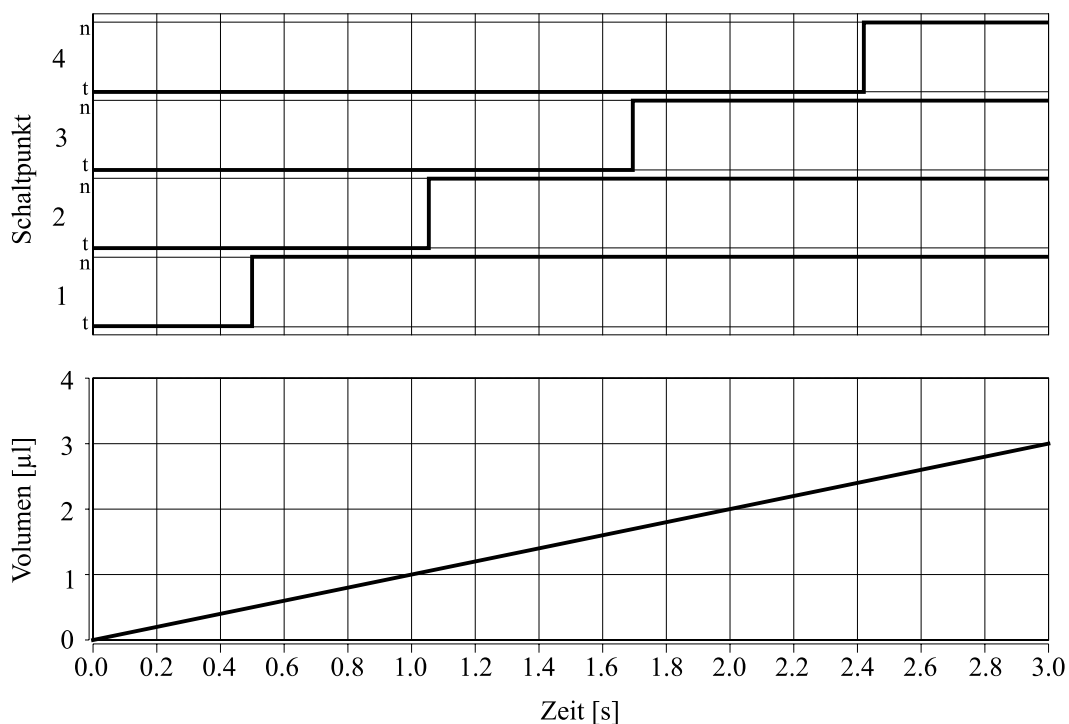


Abbildung 6.14: Simulierte Schaltpunkte der Elektrodenstrecken. Aufgetragen sind die Ausgänge des Funktionsblocks für das Fluidmanagement. „t“ steht für „trocken“ und „n“ für „nass“.

Um für das kapazitive Wirkprinzip auf Basis des Elektrolytkondensators die füllstandanaloge Information bereitzustellen, werden bei den Detektionsvolumina im Gegensatz zu den Totvolumina Steuerleitungen ausgekoppelt. Diese Steuerleitungen enthalten den volumenproportionale Füllungsgrad  $x$  der jeweiligen Einzelinstanz. Der Füllungsgrad  $x$  der Einzelinstanzen variiert dabei zwischen 0 und 100% und liegt an den entsprechenden Verbindungspunkten

an. Die angekoppelten Modelle mit ihren verschiedenen Implementationstiefen müssen daher die fünf Füllungsgrade der Einzelinstanzen zu einem Gesamtergebnis des kompletten Sensors verrechnen. Die Verrechnung der Einzelfüllungsgrade erfolgt spezifisch für die unterschiedlichen Implementationstiefen, wie weiter unten dargestellt ist.

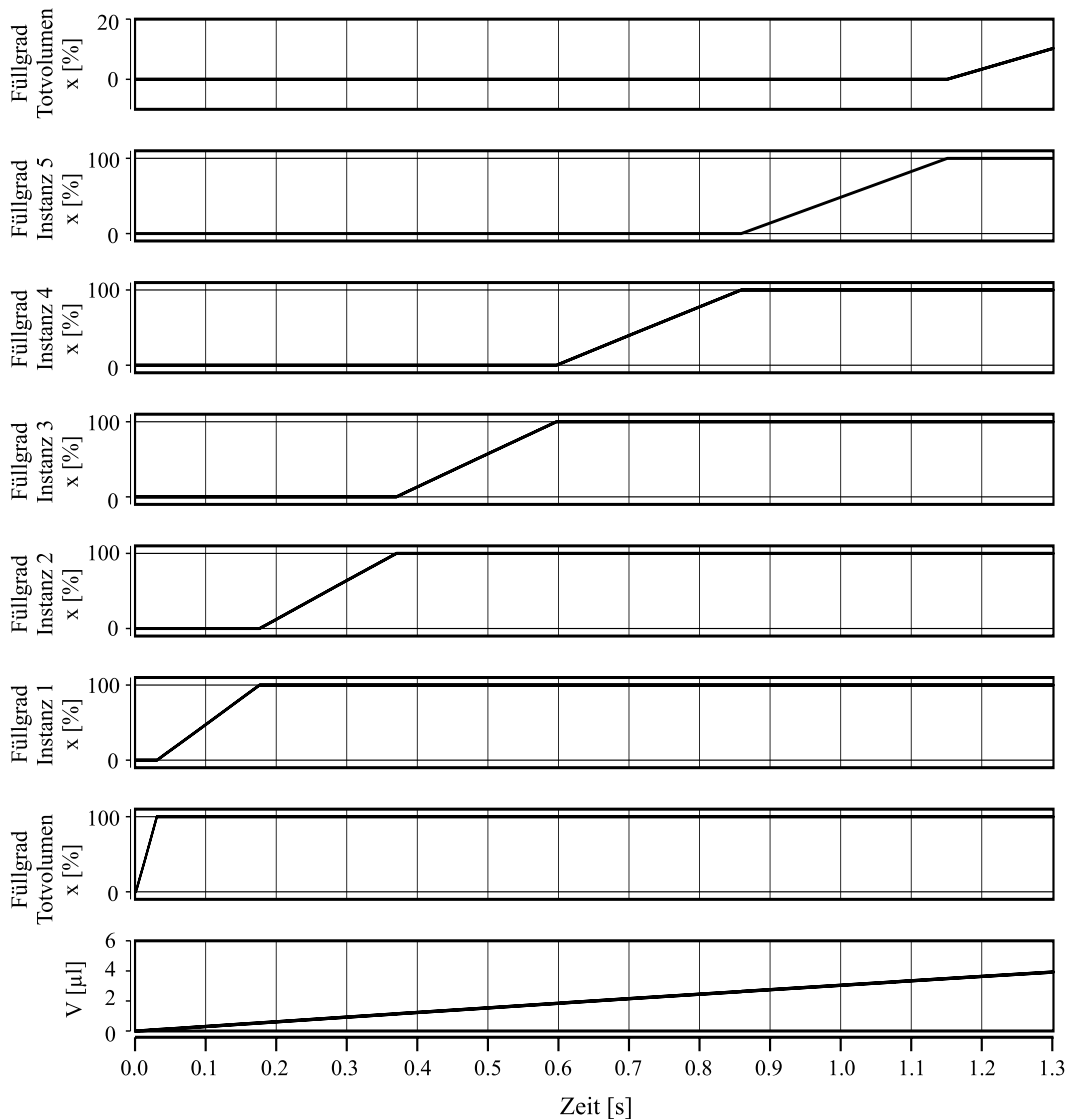


Abbildung 6.15: Befüllung des Fluidmoduls und Auskopplung der Füllungsgrade der einzelnen Instanzen.

In Abbildung 6.15 ist der Verlauf der Füllungsgrade sowohl der Einzelinstanzen der Totvolumina als auch der Einzelinstanzen der Detektionsvolumina bei einem konstanten Fluss von  $3 \mu\text{l/s}$  in das Pufferreservoir dargestellt. Es wurde dabei wiederum ein unkompensierter Sensor in einem keilförmigen Pufferreservoir angenommen, um Unterschiede in der Befüllung sichtbar zu machen.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die im Verlauf des Leitungssystem an-

einander gereihten Instanzen erst dann anfangen, sich zu befüllen, wenn sich die vorhergehende Instanz komplett befüllt hat. Die Befüllungsdauern der einzelnen Instanzen nehmen wieder mit steigender gespeicherten Flüssigkeitsmenge aufgrund des unkompensierten Sensors im keilförmigen Volumen zu, so dass die Steigungen der einzelnen Füllgradkurven von Instanz zu Instanz abnehmen. Die Füllgradkurven können abschnittsweise durch Geraden beschrieben werden. Dies ist für den komplett leeren und den komplett gefüllten Fall offensichtlich. Während der Befüllung entsteht die Gerade durch die Mittelung über die Geometrie des leicht keilförmigen Pufferreservoirs. Bei der Modellierung des keilförmigen Teilvolumens müsste der fluidische Widerstand  $R$  und die fluidische Induktivität  $L$  in Abhängigkeit der Position der Grenzfläche in der sich ändernden Geometrie berechnet werden. Da das keilförmige Volumen jedoch nur einen Öffnungswinkel von wenigen Grad hat und die Instanzen sehr kurz sind, ist die Variation in den Geometrieparametern gering. Auf eine positionsabhängige Berechnung wurde aus diesem Grund verzichtet und der fluidische Widerstand und die fluidische Induktivität wurden aus gemittelten Geometrieparametern berechnet. Der kapillare Druck wurde jedoch auf Basis der realen Keilgeometrie berechnet, so dass es nicht zu Drucksprüngen beim Übergang eines Meniskus von einer Instanz zur folgenden kommt. Der damit begangene Fehler ist für die in diesem speziellen Mikrodosiersystem vorliegenden Verhältnisse vernachlässigbar gering.

Die wiederum mit einem Integrator simulationstechnisch gemessenen gespeicherten Volumina stimmten mit den theoretisch berechneten Volumina der zugrundeliegenden Geometrie bei allen Füllungsgraden der einzelnen Instanzen zwischen 0% und 100% exakt überein, so dass die ausgekoppelten Füllungsgrade des Fluidmanagementmoduls geeignet sind, die Module des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis füllstandsgerecht anzusteuern.

### 6.5.3 Funktionsblock Leitwertsensor

Das Modell des Leitwertensors existiert in drei verschiedenen Abstraktionsstufen. In der höchsten Abstraktionsstufe wird direkt das digitale Signal aus dem Fluidmanagementmodul verwendet. Die Elektrodenstrecke wird auf dieser Stufe als rein logische Entscheidungsinstanz, also losgelöst von jeder Art der Signalwandlung, betrachtet. Diese hohe Abstraktionsstufe des Leitwertensors eignet sich besonders gut, um das Regelverhalten des Mikrodosiersystems zu untersuchen, da die Signale schon digital vorliegen. Für eine Optimierung der Regelstrecke macht es simulationstechnisch keinen Sinn, das bereits digitale und ortsdiskrete Signal des Fluidmanagementmoduls durch Nachbildung der physikalischen Verhältnisse in ein elektronisches, analoges Signal zu wandeln, nur um dieses Signal im nächsten Moment wieder zu digitalisieren und der simulierten Steuerung zur Weiterverarbeitung anzubieten. Die beiden nächst niedrigeren Abstraktionsstufen sind in Abbildung 6.16 dargestellt.

Im Teilbild a.) wird die Elektrodenstrecke vereinfachend durch einen schaltbaren, ohmschen Widerstand mit je einem Widerstandswert für den trockenen

und benetzten Zustand dargestellt, ohne auf die genauen physikalischen Verhältnisse einzugehen. Diese Abstraktionsstufe bietet sich an, um Elektronikkonzepte für die Auswerteschaltung zu testen. Im Teilbild b.) wird jedoch die Elektrochemie über der Elektrodenstrecke mit weiteren Einzelmodellen berücksichtigt. Diese elektrochemische Elektrodenstrecke ist der Übersichtlichkeit halber wiederum hierarchisch modelliert und in Abbildung 6.17 dargestellt.

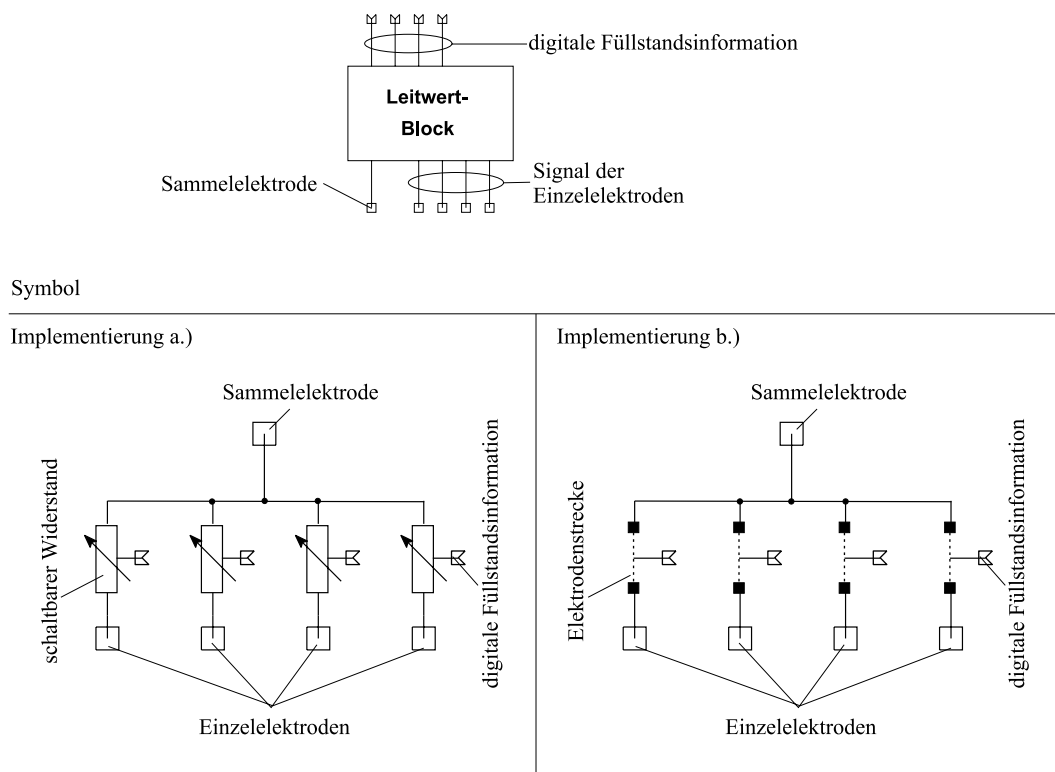


Abbildung 6.16: Verschiedene Abstraktionsstufen des Leitwertensors: a.) regelbarer, ohmscher Widerstand, b.) elektrochemische Elektrodenstrecke.

Grundlage für dieses Elektrodenmodell sind die in Kapitel 2 durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Bei der Implementierung wurden die aus den Ortskurven bestimmten Bauteile mit ihren spezifischen Werten und Frequenzabhängigkeiten simulationsgerecht nachgebildet. Das elektrochemische Elektrodenmodell setzt sich daher aus den frequenzunabhängigen Bauteilen der Helmholtzkapazität, des Durchtrittswiderstandes und des Elektrolytwiderstandes sowie aus der frequenzabhängigen Warburgimpedanz zusammen.

Die Einzelmodelle schalten — ähnlich wie bei der vorherigen Abstraktionsstufe der schaltbaren, ohmschen Widerstände — aufgrund der anliegenden Benetzungsinformation wieder zwischen zwei unterschiedlichen Parametersätzen um. Der Parametersatz für die benetzte Elektrodenstrecke wurde dabei aus dem gefitteten Real- und Imaginärteil der Elektrodenimpedanz gewonnen, wie im

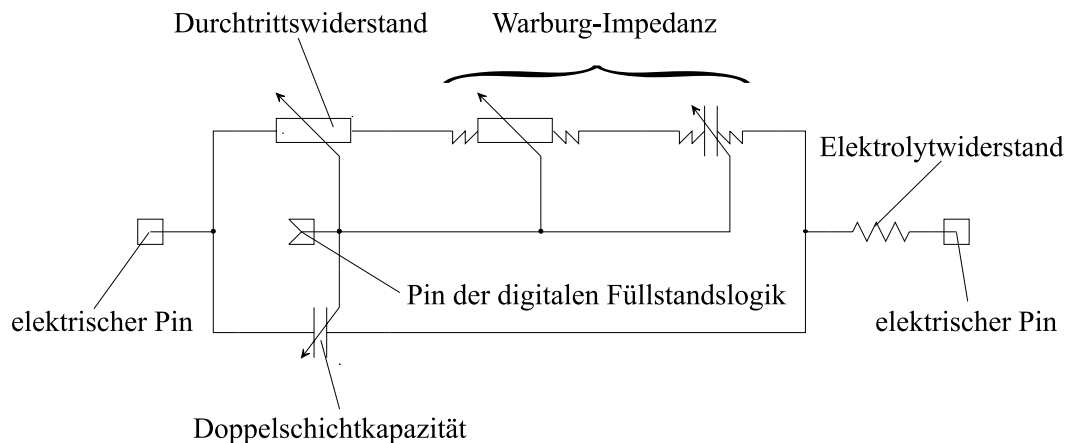


Abbildung 6.17: Subnetz der simulierten Elektrodenstrecke.

Abschnitt 2.1.1 über die Impedanzspektroskopie beschrieben ist. Im Fall des unbenetzten Sensors ist nur die in Abbildung 2.2 dargestellte parasitäre Streukapazität elektrisch wirksam.

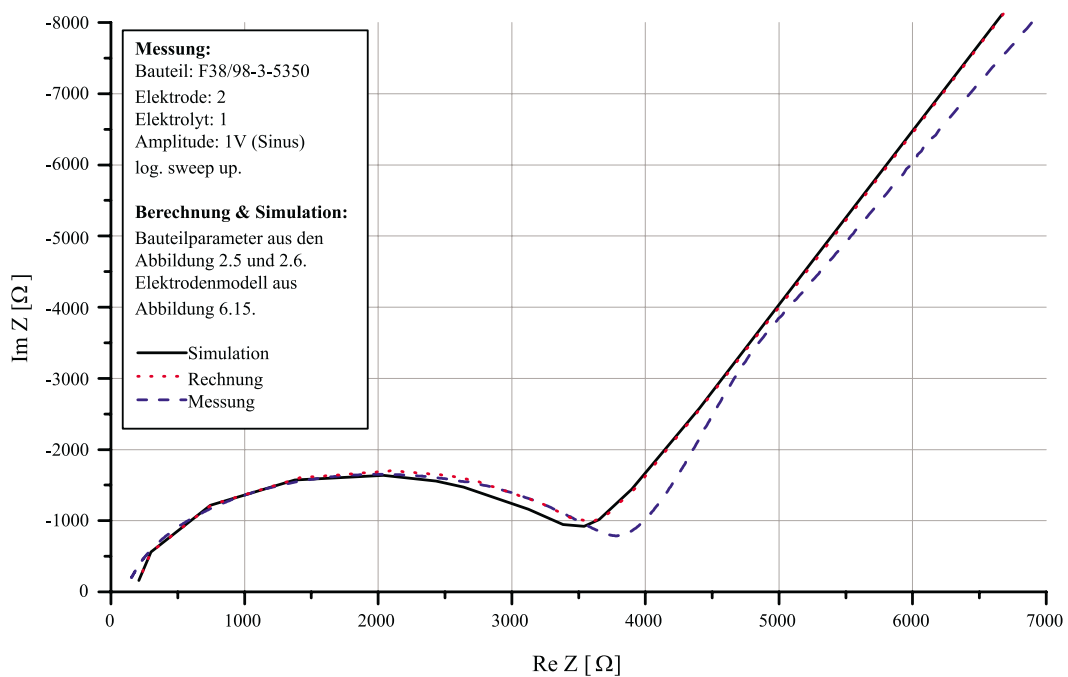


Abbildung 6.18: Simulierte, berechnete und gemessene Kennlinie einer Elektrodenstrecke.

Diese unbenetzte Situation wird im Simulator dadurch dargestellt, dass die Doppelschichtkapazität in Abbildung 6.17 den Wert der parasitären Streukapazität von wenigen pF und der Elektrolytwiderstand den Widerstandswert der Zuleitungen annimmt, während der Durchtrittswiderstand gegen Unend-

lich geht. Dadurch wird der Zweig mit der Warburgimpedanz elektrisch ausgeblendet und die Werte für die Kapazität und den Widerstand der Warburgimpedanz können somit beliebige Werte annehmen.

Das simulierte Nyquist-Diagramm wurde gewonnen, indem für einen Satz von ausgewählten Frequenzen Systemsimulationen durchgeführt worden sind. Die Einzelsimulationen lieferten Betrag und Phase des jeweils fließenden Stroms und der jeweils anliegenden Spannung, woraus der komplexe Widerstand berechnet werden konnte. Diese komplexen Widerstände wurden anschließend direkt in das Nyquist-Diagramm mit den Messergebnissen und der berechneten Kurve eingetragen.

Wie aus Abbildung 6.18 ersichtlich, stehen die simulierten, berechneten und gemessenen Kennlinien in guter Übereinstimmung, so dass sich mit der tieferen Implementation der physikalischen Zusammenhänge diese Abstraktionsstufe besonders gut eignet, die elektronischen Auswerteschaltungen für die Leitwertensoren auf dem Simulator zu entwerfen und zu optimieren.

#### 6.5.4 Funktionsblock Elektrolytkondensator

Das Modell des Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis existiert in zwei verschiedenen Abstraktionsstufen, die in Abbildung 6.19 dargestellt sind. Im Teilbild a.) befindet sich eine sehr hohe Abstraktion der Sensorfunktion, in der die volumenanalogen Füllungsgrade der Einzelinstanzen aus dem Fluidmanagementmodul in einen Gesamtfüllungsgrad verrechnet werden. Dies geschieht, indem die einzelnen Füllungsgrade  $x_i$  über die Abtastglieder abgetastet, mit je einem Faktor  $a_i$  gewichtet und anschließend aufaddiert werden. Der Faktor  $a_i$  berechnet sich aus dem Verhältnis des maximalen Volumens der  $i$ .ten Einzelinstanz  $V_{max,i}$  zum Gesamtvolumen aller Detektionsinstanzen im Fluidmanagementmodul.

$$a_i = \frac{V_{max,i}}{\sum_{k=1}^5 V_{max,k}} \quad (6.11)$$

Mit den so gewichteten Füllungsgraden variiert der Gesamtfüllungsgrad zwischen 0 und 100% und kann der Regelung direkt als Eingangsgröße dienen. Ähnlich wie die oberste Abstraktionsstufe des Leitwertensors eignet sich diese Darstellung wieder besonders gut zum Auslegen der Regelung des Mikrodosiersystems (sampled data system).

In Abbildung 6.20 ist die simulierte Kennlinie des Gesamtbefüllungsgrades der Implementationsstufe a.) dargestellt. Die Instanzen wurden dabei so parametrisiert, dass ein auf die keilförmige Geometrie des Pufferreservoirs kompensierter Sensor im Pufferreservoir eingebaut ist. Da das Pufferreservoir wieder mit einem konstanten Fluss von einigen  $\mu\text{l/s}$  befüllt wurde, weisen die Kurven der Füllungsgrade gleiche Steigungen auf. Diese Einzelfüllungsgrade wurden zehnmal pro Sekunde abgetastet, wobei die Abtastung sowohl bei der steigenden als auch bei der fallenden Flanke des Taktes erfolgte. Diese für den



vorliegenden Fluss absichtlich gering gewählte Abtastrate führt zu dem im Gesamtbefüllungsgrad ersichtlichen Quantisierungsrauschen. Die Größe des Rauschens ist im spezifischen Dosiersystem viel geringer, da die Befüllung und Entleerung langsamer als in der Simulation angenommen erfolgt. Bei größeren Flüssen sollte hingegen eine höhere Abtastrate gewählt werden. Wie aus der Abbildung ersichtlich, variiert der Gesamtbefüllungsgrad linear zur gespeicherten Flüssigkeitsmenge zwischen 0 und 100%, so dass die Füllungsgrade der Einzelinstanzen durch die Implementierung a.) des Funktionsblocks erfolgreich zu einem füllstandsanalogen Gesamtbefüllungsgrad verrechnet werden.

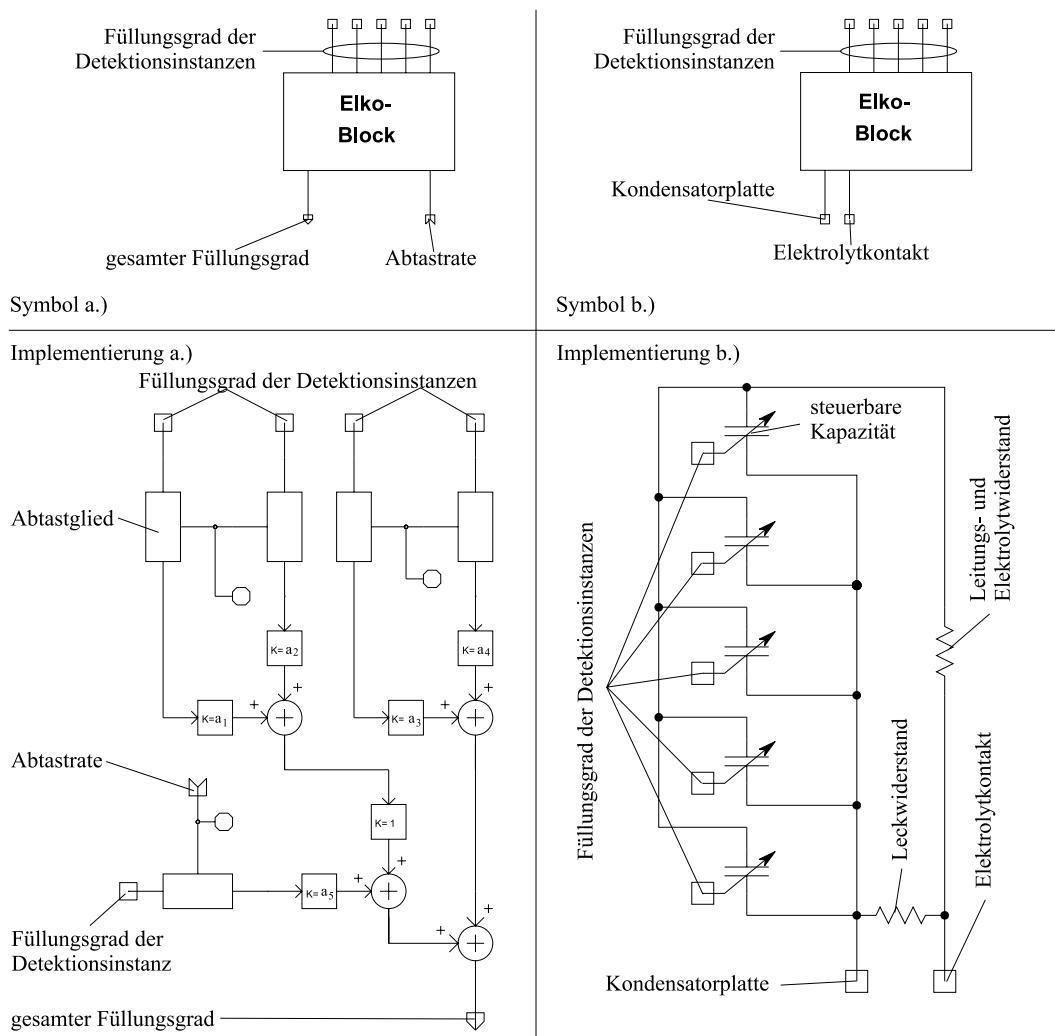


Abbildung 6.19: Implementation des Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis.

In der elektronischen Abstraktionsstufe wird der Sensor auf Elektrolytkondensatorbasis als eine Parallelschaltung von fünf steuerbaren Kapazitäten aufgebaut. Die Kapazitätswerte der benetzten, kapazitiven Einzelinstanzen  $C_{nass,i}$  entsprechen den durch die Diskretisierung des Volumens entstandenen Bruchteilen der Gesamtkapazität  $C_{nass,ges}$  und berechnen sich für den volumenkom-

pensierten Sensor aus den Volumen der Einzelinstanzen des Fluidmanagementmoduls nach:

$$C_{nass,i} = C_{nass,ges} \frac{V_{max,i}}{\sum_{k=1}^5 V_{max,k}} \quad (6.12)$$

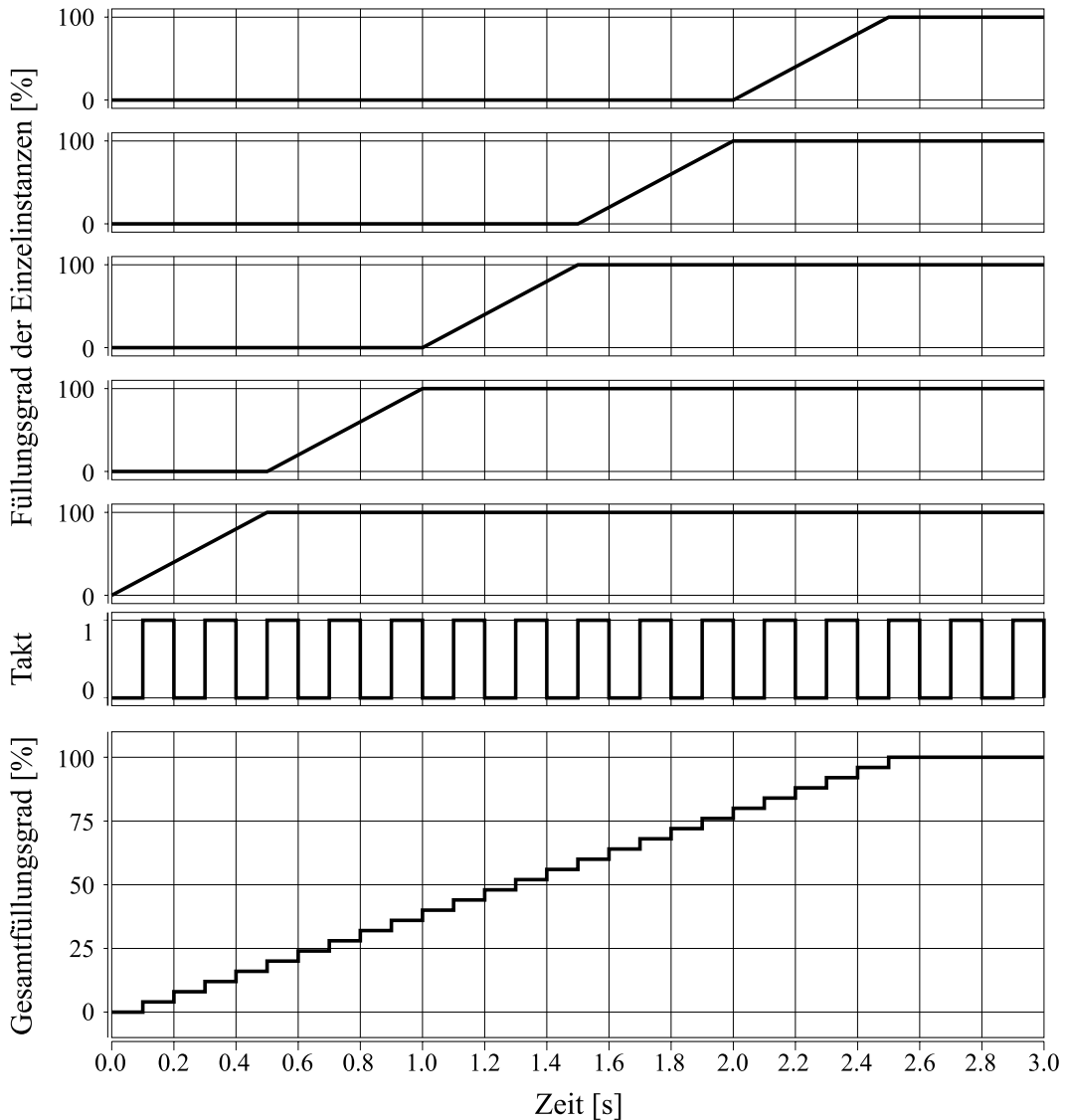


Abbildung 6.20: Simulierte Kennlinie der Implementationsstufe a.) des ortsanalogen Sensorprinzips.

Die Trockenkapazitäten der Einzelinstanzen  $C_{trocken,i}$  können entweder aus dem jeweiligen Layout des Sensors berechnet werden oder der gemessene Wert der Trockenkapazität kann gleichmäßig über alle Instanzen verteilt werden. Die füllstandsabhängige Kapazität der einzelnen kapazitiven Instanz  $C_i(x)$  berechnet sich mit dem Füllungsgrad  $x$  nach

$$C_i(x) = C_{trocken,i} + (C_{nass,i} - C_{trocken,i})x \quad (6.13)$$

und die füllstandsabhängige Gesamtkapazität  $C(x)$  des Sensors auf Elektroltkondensatorbasis nach:

$$C(x) = \sum_{k=1}^5 C_i(x) \quad (6.14)$$

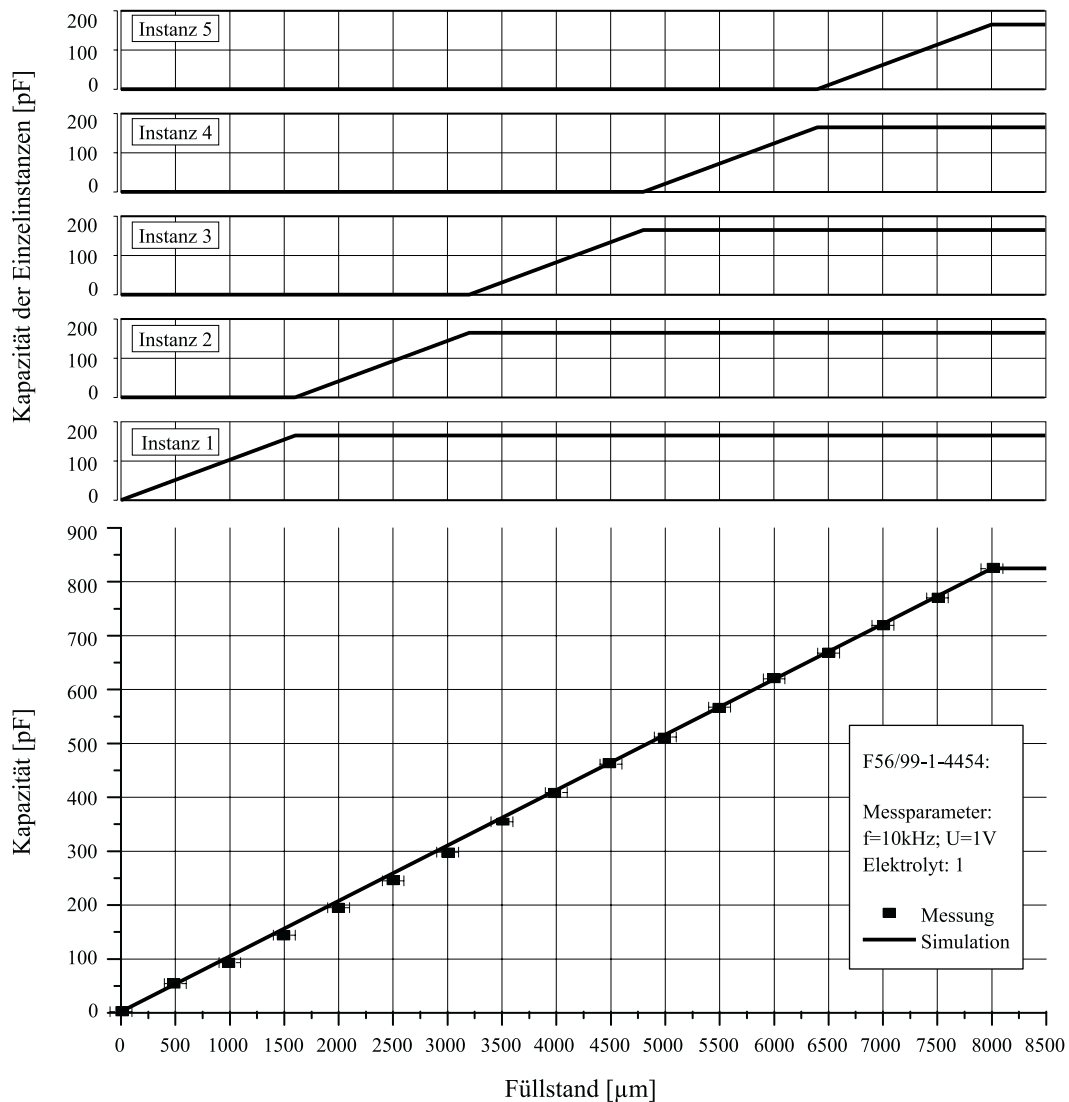


Abbildung 6.21: Simulierte Kennlinie der Implementationsstufe b.) und gemessene Kennlinie des kapazitiven Sensorprinzips auf Elektroltkondensatorbasis.

Darüber hinaus werden im Modell durch die beiden zusätzlichen Widerstände der Leitungs- und der Leckwiderstand des Sensors berücksichtigt. Dieses elek-

tronische Modell eignet sich wiederum besonders gut zum Auslegen und Optimieren der Auswerteelektronik für dieses Sensorkonzept auf dem Simulator.

In Abbildung 6.21 sind die simulierte Gesamtkapazität der Implementationsstufe b.), die Kapazitäten der Einzelinstanzen und die gemessenen Kapazitäten des kapazitiven Sensorprinzips auf Elektrolytkondensatorbasis aufgetragen. Dafür wurde simulationstechnisch der unkompenzierte, vermessene Sensor instantiiert und analog zur Messung in ein quaderförmiges Pufferreservoir eingebaut, das wiederum mit einem konstanten Fluss befüllt wurde. Der Füllstand im Pufferreservoir wurde aus der Geometrie des Puffervolumens und aus dem im Pufferreservoir gespeicherten Volumen berechnet.

Die Kapazitäten der Einzelinstanzen variierten bei der Simulation nach Gleichung 6.13 mit  $C_{trocken,i} = 0.4\text{pF}$  im trockenen Zustand und  $C_{nass,i} = 165\text{pF}$  im vollständig benetzten Zustand. Diese Eckwerte wurden nach Gleichung 6.12 aus den gemessenen Eckwerten für die Trocken- und Nasskapazität des Sensors berechnet. Wie ersichtlich befindet sich die simulierte Kennlinie in sehr guter Übereinstimmung mit den Messpunkten. Der maximale relative Fehler zwischen Simulation und Messung tritt bei einem Füllstand von  $1000\mu\text{m}$  auf und beträgt 11.4%. Die relativen Fehler werden mit zunehmendem Füllstand schnell kleiner und sind für Füllstände größer als  $3000\mu\text{m}$  kleiner als 5% und für Füllstände größer als  $4500\mu\text{m}$  bereits kleiner als 1%. Die größeren Fehler bei den kleinen Füllständen beruhen auf Ungenauigkeiten bei der Messung, die bereits in Abschnitt 4.2 geschildert wurden, so dass die gemessene Kurve im Rahmen der Messgenauigkeit mit der simulierten exakt übereinstimmt.

Die Kopplung und Skalierung der Kapazitäten des Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis erfolgt proportional zum keilförmigen Volumen. Die Kapazitätsänderung der Sensoren ist aber genaugenommen proportional zur Fläche. Die beschriebene Aufteilung der Gesamtkapazität ist daher nur für volumenkompensierten Sensoren exakt. Für die Aufteilung nicht volumenkompensierter Sensoren müssen die in den jeweiligen Volumenelementen des Pufferreservoirs maximal benetzten Flächen  $A_{max,i}$  berücksichtigt werden.

$$a_i = \frac{A_{max,i}}{\sum_{k=1}^5 A_{max,k}} \quad (6.15)$$

$$C_{nass,i} = C_{nass,ges} \frac{A_{max,i}}{\sum_{k=1}^5 A_{max,k}} \quad (6.16)$$

## 6.6 Grenzen des Modells

Die in den Modellen implementierten Gleichungen setzen voraus, dass sowohl das fluidische Medium als auch die Leitungen inkompressibel sind. Dies ist aufgrund der in mikrofluidischen Systemen herrschenden geringen Drücke in

der Regel keine Beschränkung. Darüber hinaus sind die Gleichungen auf laminare Strömungen in den Rohrleitungssystemen ausgelegt, wie sie jedoch in der Regel in mikrofluidischen Systemen vorliegen.

Durch ein mehrmaliges Befüllen kommt es — insbesondere bei der Verwendung von Leitungen aus Kunststoff — durch die Wechselwirkung von Fluid und Wandung zu Änderungen in der effektiven Oberflächenspannung. Dies ist in den Modellen nicht berücksichtigt. Die Modelle liefern jedoch sehr gute Vorhersagen, wenn sich stationären Verhältnisse in den effektiven Oberflächenspannungen eingestellt haben. In den Modellen ist die zum Benetzen verwendete Oberflächenspannung betragsgleich mit der Oberflächenspannung zum Entnetzen. Abgesehen von der Reibung können somit Flüssigkeitseinschlüsse, wie z. B. Luftblasen, widerstandslos in den Leitungssystemen verschoben werden. Dies widerspricht der Erfahrung.

Bis auf das T-Stück sind alle Modelle nur in der Lage, einen Meniskus innerhalb der Modellgrenzen zu verwalten. Nichtsdestotrotz können mit den vorhandenen Modellen Flüssigkeitsblasen simuliert werden, falls so viele Instanzen verwendet werden, dass zu jedem Zeitpunkt gewährleistet ist, dass sich immer nur ein einzelner Meniskus innerhalb einer jeden Instanz befindet. Gasförmige Blasen sind jedoch kompressibel und können aus diesem Grund nicht simuliert werden.

Die in Kapitel 2 entwickelten Ersatzschaltbilder der Elektrodenstrecke gelten nur für eine einfache Redoxreaktion. Da diese Ersatzschaltbilder den Modellen zu Grunde liegen, gelten auch die Modelle nur für eine einfache Redoxreaktion. Die Parameter der in diesen Ersatzschaltbildern vorkommenden Bauelemente wurden mit einem Impedanzspektrometer ermittelt. Die von diesem Gerät zur Verfügung gestellten Signale lagen zwischen einem kHz und 40MHz. Die Signalformen waren sinusförmig und die Amplituden lagen zwischen 0.1V und maximal einem Volt. Da die Parameter nur unter diesen Randbedingungen gemessen werden konnten, ist auch die Simulation auf den Einsatz solcher Signale beschränkt. Rechteckige oder dreieckige Signale können in der Simulation nur bei Verwendung eines entsprechenden Parametersatzes an das Elektrodenmodell angelegt werden.

Um den Implementierungsaufwand in Grenzen zu halten, und um die Effizienz der Simulation zu erhöhen, wurde in den frequenzabhängigen Bauelementen der Warburgimpedanz auf eine automatische Detektion der Frequenz aus dem anliegenden Signal verzichtet. Die anliegende Frequenz muss diesen Modulen als Parameter übergeben werden. Eine automatische Detektion wäre durch eine Transformation des Eingangssignals aus dem Ortsraum in den Impulsraum denkbar. Die anliegende Frequenz könnte dann anschließend durch Bestimmung der größten Amplitude näherungsweise ermittelt werden.

Aufgrund der digitalen Logik im Benetzungsweig des Fluidmanagementmoduls erfolgt das Umschalten zwischen dem benetzten und dem unbenetzten Zustand der Leitwertensoren schlagartig. Damit sich in den Elektrodenmodellen diese schlagartige Änderung des Eingangssignals nicht in einer un stetigen Änderung der Parameter und somit in einem un stetigen Ausgangssignal

äußert, werden die entsprechenden Parameter mit einer linearen Rampe zwischen den jeweiligen Werten hoch- bzw. heruntergefahren. Die Übergangszeiten von „trocken“ nach „nass“ und umgekehrt und damit die Steigung der Rampe sind zwar in den Modellen einstellbar, die Zeiten an sich sind aber aus den Messungen nur sehr schwer oder überhaupt nicht zugänglich. Dies führt jedoch zu keinen Schwierigkeiten, da die Ausbreitung des Fluids und die Ausbildung des Sensorsignals auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen stattfindet. Da die Ausbildung des Signals sehr schnell, die Ausbreitung des Fluids jedoch sehr langsam erfolgt, kann die Übergangszeit frei gewählt werden, solange sie im fluidischen Maßstab sehr kurz und im elektronischen oder elektrochemischen Maßstab ausreichend lang ist. Das Regelverhalten des Mikrodosiersystems wird bei einer solchen Wahl von den Übergangszeiten nicht mehr beeinflusst.

# Kapitel 7

## Ausblick

Im Laufe der Entwicklung des Füllstandssensors für ein kapillares Mikrodosiersystem sind die kleinsten Dimensionen der Sensorstrukturen durch den Wegfall des interdigitalen Sensorkonzeptes in Bereiche gekommen, die mit konventionellen Techniken, wie z. B. der Leiterplatten- oder der Dickschichttechnik, gerade noch erreicht werden. Um Kosten zu sparen kann daher in der weiteren Entwicklung des Sensors versucht werden, den Sensor nicht mehr unter Verwendung der Planartechnologien zu fertigen. Ein weiterer möglicher Weg wäre die direkte Integration des Sensors in das Pufferreservoir, indem das Pufferreservoir als dreidimensionales moulded interconnection device (MID) aufgebaut wird. Die größte Herausforderung bei dieser möglichen Umsetzung des Sensorkonzeptes dürfte bei der Entwicklung einer dünnen und langzeitstabilen Passivierung liegen, wie sie von den Planartechnologien zur Verfügung gestellt wird.

Aber auch bei den mit Hilfe der Planartechnologien gefertigten Sensoren finden sich Optimierungsansätze. Die Sensitivität des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis ist stark von der Dicke der Passivierung abhängig. Durch eine Optimierung der Homogenität des gesputterten Siliziumoxids kann die Exemplarstreuung der Sensoren wirkungsvoll vermindert werden. Sollte diese Homogenisierung der Schichtdicke nicht gelingen, könnte der Exemplarstreuung elektronisch abgeholfen werden, indem während einer Initialisierungssequenz beim ersten Einsatz des Dosiersystems das Pufferreservoir komplett gefüllt wird, und der sich einstellende Messwert des kapazitiven Sensors in einem EEPROM abgelegt wird.

Aufgrund der sehr hohen Sensitivität des kapazitiven Sensors auf Elektrolytkondensatorbasis bietet sich dieses Sensorprinzip an, um extrem kleine Volumina und extrem kleine Flüsse zu messen. Mit einem optimierten Pufferreservoir können Volumina im Subnanoliterbereich aufgelöst werden. Der Fluss kann zwar vom Sensor nicht direkt gemessen werden, er berechnet sich aber aus der Änderungsrate des im Pufferreservoir gespeicherten Volumens. Die Auflösung des Flusssignals kann in weiten Grenzen gesteigert werden, wenn das Füllstandssignal über entsprechend lange Zeiträume hinweg beobachtet wird. Flüsse im Subnanoliter/Minute-Bereich wären damit direkt messbar.

Solche Sensoren könnten z. B. in der Dichtigkeitsbestimmung von Mikroventilen oder zur exakten Bestimmung der Volumina beim Pipettieren kleinster Flüssigkeitsmengen eingesetzt werden.

Der Flächenverbrauch durch die einzeln angesteuerten Elektroden ist insbesondere bei hochauflösenden Elektrodenanordnungen sehr groß. Durch die Anordnung der Zuleitungen zu den Einzelelektroden in einer zweiten Metallisierungsebene unterhalb des flächenhaften, kapazitiven Sensors kann die für den kapazitiven Sensor zur Verfügung stehende Fläche optimiert werden. Dabei macht es Sinn, über eine Integration eines Multiplexers auf dem Chip nachzudenken, um die Anzahl der Bondpads zu verringern. Bei einem Mehrlagenaufbau muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Oberfläche des Chips planar bleibt, da ansonsten Flüssigkeitsinseln in den kapillaren Strukturen auf der Chipoberfläche zurückbleiben könnten.

Um die in Kapitel 6 aufgeführten Beschränkungen des Sensormodells aufzuheben, sollten zukünftige Modelle in der Lage sein, die Benetzungshistorie der Wandung aufzuzeichnen. Dazu muss sich jede Instanz — zumindest an diskreten Punkten der Wand — merken, wie lange diese Wand im Kontakt mit dem fluidischen Medium gewesen ist. Die Oberflächenspannungen dürften zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht mehr als Konstanten behandelt, sondern müssten als Funktion der Benetzungszeit und der Position des Meniskus berechnet werden. Zusätzlich könnten durch eine Oberflächenspannung, die von der Flussrichtung der Flüssigkeit im Kanal abhängig ist, die beim Be- und Entnetzen auftretenden Hystereseffekte simuliert werden.

Darüber hinaus könnte die Simulation von flüssigkeitsgefüllten Blasen komfortabler gemacht werden, wenn die Modelle in der Lage wären, zu einem Zeitpunkt mehr als einen Meniskus innerhalb ihrer Modellgrenzen zu verwalten. Zu diesem Zeitpunkt wäre es angebracht, die Systemgleichungen so zu modifizieren, dass sich wenigstens ein kompressibles Medium im Leitungssystem ausbreiten könnte.

Mit den so erweiterten, kapillaren Modellen wären dann gasblasengefüllte Kanalsysteme simulierbar.



# **Anhang**



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Roßberg  
Mikrodosierung für portable Flüssigkeitsabgabesysteme,  
Verlag Shaker, Aachen (1995)
- [2] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel  
Sensors, A Comprehensive Survey, Volume 2  
VCH, Weinheim (1991)
- [3] E. Riedel  
Allgemeine und Anorganische Chemie,  
4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1988)
- [4] C. H. Hamann, W. Vielstich  
Elektrochemie,  
3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [5] A. Leverenz  
Zyklische Voltametrie und Spektroelektrochemie an Porphyrinato-Kobald-Verbindungen sowie digitale Simulation von Adsorptionsphänomenen, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen (1990)
- [6] W. Schmickler  
Grundlagen der Elektrochemie,  
Vieweg Verlag, Wiesbaden (1996)
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner  
Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,  
John Wiley, New York (1980)
- [8] D. D. MacDonald  
Transient Techniques in Electrochemistry,  
Plenum Press, New York (1977)
- [9] C. H. Bamford, R. G. Compton  
Electrode Kinetics: Principles and Methodology,  
Elsevier, Amsterdam (1986)
- [10] J. Koryta, J. Dvořák, V. Boháčková  
Lehrbuch der Elektrochemie,  
Springer Verlag, Wien (1975)

- 
- [11] J. Crank  
The Mathematics of Diffusion,  
Clarendon Press, Oxford (1975)
- [12] G. Barton  
Elements of Green's Functions and Propagation,  
Clarendon Press, Oxford (1989)
- [13] F. G. Carlo  
Thin-Film Microelectrode Arrays: Materials & Design,  
Dissertation, Universität Neuchâtel, Neuchâtel (1996)
- [14] K. V. Kordesch, A. Marko  
J. Electrochem. Soc. 107 (1960), 480
- [15] U. Tietze, C. Schenk  
Halbleiterschaltungstechnik,  
10. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [16] S. R. Norsworthy, R. Schreier, G. C. Temes  
Delta-Sigma Data Converters,  
IEEE Press, New York (1997)
- [17] J. Lin, S. Möller, E. Obermeier  
Two-dimensional and three-dimensional interdigital capacitors as basic  
elements for chemical sensors, Sensor and Actuators B, 5 (1991) 223 –  
226
- [18] H.-E. Endres, S. Drost  
Optimization of the Geometry of Gas-sensitive Interdigital Capacitors,  
Sensor and Actuators B, 4 (1991) 95 – 98
- [19] L. Chandran, H. Baltes, J. Korvink  
Three-dimensional Modelling of Capacitive Humidity Sensors,  
Sensor and Actuators A, 25 – 27 (1991) 243 – 247
- [20] T. Boltshauser  
CMOS Humidity Sensors,  
Dissertation, ETH Zürich, Zürich (1993)
- [21] P. P. L. Regtien  
Silicon Dew-Point Sensors for Accurate Humidity Measurement Systems,  
Dissertation, TH Delft, Delft (1981)
- [22] W. Menz, J. Mohr  
Mikrosystemtechnik für Ingenieure,  
Zweite Auflage, VCH, Weinheim (1997)
- [23] S. M. Sze  
VLSI-Technology,  
2. Auflage, Mc Graw-Hill, New York (1988)

- 
- [24] Tauber, Wolf  
Silicon Processing for the VLSI-Era, Volume 1 - Process Technology,  
Lattice Press, Sunset Beach (1986)
- [25] G. F. Eriksen, R. de Reus, C. Christensen  
Packaging-Friendly Flat-Surface Pressure Sensor for Harsh Environments,  
Proceedings of Transducers 99, Sendai (1999), 366 – 369
- [26] H.-E. Endres  
Kapazitive Gassensoren mit sensitiven Schichten aus Heteropolysiloxan,  
Dissertation, Universität der Bundeswehr, München (1989)
- [27] R. Y. Scapple  
A Trimmable Planar Capacitor for Hybrid Applications,  
24<sup>th</sup> Electronic Components Conference, New York (1974), 203 – 207
- [28] L. Binotti, G. F. Piacentini  
Analysis of Interdigitated Thin Film Capacitors,  
Thin Solid Films 12 (1972), 325 - 333
- [29] G. D. Alley  
Interdigital Capacitors and Their Application to Lumped-Element Micro-  
wave Integrated Circuits, IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques  
MTT-18 (1987), 1028 – 1033
- [30] T. Sakurai, K. Tamaru  
Simple Formulas for Two- and Three-Dimensional Capacitances,  
IEEE Trans. El. Dev. ED-30 (1983), 183 – 185
- [31] W. Koppenfels, F. Stallmann  
Praxis der konformen Abbildung,  
Springer Verlag, Berlin (1959)
- [32] R. Sauer, I. Szabó  
Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs,  
Band 2, Springer Verlag, Berlin (1967)
- [33] G.Lorenz, R. Neul, S. Dickmann  
Modeling of Electrostatic MEMS Components,  
Proceedings of MSM 99, San Juan (1999)
- [34] J. B. Compton, W. W. Harp  
Capacitive Design Considerations for Film-Type and Integrated Circuits,  
IEEE Trans. El. Dev. ED-11 (1964), 447 – 455
- [35] V. F. Hanna  
Finite Boundary Corrections to Coplanar Stripline Analysis,  
Electronics Letters, 16 (1980), 604 – 606

- 
- [36] H. Benzel  
Bau linearisierter kapazitiver Drucksensoren mit Auswerteschaltungen in Schalter-Kondensator-Technik,  
Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart (1994)
- [37] J. R. Jordan, K. W. Peter, D. Renshaw, D. W. Kent  
A capacitance ratio to frequency ratio converter using switched capacitor techniques, *Sensors and Actuators A*, 29 (1991), 133 – 139
- [38] C. Hierold, B. Clasbrummel et. al.  
Implantable Low Power Integrated Pressure Sensor System for Minimal Invasive Telemetric Patient Monitoring,  
Proceedings of MEMS 98, Heidelberg (1998), 568 – 573
- [39] J. T. Kung, H.-S: Lee, R. T. Howe  
A Digital Readout Technique for Capacitive Sensor Applications,  
IEEE Journal of Solid-State Circuits, Vol. 23, Nr. 4 (1988), 972 – 977
- [40] F. R. Riedijk, G. Rademaker, J. Huijsing  
A dual-bit low-offset sigma delta analog-to-digital converter for integrated smart sensors, *Sensors and Actuators A*, 36 (1993), 157 – 164
- [41] F. R. Riedijk, J. Huijsing  
A smart balanced thermal pyranometer using a sigma-delta A-to-D converter for direct communication with microcontrollers,  
*Sensors and Actuators A*, 37 – 38 (1993), 16 – 25
- [42] F. R. Riedijk, J. Huijsing  
An integrated absolute temperature sensor with sigma-delta A-D conversion, *Sensors and Actuators A*, 34 (1992), 249 – 256
- [43] J.-B. Mahieu, M. Sesterhenn  
Entwicklung von Auswerteschaltungen mit PC-Interface für Füllstandssensoren, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart (1998)
- [44] U. Horbach  
Entwurf und Realisierung hochauflösender Sigma-Delta A/D und D/A Umsetzer, Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg, Erlangen (1991)
- [45] R. Steele  
Delta Modulation Systems,  
Pentech Press, London (1975)
- [46] M. Byrne, D. McCartney  
Kleinste Signale – präzise gemessen,  
*Elektronik*, Nr. 4 (1992), 44 – 53
- [47] H. Gobrecht  
Bergmann - Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I: Mechanik, Akustik, Wärme, 9. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1974)

- 
- [48] H. Kuchling  
Taschenbuch der Physik,  
12. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt / Main (1989)
- [49] A. Heuberger  
Mikromechanik, Springer Verlag, Berlin (1991)
- [50] Phillips - Fluke  
Handbuch zum RCL-Meter PM6306  
Fluke Corporation (1996)
- [51] H. Gobrecht  
Bergmann - Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II: Elektrizität und Magnetismus, 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1987)
- [52] Mittelständisches Unternehmen  
Technische Anweisungen zur Prüfung und Qualitätssicherung von Dosiersystemen, unveröffentlicht
- [53] Avant! Corporation GmbH  
<http://www.avanticorp.com>
- [54] M. Sesterhenn, J. Mellmann et. al.  
Simulation of (Self-)Priming in Capillary Systems Using Lumped Models, Proceedings of MSM 99, San Juan (1999)
- [55] J. Mellmann, M. Sesterhenn et. al.  
Simulation of Microfluidic Systems — A New Approach Considering Capillarity —, Proceedings of Microfluidics 99, Nashville (1999)
- [56] M. Sesterhenn, J. Mellmann et. al.  
Mixed-Mode Simulation of Microfluidic Systems,  
Proceedings of Saber User Group Meeting, München (1999)
- [57] H. Theisen  
Die Berücksichtigung instationärer Rohrströmung bei der Simulation hydraulischer Anlagen, Dissertation, RWTH Aachen, Aachen (1983)
- [58] E. Truckenbrodt  
Fluidmechanik, Band 1, 4. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin (1996)
- [59] H. B. Horlacher, H. J. Lüdecke  
Strömungsberechnungen für Rohrsysteme,  
Expert Verlag, Ehningen (1992)
- [60] J. Mellmann  
Modellierung und Simulation mikrofluidischer Netzwerke,  
Diplomarbeit, Universität München, München (1996)





# Danksagung

*Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Sandmaier für die Betreuung und Unterstützung während dieser Arbeit, sowie für die Übernahme des Hauptberichtes. Durch die kollegiale und weitreichende Kooperation des Lehrstuhls für Mikrosystemtechnik der Universität Stuttgart mit dem HSG-IMIT wurde diese Arbeit erst möglich.*

*Bei Herrn Prof. Dr. G. Urban möchte ich mich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes sowie für die Übernahme des Mitberichtes bedanken.*

*Dem gesamten Bereich „Mikrofluidik“ des HSG-IMIT und insbesondere der Bereichsleitung, Herrn Dipl.-Ing. S. Messner, Herrn Dr. T. Strobel und Herrn Prof. Dr. R. Zengerle, möchte ich für die interessante Themenstellung und für die Möglichkeit danken, in einem so motivierten und engagierten Team arbeiten zu können.*

*Die Betreuung der Diplom-, Studien- oder Praxissemesterarbeiten von Dipl.-Ing. J.-B. Mahieu, T. Nitsche, M. Pritschow, B. Stierle und S. Tischer hat mir sehr viel Freude bereitet. Mit ihren zahlreichen Diskussionen, ihren verschiedenen Blickwinkeln und nicht zuletzt durch ihre hohe Motivation haben sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.*

*Für die anregenden Diskussionen bei der Entwicklung der Simulationsmodelle bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. J. Mellmann.*

*Herrn Dipl.-Ing. (FH) P. Nommensen möchte ich stellvertretend für den ganzen Bereich „Mikrotechnologie“ des HSG-IMIT für die technologische Beratung und für die Herstellung der Chips danken.*

*Für die Beratung und Unterstützung bei der Erstellung der FEM-Modelle danke ich Herrn Dipl.-Ing. B. Folkmer.*

*Darüber hinaus gilt Herrn Dipl.-Ing. M. Schmitt mein ganz besonderer Dank. Die anregenden Diskussionen, seine ständige Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit, und nicht zuletzt seine fundierten, nicht nur elektronischen Kenntnisse waren von großem Wert für mich.*

*Eine Vielzahl von Messungen wäre ohne speziell gefertigte Messadapter und Aufbauten nicht möglich gewesen. Frau S. Schwarzwälder und Herrn A. Neurath gilt mein Dank für die Herstellung dieser Adapter und Aufbauten.*

*Die Aufbau- und Verbindungstechnik der Sensoren sowie die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop wurden von Herrn H. Straatman durchgeführt, wofür ich mich bei ihm herzlich bedanken möchte.*

*Mein Dank gilt auch den übrigen Kollegen des HSG-IMIT, die mit ihrem kollegialen Verhalten eine freundlichen Atmosphäre geschaffen und mit der guten Zusammenarbeit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.*