Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Universität Bayreuth,

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien,

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

zu dem über die

im Rahmen des Programms zur
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **IGF-Vorhaben-Nummer**

Einweg-DSC-Chip

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2007 - 31.12.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

fms e.V.

Bayreuth, 30.3.2011	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Ort, Datum	Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ZUSAMMENFASSUNG **3**

1 EINLEITUNG **4**

2 HINTERGRUND **6**

2.1 TYPISCHER AUFBAU EINES DYNAMISCHEN DIFFERENZKALORIMETERS 6
2.2 LTCC-TECHNOLOGIE 7

3 PROJEKTERGEBNISSE **12**

3.1 EIGENSCHAFTEN DES LEISTUNGSKOMPENSATIONS-EINWEG-DSC-CHIPS 12
3.2 ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DES WÄRMESTROM-EINWEG-DSC-CHIPS 13
3.2.1 Modellierung des Wärmestrom-EDSC-Chips *14*
3.2.2 Realisierter Wärmestrom-EDSC-Chip *18*
3.2.3 Messaufbau *20*
3.2.3.1 Modifizierter Messaufbau 22
3.2.4 Kalibrierung der Temperatursensoren *23*
3.2.5 Erste Messergebnisse mit dem EDSC-Chip *24*
3.2.6 Wiederholbarkeit der Messungen *26*
3.2.7 Validierung des Simulationsmodells *28*
3.2.8 Weiterentwicklung des EDSC-Chips *28*
3.2.8.1 Arbeiten an der Hochtemperaturversion des Einweg-DSC-Chips 30
3.2.9 Kalorische Kalibrierung des EDSC-Chips *31*
3.2.10 Thermoanalyse von Proben direkt im EDSC-Chip-Tiegel *34*
3.2.11 Trennschärfe *36*
3.2.11.1 TAWN-Test mit Hilfe von Azoxydianisol 37
3.2.11.2 Dotriacontan 39
3.2.11.3 Trennschärfe in Abhängigkeit von der Heizrate 40
3.2.12 Möglichkeit zur Wärmekapazitätsmessung *42*
3.2.12.1 Messergebnisse 43

4 DEMONSTRATOR DES PORTABLEN EINWEG-DSC-SYSTEMS **45**

5 FAZIT **47**

5.1 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER NUTZEN DER ERGEBNISSE 48
5.2 TRANSFER DER ERGEBNISSE IN DIE WIRTSCHAFT 48
5.2.1 Mitteilung der Ergebnisse im Projektbegleitenden Ausschuss *50*
5.2.2 Patentanmeldung: *50*
5.2.3 Konferenzbeiträge und Publikationen in referierten Zeitschriften: *50*
5.3 AUSBLICK 51

6 DAS PROJEKT UND DIE ZUWENDUNG **52**

6.1 DARSTELLUNG DER VERWENDUNG DER ZUWENDUNG **52**

6.2 NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER ARBEITEN **53**

7 DANKSAGUNG / FÖRDERHINWEIS **54**

LITERATURANGABEN **55**

A ANHANG **57**
A.1 COMSOL SIMULATIONSSKRIPT **57**
A.2 DATENBLATT FÜR LTCC-FOLIE HL800 VON HERAEUS **61**
A.3 DATENBLATT FÜR PLATINPASTE LPA 88-11S VON HERAEUS .. **63**
A.4 DATENBLATT FÜR GOLDPASTE TC7102 VON HERAEUS **64**

Zusammenfassung

Gemäß dem Projektantrag befasst sich dieses Projekt mit der Entwicklung und Herstellung eines neuartigen Dynamischen Differenzkalorimeters (Differential Scanning Calorimeter, DSC), welches aufgrund seines Designs und der verwendeten Fertigungstechnologie so günstig ist, dass es sich für einmaligen Gebrauch eignet. Dadurch werden kalorimetrische Untersuchungen möglich, die bis zum jetzigen Zeitpunkt mit extremen Kosten verbunden sind, da sie eine Reparatur oder sogar Zerstörung des DSC-Geräts nach sich ziehen.

Das Einweg-DSC-Gerät vereint alle Messfunktionen eines herkömmlichen DSC-Geräts in einem einzigen Mehrlagenkeramikchip von der Größe 11 mm x 1,5 mm x 39 mm. Es wurden zwei völlig verschiedene Typen von Einweg-DSC-Chips (EDSC-Chip) entworfen, modelliert und hergestellt. Beide Typen funktionieren nach unterschiedlichen Prinzipien - zum einen nach dem eines Dynamischen Leistungskompensations-Differenzkalorimeters (Power Compensation Differential Scanning Calorimeter, PCDSC) und zum anderen nach dem eines Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters (Heat Flux Differential Scanning Calorimeter, HFDSC). Davon wurde der EDSC-Chip für die weitere Charakterisierung ausgewählt, der nach dem Prinzip eines HFDSC funktioniert. Dieser Typ weist bessere Eigenschaften im Hinblick auf Reproduzierbarkeit des Messsignals, geringen Energieverbrauch und eine kostengünstige Herstellung auf.

Die Ergebnisse der Charakterisierung des letztgenannten EDSC-Chip-Typs mit Hilfe von metallischen Proben können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Bestimmung des Schmelzpunkts erfolgt mit sehr guter Wiederholbarkeit. Die Standardabweichung des gemessenen Schmelzpunkts von Indium innerhalb von 10 Messungen beträgt nur 0,02 °C (ca. 0,01°C bei kommerziellen DSC-Systemen).
- Eine kalorische Kalibrierung des EDSC-Chips im Temperaturbereich von 150 °C bis 450 °C unter Benutzung von Schmelzenthalpien von Indium (Schmelzpunkt bei 156,6 °C), Zinn (Schmelzpunkt bei 231,9 °C) und Zink (Schmelzpunkt bei 419,5 °C) ist erfolgt. Der Kalibrierfaktor, auch Gerätefaktor genannt, ermöglicht die Berechnung des Wärmestroms aus dem Differenztemperatursignal. Er ist im genannten Temperaturbereich linear von der Temperatur abhängig (Eine Temperaturabhängigkeit des Gerätefaktors ist bei allen kommerziell erhältlichen DSC-Systemen üblich).
- Der lineare Schmelzwärme-Messbereich liegt zwischen ca. 0,007 J und mindestens 1 J, so dass keine Korrektur des Messsignals bei Benutzung von unterschiedlichsten Probenmassen und Probenmaterialien notwendig ist (Vereinfachung der Auswertung). Der EDSC-Chip ist dabei sensitiv genug, um auch Schmelzwärmen von Indiumproben im Submilligramm-Bereich (ca. 0,2 mg) zuverlässig messen zu können.
- Die Messung von Wärmekapazität von Indium mit hinreichender Genauigkeit ist mittels des EDSC-Chips demonstriert worden. Dabei wurde der Nachweis unter einfachsten Laborbedingungen erbracht. Eine Wärmekapazitätsmessung war ebenfalls erfolgreich. Diese ist aufgrund von geringen Wärmeströmen diffiziler als die Messung von Schmelzwärmen.
- Die Thermoanalyse mit Hilfe eines EDSC-Chips kann nach gegenwärtigem Kenntnisstand mit Heizraten von mindestens 320 K/min ohne Benutzung von Korrekturfunktionen erfolgen. Dadurch sind sehr hohe Durchsatzraten bei der Thermoanalyse möglich. Es wird erwartet, dass auch höhere Heizraten bei gleicher Signalqualität erreichbar sind.

Eine seriennahe Version des EDSC-Chips ist bei einem der Projektpartner hergestellt worden. In erster Charakterisierung wurden ein geringerer Leistungsbedarf und eine höhere Sensitivität gegenüber der ursprünglichen Version des EDSC-Chips festgestellt.

Aufgrund der geringen Größe und Masse des Chips und des daraus resultierenden geringen Leistungsbedarfs ist auch ein mobiler Einsatz des EDSC-Chips denkbar. Ein Projektpartner arbeitet bereits an einem miniaturisierten Demonstrator eines DSC-Messsystems, welches auf der Nutzung des EDSC-Chip basiert.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

1 Einleitung

Das DSC-Verfahren ist ein thermisches Analyseverfahren zur Bestimmung von Phasenübergängen, Umwandlungsenthalpien und Wärmekapazitäten von Proben. Das Ergebnis solcher Analysen dient allgemein zur Bestimmung physikalischer (Schmelzpunkte, Siedepunkte, Glasübergänge, Kristallisationen, Ad- und Desorption, Absorption), chemischer (Oxidation, Zersetzung) und allgemein thermodynamischer Materialeigenschaften von Stoffen.

Das Anwendungsspektrum des DSC-Verfahrens reicht von der Qualitätssicherung in der Materialherstellung (Bestimmung des Reinheitsgrades) bis zum Einsatz in der Materialforschung. Zusätzlich kann das Verfahren dazu dienen, die in den untersuchten Proben enthaltenen Materialien zu identifizieren.

Laut Forschungsantrag zum vorliegenden Projekt war das Forschungsziel, „einen einfachen und zugleich sehr kostengünstigen Einweg-DSC-Sensor (EDSC-Chip) zu entwickeln, der zur Herstellung eines wesentlich kostengünstigeren DSC-Systems geeignet ist“. In herkömmlichen DSC-Geräten sind thermische Analysen von vielen Substanzen nicht möglich, da solche Untersuchungen Beeinträchtigungen der Funktion bzw. sogar Zerstörung der DSC-Geräte nach sich ziehen. Kostspielige Reparaturen sind die Folge. Genau in solchen Anwendungsfällen würde der Einweg-DSC-Chip ein geeignetes Analysegerät sein.

Für die Realisierung eines solchen EDSC-Chips werden die keramische Mikrosystemtechnik und die Dickschichttechnologie als kostengünstige Herstellungstechnologie verwendet, die zusätzlich eine Miniaturisierung eines DSC-Geräts erlauben. Daraus resultieren sehr kompakte Abmessungen und eine sehr geringe Masse des DSC-Geräts, welches nunmehr in Form eines Chips vorliegt. Dadurch werden wesentlich höhere Heizraten erreicht als es mit kommerziellen DSC-Geräten möglich ist. Dies führt u.a. zu viel kürzeren Taktzeiten und auch zur Abdeckung von weiteren Anwendungsbereichen, wie z. B. in der Pharma- und Kunststoffindustrie, wo Thermoanalysen mit hohen Heizraten üblich sind. Aufgrund der geringen Größe des Chips und des daraus resultierenden geringen Leistungsbedarfs ist auch dessen mobiler Einsatz denkbar. Dabei bleibt das grundlegende Handling betreffend der Probenmengen und der Probenpräparation gegenüber den klassischen DSC-Geräten unverändert, so dass keine

Umgewöhnung/Umschulung des Anwenders erforderlich ist.

Die Projektbearbeitung verlief gemäß folgenden Teilzielen:

- Entwurf und Modellierung von Teilkomponenten und verschiedenen Ausführungen des Einweg-DSC-Chips
- Auswahl der für das avisierte Projektziel am besten geeigneten Version des EDSC-Chips
- Eingehende Charakterisierung der geeigneten Version des EDSC-Chips
- Herstellung einer seriennahen Ausführung des EDSC-Chips auf Grundlage der Ergebnisse der Charakterisierung
- Herstellung einer Auswertungselektronik zur Komplettierung des neuartigen Einweg-DSC-Systems

In diesem Abschlussbericht werden die im Projekt erzielten Ergebnisse und deren wissenschaftlich-technischer Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen dargelegt.

2 Hintergrund

Auf den nächsten Seiten wird kurz die Theorie zur Dynamischen Differenzkalorimetrie gegeben und die bei der Herstellung des Einweg-DSC-Chips verwendete Fertigungstechnologie vorgestellt.

2.1 Typischer Aufbau eines Dynamischen Differenz-kalorimeters

Skizzen von zwei weit verbreiteten Typen von Kalorimetern sind in Abbildung 1 dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Typen liegt in deren Aufbau und in der Art und Weise, wie der Wärmestrom zwischen Probe und Referenzprobe gemessen wird. Ein Dynamisches Leistungskompensations-Differenzkalorimeter (Power Compensated Differential Scanning Calorimeter, PCDSC) besteht aus einer äußeren Hülle, in der sich zwei kleine Öfen befinden. Die Hülle hat die Aufgabe die Öfen von der Umgebung thermisch abzuschirmen. In den Öfen befinden sich jeweils Tiegel (meistens aus Aluminium) mit den sich jeweils darin befindenden Probe und Referenzprobe. Deren Temperatur wird mit Hilfe von resistiven Temperatursensoren gemessen. Während der Thermoanalyse werden beide Öfen mit einer konstanten Heiz-/Kühlrate betrieben, wobei die Ofenregelung beide Öfen auf die gleiche Temperatur zu jeder Zeit regelt. Unterschiede in der Heizleistung der beiden Öfen treten dann auf, wenn das Probenmaterial einen Phasenübergang erfährt und der Heizbedarf für den Probenofen erhöht werden muss (bei Schmelze) oder abgesenkt (bei exothermer chemischer Reaktion), um die gleiche Heizrate zu erreichen wie im Referenzofen. Der Heizleistungsunterschied zwischen den beiden Öfen ist ein Maß für den Wärmestrom zur Probe.

Das Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimeter (Heat-Flux Differential Scanning Calorimeter, HFDSC) besteht nur aus einem Ofen, in dem die zu untersuchende Probe und die Referenz sich auch jeweils in einem Aluminium-Tiegel befinden. Diese stehen auf einer Unterlage, in der sich zwei Temperaturfühler (üblich sind Thermoelemente) befinden, mit denen die Proben- bzw. Referenztemperatur gemessen wird. Die thermischen Eigenschaften (Wärmekapazität, thermische Widerstände und Kontaktwiderstände) der Probenunterlage und der Aluminium-Tiegel – der sogenannte Gerätefaktor - werden mittels einer kalorischen Kalibrierung ermittelt. Während einer Thermoanalyse wird der Ofen mit Hilfe eines

Ofen-Temperatursensors auf eine konstante Heiz-/Kühlrate geregelt. Es wird wie auch bei PCDSC der Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Referenz gemessen, jedoch wird mit Hilfe des Gerätefaktors daraus der Wärmestrom zur Probe berechnet.

Durch Auswertung der Messkurve im Wärmestrom-Probentemperatur-Diagramm lassen sich Schmelz-/Kristallisationspunkte, Glasübergänge sowie Wärmekapazitäten, Schmelz-/Kristallisationswärmen und andere Materialeigenschaften ermitteln. Grundlegende Auswertungsverfahren dieser Messdaten und weitere Informationen zu DSC-Geräten werden z. B. in [1] behandelt.

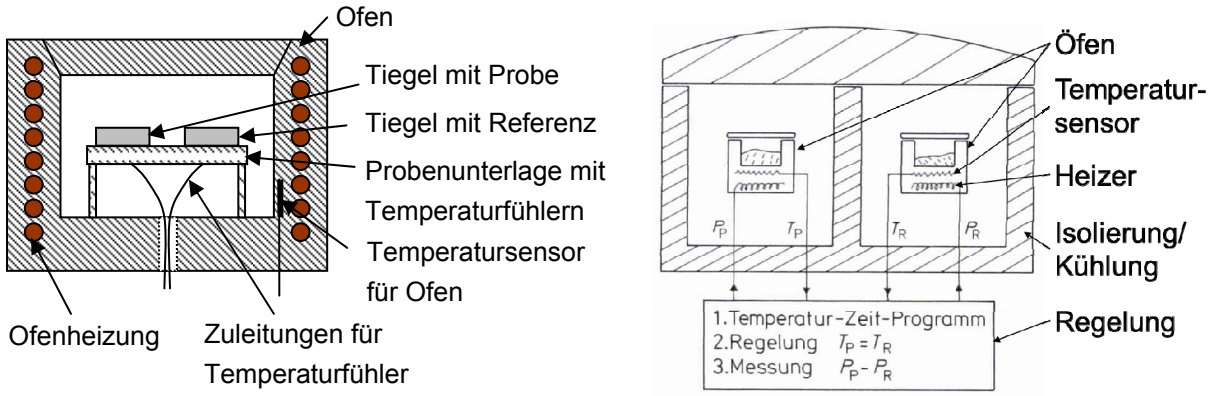


Abbildung 1: Skizzen verbreiteter Typen von Dynamischen Differenzkalorimetern. Links: Wärmestrom-DSC; rechts: Leistungskompensations-DSC (aus [1]).

2.2 LTCC-Technologie

Mit Hilfe der Niedertemperatur-Mehrlagenkeramik-Technologie (Low Temperature Co-Fired Ceramics, LTCC) lassen sich kostengünstig unterschiedlichste Bauelemente in kleiner bis mittlerer Stückzahl (1000 bis 10000 Stück [2]) herstellen. Auch ist die LTCC-Technologie im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren, allen voran Siliziumtechnologie, durch geringe sowohl laufende Kosten als auch Rüstkosten, sowie kürzere Abläufe für die schnelle Entwicklung von Bauelementen („rapid prototyping“) sehr gut geeignet.

Die Technologie basiert auf der Verarbeitung von flexiblen, kunststoffgebundenen Glaskeramikfolien, die sich im ungesinterten („grünen“) Zustand mittels Stanzen oder mit Hilfe eines Lasers leicht strukturieren lassen. Ein Überblick dieser Technologie wurde in [7] veröffentlicht und wird in seinen Grundzügen hier wiedergegeben. Die

Herstellung dieser Folien wird in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die Folien bestehen grundsätzlich aus drei Komponenten:

- einem keramischen Material (in der Regel Aluminiumoxid, Al_2O_3)
- Glasfritte (Siliziumdioxid (SiO_2) mit einem Anteil an Netzwerkbildnern wie z. B. Bleioxid, (PbO))
- einem organischen Bindemittel

Das keramische Material und die Glasfritte liegen in Pulverform vor, während das Bindemittel eine mit einem Lösungsmittel versetzte viskose Substanz ist. Diese Komponenten werden miteinander zu einem Schlicker vermischt (ceramic slurry) und auf ein Transportband aus der Trägerfolie (eine Kunststofffolie, z. B. Mylar) gegossen. Die Dicke des noch flüssigen Gemisches wird durch eine Abstreifklinge (doctor blade) eingestellt. Das Gemisch wird getrocknet, wobei das Lösungsmittel aus dem Bindemittel ausgetrieben wird, und zusammen mit der Trägerfolie auf eine Spindel gerollt. Die Dicke einer fertigen LTCC-Folie beträgt in der Regel zwischen 100 µm und 400 µm. Die einzelnen Bestandteile der Folie können je nach Anforderungen an die thermischen, mechanischen, magnetischen, dielektrischen und sogar elektrischen Eigenschaften der Keramik variiert werden.

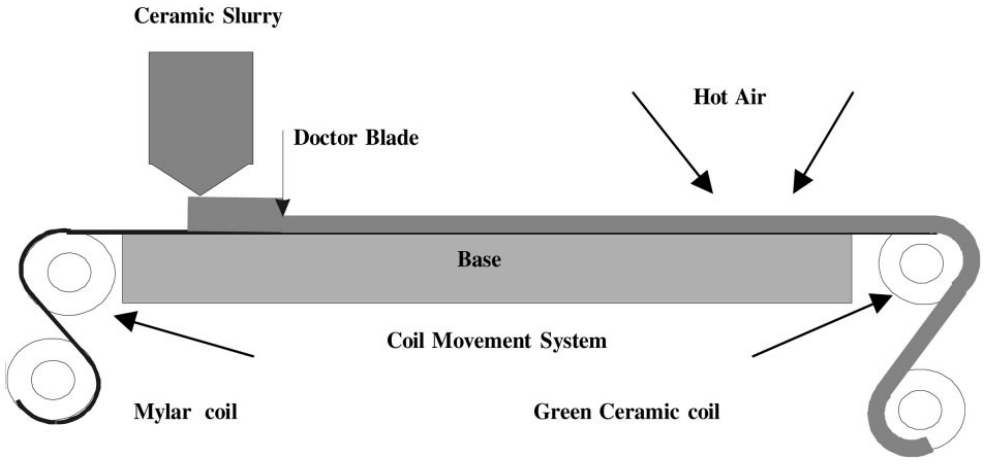


Abbildung 2: Skizze zur Herstellung von LTCC-Folie (aus [7])

In Abbildung 3 ist schematisch der gesamte Prozessablauf in der LTCC-Fertigung einer Mehrlagenplatine dargestellt. Als einer der ersten Schritte werden dabei Durchkontaktierungen in die Folien gestanzt (Punching). Dies kann auch durch eine Laserstrukturierung erfolgen und wird meistens aus Flexibilitätsgründen bei der Herstellung von Kleinserien eingesetzt. Mit Hilfe des Lasers oder einer Fräse können

die Folien in nahezu beliebige Form gebracht werden, um auch z. B. Kavitäten zu formen.

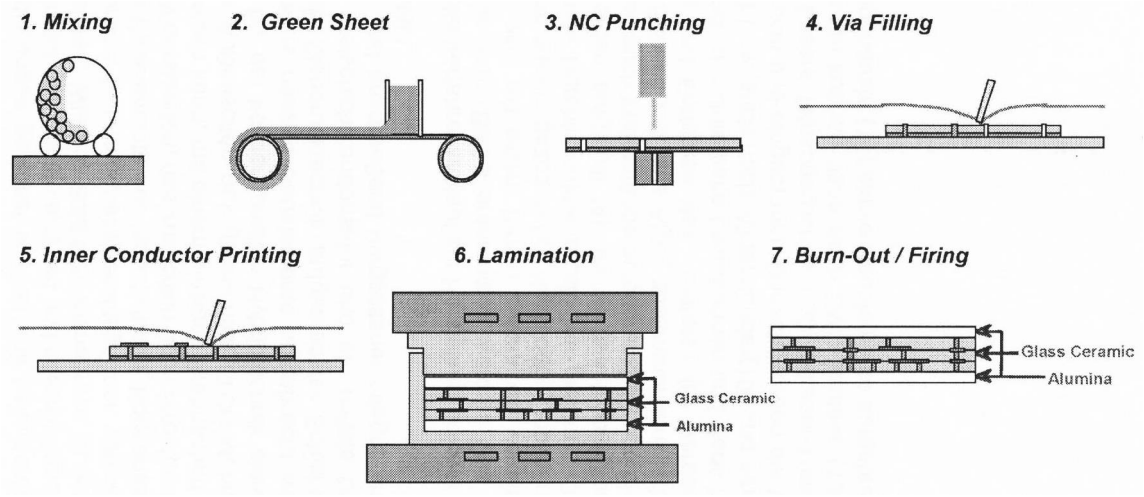


Abbildung 3:Herstellung eines LTCC-Bauelements (aus [10])

Elektrisch leitfähige, dielektrische oder allgemein funktionale Strukturen werden mit Hilfe der weit verbreiteten herkömmlichen Dickschichttechnologie (Schichtdicken zwischen 1 µm und ca. 80 µm[*]) erzeugt. Sie ist aus dem Grund kostengünstig, da sie bereits seit vielen Jahren in der Elektronikindustrie für hochtemperaturfeste Platinen aus Aluminiumoxid verwendet wird [7, 8]. Zudem werden die Dickschichten wie auch LTCC-Folien bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C gesintert [8] und sind somit mit der LTCC-Technologie kompatibel.

Die Dickschichtpasten werden mittels des Siebdruckverfahrens auf die noch ungesinterten, „grünen“ LTCC-Folien aufgebracht. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens ist in [12] zu finden. Für den Schritt 4 und 5 (Füllung der Durchkontaktierungen und Druck der elektrischen Leiterbahnen) wird entsprechend der Schablonen- bzw. Siebdruck angewandt. Auf die gleiche Art und Weise werden auch, dielektrische oder funktionale Schichten auf grüne LTCC-Folien aufgetragen. Die Strukturierung bevor diese nach einem eventuellen Strukturierungsschritt laminiert und gesintert werden.

[*] Nach [12] sind die Dickschichten zwischen 10 µm und 80 µm dick. Datenblätter von modernen Dickschichtpasten weisen eine Schichtdicke von >1 µm aus

Designtechnisch muss bei der Herstellung von Bauelementen berücksichtigt werden, dass das LTCC-Material im Zuge der Sinterung schwindet. Das bedeutet, dass die Außenabmessungen der Keramik je nach deren Zusammensetzung um 15 % bis 30 % abnehmen. Dieser Effekt rührt daher, dass die in der Folie enthaltenen Glaspartikel während der Sinterung schmelzen und durch den Kapillareffekt von den mikroporösen Keramikpartikeln oder von den Partikelzwischenräumen „aufgesaugt“ werden, woraus eine Abnahme des Volumens resultiert. Die Dickschichtstrukturen werden auf die „grüne“ Folie aufgetragen und schrumpfen daher mit der Keramik während des Sinterns mit. Um dies zu kompensieren, werden die Dickschicht-strukturen (Leiterbahnen, Widerstände, Spulen oder Kondensatoren) auf die noch „grünen“ LTCC-Folien um den Schwindungsfaktor größer gedruckt. In einer Testreihe muss jedoch der benannte Schwindungsfaktor der Folien gemessen werden. Hinzu kommt die Notwendigkeit der um den Schwindungsfaktor größeren Siebe für den Dickschichtdruck.

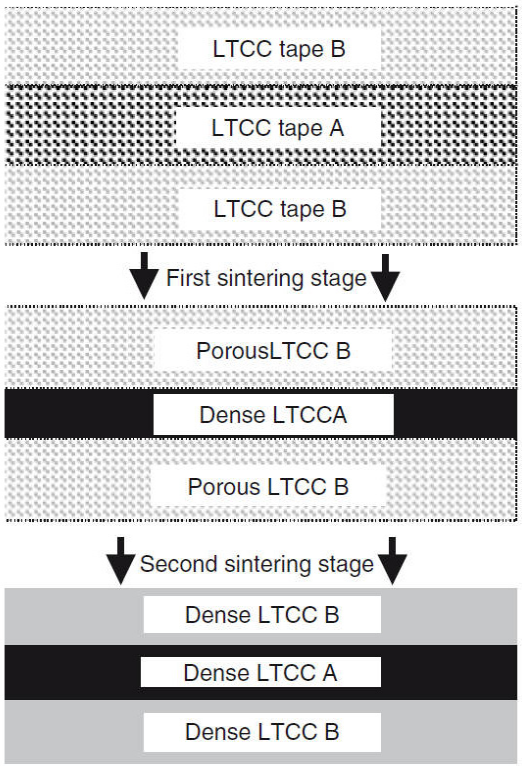


Abbildung 4: Innerer Aufbau und zweistufiger Sintervorgang einer Zero-Shrinkage-LTCC-Folie (aus [11])

Eine große Abhilfe diesbezüglich stellen Nullschwindungs-LTCC-Folien dar, deren laterale Schwindung mit Hilfe der sog. Selbstverschränkung (self-constraining) auf lediglich 0,02 % abgesenkt werden konnte [11]. Um dies zu erreichen, besteht eine Zero-Shrinkage-LTCC-Folie aus drei LTCC-Lagen, die bei unterschiedlichen Temperaturen schwinden. In Abbildung 4 ist der Sintervorgang einer solchen LTCC-Folie dargestellt. Dabei befindet sich eine Folienlage eines Typs (Tape A) zwischen zwei Folienlagen eines anderen Typs (Tape B). Tape A weist dabei eine Schwindung in einem Temperaturbereich zwischen 618 C und 730 °C auf, während Tape B erst bei 735 °C anfängt zu schwinden. Durch die nicht überlappenden Schwindungstemperaturen hindert während der Sinterung zuerst Tape B die gesamte Folie an der Schwindung und anschließend Tape A. Durch den Entfall der Schwindung stellen

Zero-Shrinkage-LTCC-Folien daher besonders bei Forschungsvorhaben einen Vorteil dar (“rapid “prototyping“). Einige Beispiele für in LTCC-Technologie hergestellter Bauelemente aus sind in Abbildung 5 dargestellt.

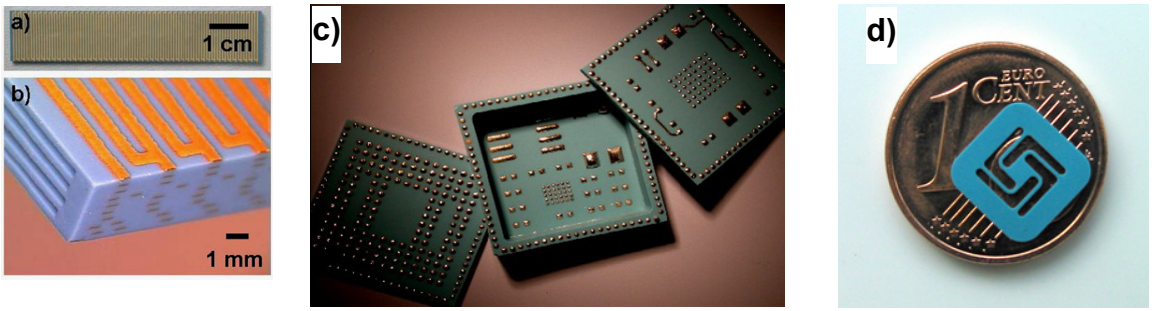


Abbildung 5: Beispiele für Bauelement aus LTCC. a) und b): Interdigitalstruktur mit Kanälen, c): Gehäuse für elektronische Bauelemente in SMD-Bauweise (VIA electronic GmbH), d): Miniaturheizplatte für Gassensoren entwickelt am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien (s. a. [5, 6])

3 Projektergebnisse

Im Laufe des Projekts wurden mehrere Versionen des EDSC-Chips hergestellt, deren Funktionsweise sich teilweise völlig voneinander unterscheidet. Im Folgenden werden zunächst die Chip-Designs und das Simulationsmodell des EDSC-Chips vorgestellt, welches im Lichte der erzielten Messergebnisse bewertet wird. Anschließend wird die Charakterisierung der EDSC-Chips ausführlich behandelt, wobei ein Vergleich einiger wichtiger Eigenschaften des EDSC-Chips mit denen von kommerziellen DSC-Geräten angestellt wird.

3.1 Eigenschaften des Leistungskompensations-Einweg-DSC-Chips

Der als erstes entwickelte und realisierte EDSC-Chip (s. Abbildung 6), funktionierte nach dem Prinzip eines Dynamischen Leistungskompensations-Differenzkalorimeters. Die Masse des Chips beträgt 1,5 g, wobei auf jeden Tiegel ein Gewicht von ca. 400 mg entfällt. Die Funktionalität des Chips wurde durch Detektion des Schmelzvorgangs von Polyamid erfolgreich nachgewiesen.

Der Leistungsbedarf zur Erwärmung der beiden Tiegel auf 800°C bei einer Umgebungstemperatur von 20°C ist entsprechend der geringen Masse des Chips niedrig und liegt bei 20 Watt, was einen Bruchteil des Leistungsbedarfs eines derzeit am Markt verfügbaren DSC-Geräts darstellt. Bei einer Messung, die 10 Minuten dauert, würde dies einen Energieverbrauch von ca. 3 Wattstunden bedeuten. Somit wären mehrere mobile kalorimetrische Untersuchungen mit Hilfe des EDSC-Chips möglich, wenn man ihn ohne eine zusätzliche Energiequelle mit Hilfe eines üblichen mobilen Computers betreiben würde.

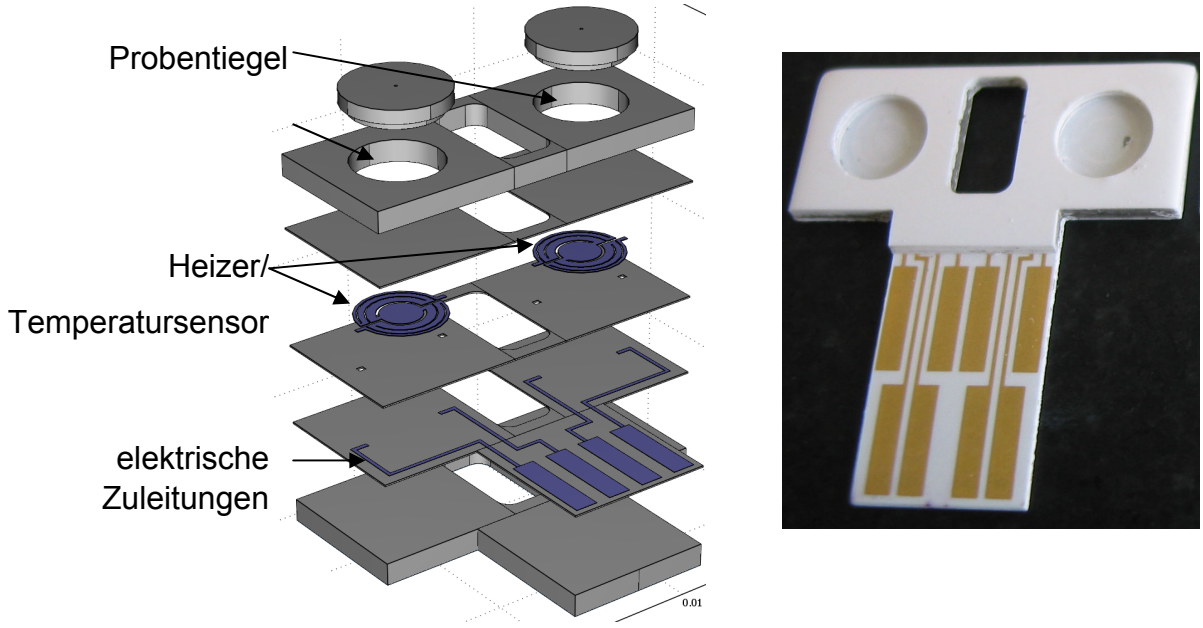


Abbildung 6: EDSC-Chip mit dem Funktionsprinzip eines Dynamischen Leistungskompensations-kalorimeters. Links: Innere Struktur des EDSC-Chips. Rechts: Realisierter Chip mit den Abmessungen 24 mm x 28 mm x 3,6 mm.

3.2 Entwicklung und Charakterisierung des Wärmestrom-Einweg-DSC-Chips

Der Leistungskompensations-EDSC-Chip stellt jedoch noch nicht das Optimum dar, was den Energieverbrauch, die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und vor allem die Eignung des Chips für die Serienfertigung betrifft. Daher wurde frühzeitig im Projektverlauf eine weitere Version des EDSC-Chips entwickelt, die nach dem Prinzip eines Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters (Heat Flux Differential Scanning Calorimeter, HFDSC) funktioniert. Eine ausführliche Beschreibung eines solchen Kalorimeters ist in [13, 14] zu finden.

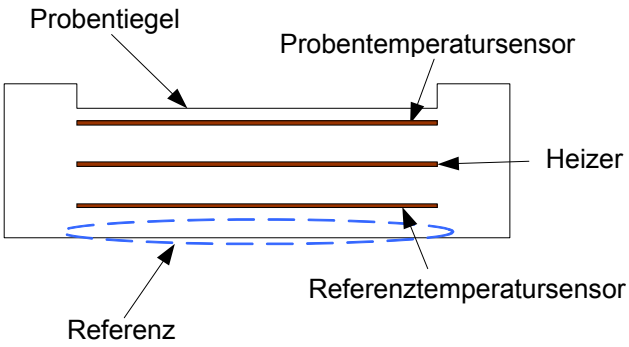


Abbildung 7: Querschnitt des Messkopfes des Wärmestrom-Einweg-DSC-Chips

Ein solches Kalorimeter besteht aus einem einzigen Ofen mit zwei Temperatursensoren zur Messung der Temperatur der zu untersuchenden Probe und einer Referenzprobe. Für die Entwicklung eines Wärmestrom-EDSC-Chips bedeutet dies den Entfall des zweiten Heizers. Dies hat zur Folge, dass sowohl ein Energieverbraucher eingespart wird als auch die Masse des Chips verringert wird. Beides führt zu einem geringeren Energieverbrauch und kostengünstigerer Herstellung des Chips, was den Chip im Endeffekt besser für eine mobile Anwendung eignen lässt.

Das Design dieser Version des Einweg-DSC-Chips ist einzigartig. Das Unterscheidungsmerkmal gegenüber den derzeit auf dem Markt befindlichen DSC-Geräten ist die Tatsache, dass der Aufbau eines konventionellen DSC-Geräts - bildlich gesprochen - auf „links“ gezogen wurde. Das Resultat ist eine vertikale Anordnung aller Funktionselemente (s. Abbildung 7). Dabei befindet sich der Heizer - eine Entsprechung zum konventionellen DSC-Ofen – unterhalb des Probentiegels und oberhalb der Referenz. Die Referenz selbst ist integraler Bestandteil des EDSC-Chips, was auch ein Novum auf dem Gebiet der kalorimetrischen Messtechnik ist.

3.2.1 Modellierung des Wärmestrom-EDSC-Chips

Die Umsetzung eines solch neuartigen Ansatzes für einen DSC-Sensor in eine reale Struktur wurde durch numerische Simulationen unterstützt, um Entwicklungszeit durch Fehlschläge und Materialverbrauch in Grenzen zu halten. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) wurde das thermische Verhalten eines Simulationsmodells des EDSC-Chips bei einem Schmelzvorgang untersucht. Dabei wurde die weit verbreitete Simulationssoftware COMSOL Multiphysics benutzt. Wichtige Parameter wie die Geometrie des Chips (Dicke des Messkopfes, Abstand der Temperatursensoren zueinander), die Wärmeleitfähigkeit des Messkopfes, sowie die Masse des Probenmaterials wurden variiert, um die künftigen messtechnischen Eigenschaften des EDSC-Chips grob abzuschätzen und zu entscheiden, ob diese Struktur machbar ist.

Als Probenmaterial wurde Indium herangezogen. Dies ist ein Metall, welches als Standardkalibriermaterial für DSC-Geräte gilt [18] und dessen Eigenschaften wohlbekannt sind. Es wurden transiente Simulationen durchgeführt, wobei folgende Materialeigenschaften verwendet wurden:

- Eigenschaften des LTCC-Chipmaterials (aus [4]):
  - Wärmeleitfähigkeit: $k_{th,TCC}$ = 3 W/mK
  - Spezifische Wärmekapazität: $c_{p,LTCC}$ = 1 J/gK
  - Emissionskoeffizient: ε_{LTCC} = 0,91
- Indiumprobe (aus [3])
  - Wärmeleitfähigkeit: $k_{th,In}$ = 3 W/mK
  - Spezifische Wärmekapazität (außerhalb des Schmelzbereichs): $c_{p,In}$ = 0,233 J/gK
  - Schmelzenthalpie: ΔH_{In} = 28,6 J/g
  - Emissionskoeffizient: ε_{LTCC} = 0,1

Diese Materialeigenschaften - mit Ausnahme der Wärmekapazität von Indium - wurden als invariant im betrachteten Temperaturbereich angesehen. Der konstanten Wärmekapazität von Indium wurde zum Zwecke der Nachbildung des Schmelzpunkts eine Normalverteilung (Gaussfunktion) überlagert, deren Peak sich am Schmelzpunkt des Indium bei $\vartheta_{m,In}$ =156,6 °C (entspricht auf der Absoluttemperaturskala $T_{m,In}$ =429,75 K) befindet (s. Abbildung 8). Die Fläche des Gausspeaks entspricht der Schmelzenthalpie von Indium ΔH_{In}. Die Funktion der spezifischen Wärme von Indium in Abhängigkeit von der Absoluttemperatur T wird von Glg. 1 angegeben:

$$c_{p,In}(T) = c_{p,In} + \underbrace{h_{peak} \cdot \exp\left(-\left(\frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2}} (T - 429{,}75\,\mathrm{K}) \right)^2 \right)}_{Gauss-Peak}, \qquad (1)$$

mit der Peakhöhe h_{peak} = 33,42 J/gK und der Standardabweichung der Normalverteilung von σ = 0,5 K. Diesen Werten folgend ergibt sich für den Peak eine Halbwertbreite von *FWHM*† = 1,2 K. Ein Peak mit dieser Halbwertsbreite entspricht dem Schmelzverhalten von Indium, welches von einem entschmierten‡ DSC-Signal wiedergegeben wird. Ein entschmiertes Signal entspricht ungefähr dem wahren

† Full Width at Half Maximum

‡ Durch Wärmekapazität des DSC-Sensors und Wärmeübergangswiderstände zwischen Probe und DSC-Sensor wird ein Schmelzpeak verbreitert, also verschmiert, dargestellt. Das Entschmieren ist ein Verfahren zur Gewinnung des wahren Eingangssignals aus dem Messsignal eines DSC-Geräts [1].

Schmelzverhalten eines Stoffes. Ein Beispiel eines solchen Signals ist beispielsweise in [23] zu finden.

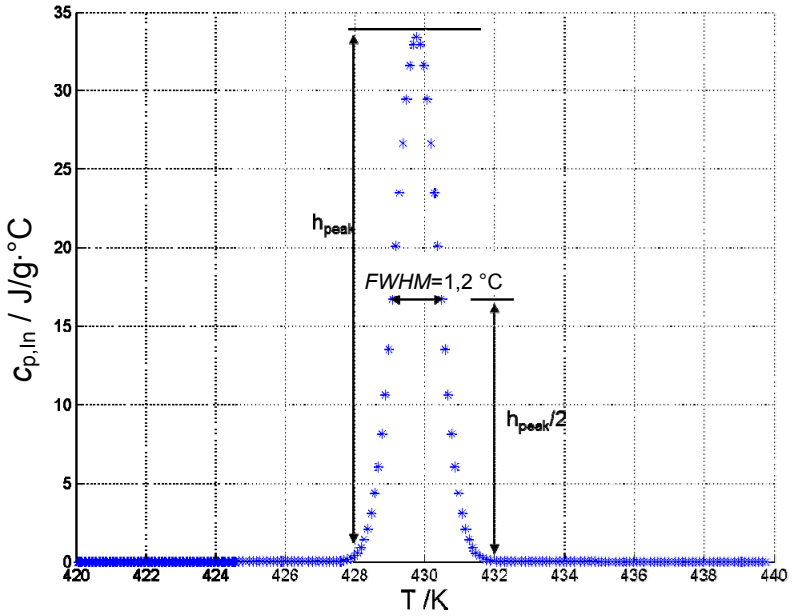


Abbildung 8: Spezifische Wärmekapazität von Indium an dessen Schmelzpunkt

Zur Erstellung des Simulationsmodells wurde für eine geringstmögliche Rechenintensität eine stark vereinfachte Struktur des EDSC-Chips herangezogen, die im Grunde eine runde Scheibe mit einer Vertiefung auf der Oberseite darstellt (s. Abbildung 9.a). In der Vertiefeung befindet sich die Probe, die auch als eine dünne Scheibe ausgeführt und als ideal an den Messkopf angekoppelt betrachtet wird. Die axiale Symmetrie dieser Struktur wird ausgenutzt, um eine zweidimensionale, rotationssymmetrische Simulation durchzuführen. Die Wärmequelle wurde als konstant und uniform im Bereich des Heizers angenommen, wobei sie so gewählt wurde, dass eine Heizrate von ca. 50 K/min im Bereich des Schmelzpunkts bei ca. 150 °C vorlag. Als Randbedingung werden nur Strahlungsverluste angenommen, um die Komplexität des Modells in Grenzen zu halten. Der COMSOL-Quellcode für dieses Modell befindet sich im Anhang A.1. Das Ergebnis einer solchen Simulation zum Zeitpunkt des Schmelzens der Probe ist in Abbildung 9.b dargestellt.

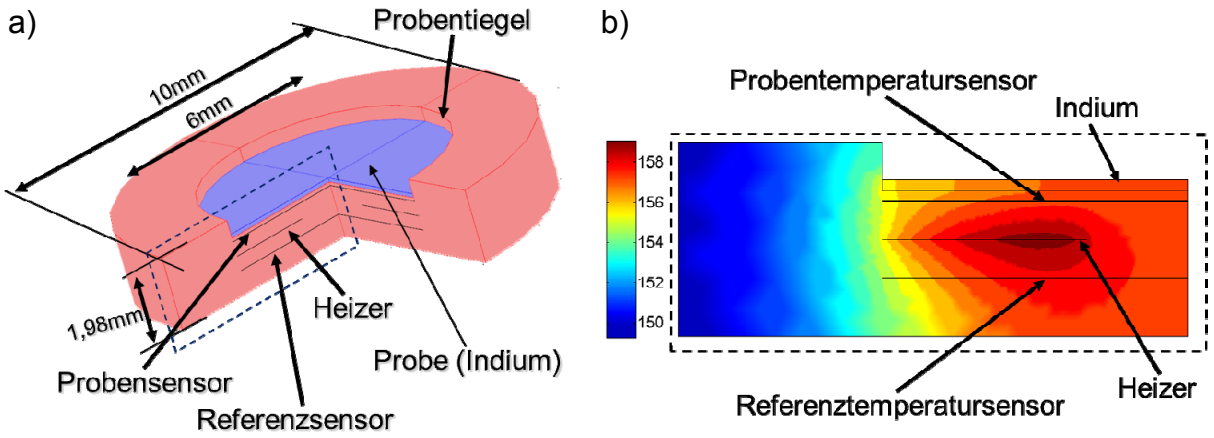


Abbildung 9: a) 3D-Zeichnung des simulierten Messkopfes des Wärmestrom-EDSC-Chips (Viertelschnitt-Ansicht). Eingerahmter Bereich des Querschnitts stellt die simulierte Fläche in rotationssymmetrischer 2D-Simulation dar; b) Temperaturverteilung im Messkopf zum Zeitpunkt der Schmelze von Indium. Ergebnis der rotationssymmetrischen 2D-Simulation: Im Bereich des Probentemperatursensors herrscht aufgrund der schmelzenden Probe eine niedrigere Temperatur als im Bereich des Referenztemperatursensors.

In Abbildung 10 ist der zeitabhängige Verlauf der Simulation dargestellt. Hier wird besonders deutlich, dass während einer Schmelze die Temperatur im Probentemperatursensor niedriger ist als im Referenztemperatursensor und zwar um beinahe $\Delta\vartheta$ = 1 °C.

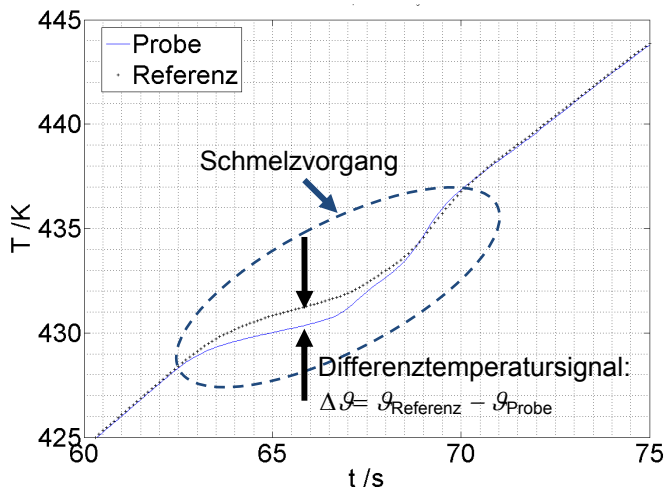


Abbildung 10: Simulierter Temperaturverlauf des Proben- und Referenztemperatursensors in Abhängigkeit von der Zeit.

Solche Temperaturdifferenzen können mit Platinwiderstandssensoren detektiert werden, die im EDSC-Chip als Temperatursensoren dienen sollen. Somit ist es voraussichtlich möglich, dass ein Dynamischer Differenzkalorimeter in dieser Form realisierbar ist.

Als weitere Ergebnisse der Simulationen sind folgende Punkte festzuhalten:

- Der Wärmestrom-EDSC-Chip wird voraussichtlich eine genügend große Temperaturdifferenz während eines Schmelzvorgangs liefern, um sie messtechnisch erfassen zu können
- Eine Vergrößerung des Abstands zwischen den Temperatursensoren ergibt eine hohe thermische Empfindlichkeit, jedoch eine geringere Trennschärfe, die für die Erkennung von zwei sehr dicht nebeneinander liegenden Schmelzpunkten wichtig ist
- Eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Substrats führt zu einer Erhöhung der thermischen Empfindlichkeit und einer Verringerung der Trennschärfe

Wie oben erwähnt, dienten diese Ergebnisse als Grundlage für die Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung des Wärmestrom-EDSC-Chips. Vor allem wurde hier ein ingeneurwissenschaftlicher Weg eingeschlagen, der sich vom oftmals empirisch getriebenen bzw. durch Versuch und Irrtum gekennzeichneten Weg durch eine schnelle Zielführung unterscheidet.

3.2.2 Realisierter Wärmestrom-EDSC-Chip

Eine Zeichnung des hergestellten Einweg-DSC-Chips ist in Abbildung 11 dargestellt. Zur mechanischen Aufhängung und zur elektrischen Verbindung des Messkopfes mit dem Anschlussbereich dienen Aufhängungsbalken. In einer gesonderten Testreihe wurden am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien die für die Herstellung des Einweg-DSC-Chips geeigneten Materialien identifiziert. Für die Herstellung der Heizer/Temperatursensoren und elektrische Zuleitungen/Kontaktpads stellten sich die Platin-Siebdruckpaste LPA88/11S bzw. die Gold-Siebdruckpaste TC7102 als geeignet dar. Für die Herstellung des Keramikkörpers wurde die LTCC-Folie HL800 verwendet. Alle Materialien wurden von der Fa. W. C. Heraeus GmbH im Rahmen des Projekts zur Verfügung gestellt.

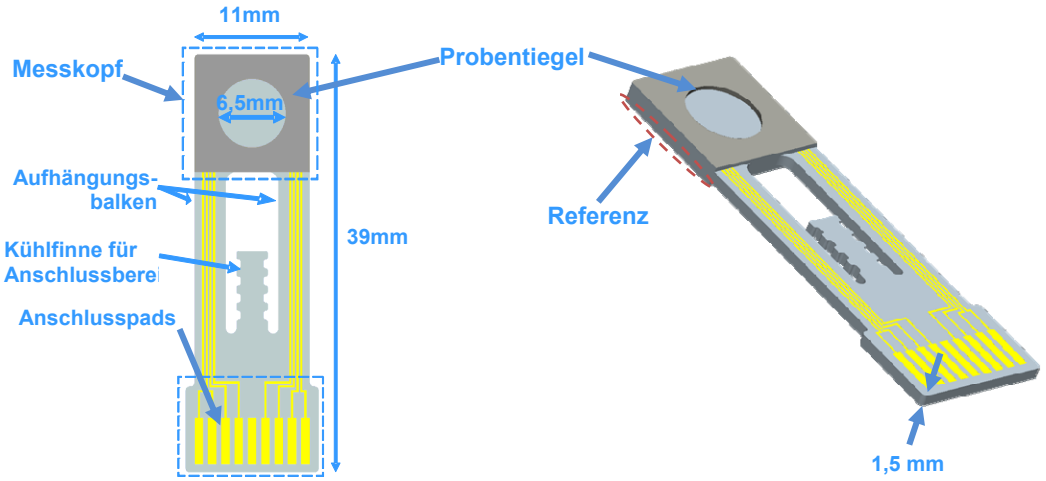


Abbildung 11: Zeichnung des Wärmestrom-EDSC-Chips

Die Fertigung wurde zunächst in den Laboren des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien durchgeführt. Eine seriennahe Version des Chips wurde nach einer erfolgreichen Charakterisierungsphase von VIA electronic hergestellt. Der Herstellungsprozess verläuft in folgenden Schritten:

1. Laserstrukturierung der LTCC-Folien mittels eines frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser. Details zur Laserstrukturierung sind in [9] zu finden.
2. Siebdruck der Dickschichten (Heizer, Temperatursensoren und Zuleitungen) auf die jeweilige Verdrahtungsebene.
3. Lamination der strukturierten und bedruckten LTCC-Folien, bei dem der Chip seine endgültige Form erhält
4. Der letzte Prozessschritt beinhaltet einen Sintervorgang bei max. Temperatur von 880°C. Sinterprofil nach Datenblatt für LTCC-Folie HL800 (s. Anhang A.2).

In Abbildung 12 ist ein fertiger EDSC-Chip dargestellt. Die Masse des Messkopfes, der den oberen Bereich des Chips mit dem Tiegel, dem Heizer und der Referenz umfasst, beträgt 450 mg. Damit ist sie um ca. 40% gegenüber derjenigen der beiden Tiegel der ersten Version des EDSC-Chips reduziert worden. Der Leistungsbedarf zur Erwärmung des Messkopfes auf 800°C bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C liegt nur noch bei 12 Watt.

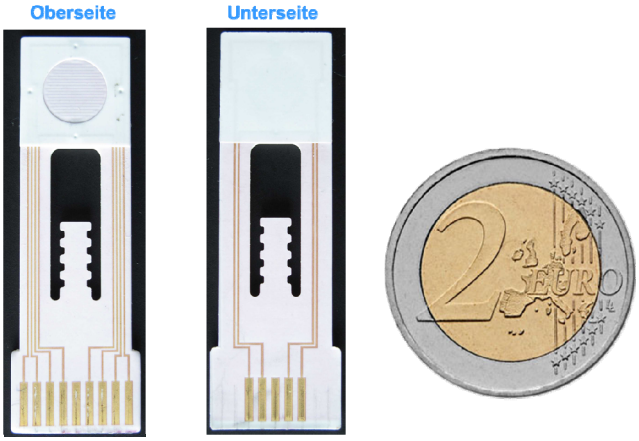


Abbildung 12: Version 1 des Wärmestrom-EDSC-Chips im Größenvergleich mit einer 2-Euro-Münze.

3.2.3 Messaufbau

Der Messaufbau zur Charakterisierung des ersten EDSC-Chips ist einfach gestaltet. Die Messungen erfolgten an Raumluft bei Raumtemperatur, wobei sich der Chip in einem Behälter mit den Abmessungen von 50 cm x 50 cm x 50 cm befand, um unkontrollierte Luftströmungen/Konvektionsverluste und somit Rauschen im Messsignal zu vermeiden. Die Probe befand sich dabei in einem Aluminium-Tiegel mit einer Druckausgleichsöffnung, der wiederum im Tiegel des DSC-Chips Platz findet (s. Abbildung 13).

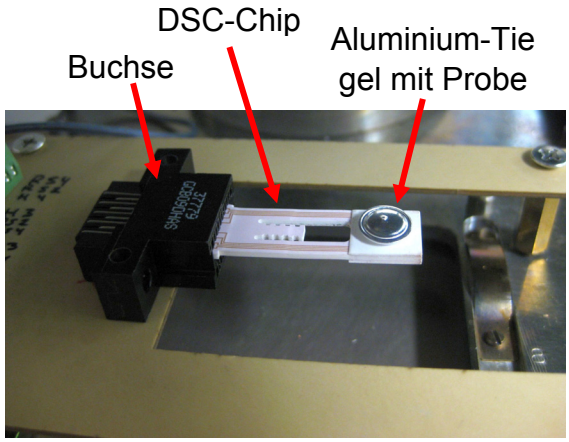


Abbildung 13: Ein EDSC-Chip eingespannt in einer Kontaktbuchse. Im Chiptiegel befindet sich eine im Aluminiumtiegel eingeschlossene Probe.

Die Messwertaufnahme der Temperatursensoren erfolgte synchron mittels zweier Digitalmultimeter Keithley DMM 2700. Der Heizstrom wurde von einer Stromquelle Keithley Source/Meter 2400 geliefert. Der Spannungsabfall am Heizer wurde

ebenfalls aufgezeichnet. Der Sensorstrom I_{Sensor} betrug lediglich 650 µA und trug nicht zur Eigenheizung der Temperatursensoren bei. Kommunikation des Rechners mit den Digitalmultimetern erfolgte über eine GPIB[§]-Schnittstelle und die Aufzeichnung der Messwerte mit Hilfe eines MS Excel Plug-In-Tools von Keithley.

Der Messaufbau ist in Abbildung 14 veranschaulicht. Die Verschaltung der Messgeräte und mit dem Heizer, den Proben- und Referenztemperatursensoren des EDSC-Chips findet sich in Abbildung 15.

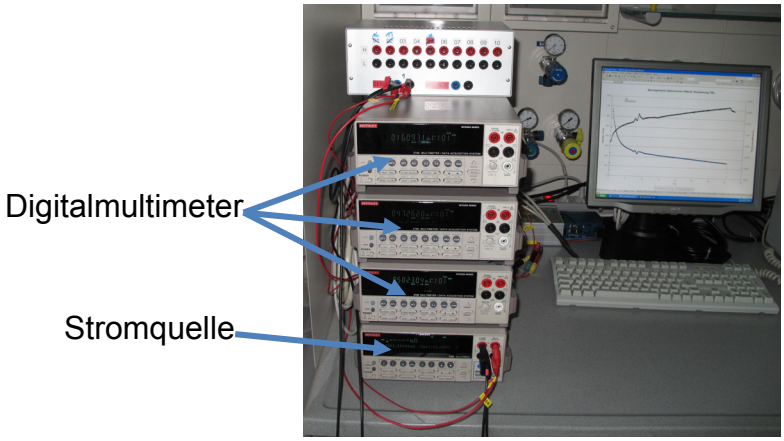


Abbildung 14: Verwendete Messgeräte

Die Thermoanalyse von Proben im EDSC-Chip erfolgt in der ersten Version des Messaufbaus nach folgendem Muster:

1. Einprägen eines konstanten Stroms I_{Heizer} in den resistiven Heizer des DSC-Messkopfes. Dadurch heizen sich Messkopf und Probe mit einem exponentiellen Verlauf auf eine Endtemperatur auf. Der eingeprägte Strom ist so gewählt, dass das Schmelzen der Probe bei einer Heizrate von > 0 K/min erfolgt. In der später umgesetzten Version des erfolgte das Aufheizen des EDSC-Chips mit einer konstanten Heizrate.
2. Synchrone Messung des Widerstands der Temperatursensoren $R_{sens,Probe}$ und $R_{sens,Ref}$ während des Aufheizvorgangs mittels der Vier-Leiter-Technik (vgl. Abbildung 15)
3. Berechnung der Temperatur des Proben- und Referenzsensors mit Hilfe der nach ϑ aufgelösten Formel 7 (s. Abschnitt 3.2.4)

[§] General Purpose Interface Bus

4. Bildung der Temperaturdifferenz zwischen dem Referenzsensor und dem Probensensor:

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{sens,Ref}} - \vartheta_{\text{sens,Probe}} \qquad (2)$$

5. Darstellung der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ in Abhängigkeit von der Probensensortemperatur $\vartheta_{\text{sens,Probe}}$

In der stark weiterentwickelten Version (s. Abschnitt 4) wurde auf eine definierte Heizrampe geregelt.

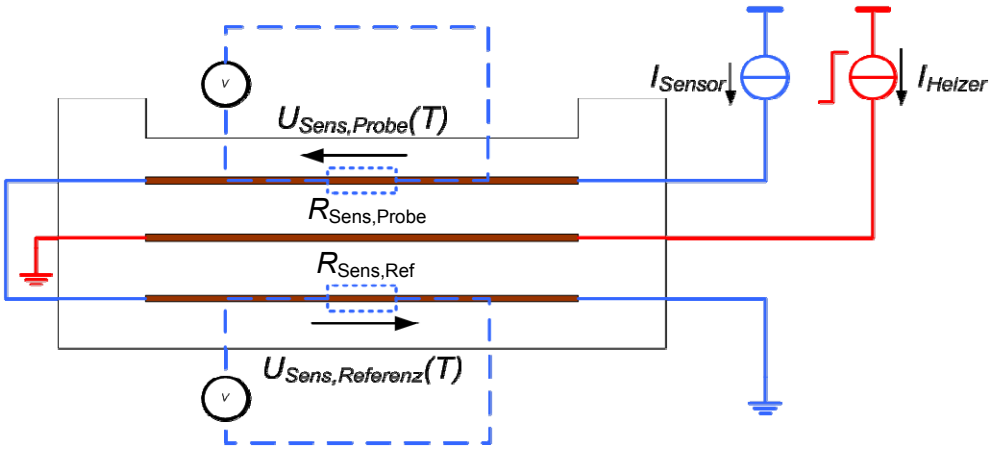


Abbildung 15: Elektrische Beschaltung des EDSC-Chips. Abgebildet ist der Querschnitt des Messkopfes mit den Temperatursensoren und dem Heizer (s. a. Abbildung 7).

3.2.3.1 Modifizierter Messaufbau

Solange der endgültige Aufbau noch nicht zur Verfügung stand, wurde der Messaufbau für erste Testmessungen unter einer inerten Atmosphäre im Labor etwas modifiziert (s. Abbildung 16). Ein inertes Spülgas – hier Stickstoff - kann mit Hilfe eines Schlauchs eingeleitet werden. Der Behälter selbst besteht aus einer inneren Kammer, die einen Durchmesser von 18 cm und eine Höhe von 8 cm hat, und einer äußeren Kammer. Um eine weitgehend sauerstofffreie Atmosphäre zu erhalten erfolgt die Gaseinleitung bis kurz einer Messung in die innere und während der Messung in die äußere Kammer. Letzteres dient der Minimierung von Verwirbelungen des eingeleiteten Spülgases. Die doppelwandige Bauweise dämpft eventuelle Raumtemperaturänderungen, um bei kurz aufeinanderfolgenden Messungen ähnliche Umgebungsbedingungen zu etablieren.

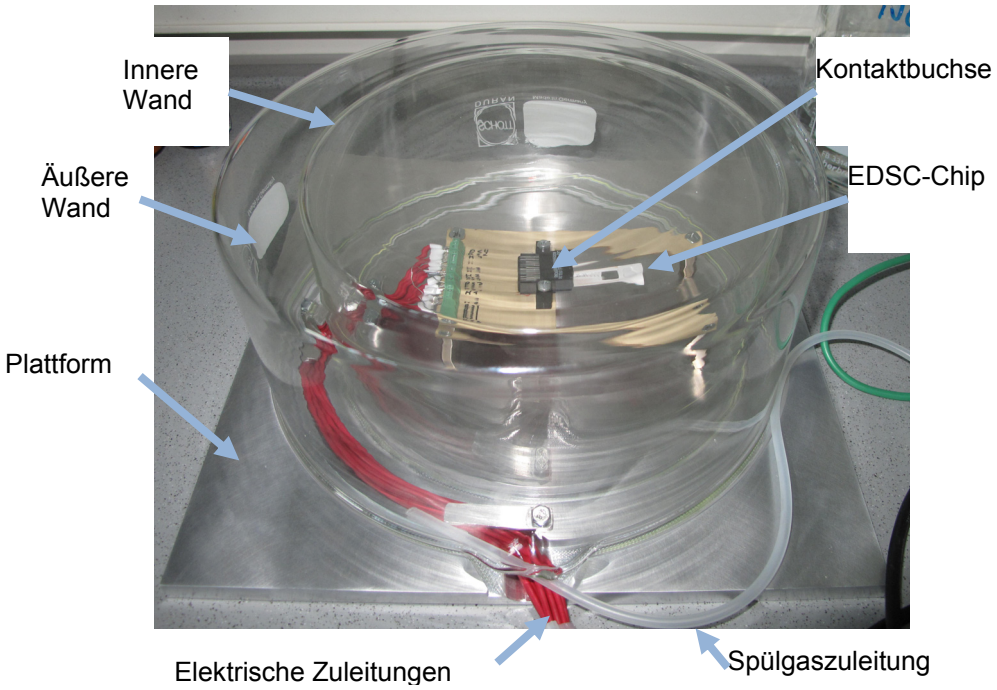


Abbildung 16: Modifizierte Messkammer mit Gaseinleitung. Verbesserte Temperaturstabilität der Messumgebung.

3.2.4 Kalibrierung der Temperatursensoren

Zur Messung der Temperatur ist eine Kalibrierung der Platinwiderstände nötig. Zu diesem Zweck wurde zunächst deren temperaturabhängige Widerstandsfunktion $R(\vartheta)$ mit Hilfe von mehreren Teststrukturen zur Messung des Schichtwiderstands identifiziert. Die Dickschicht-Teststrukturen wurden nach den Vorgaben der DIN 41850-2 hergestellt [15]. Die Messung des Schichtwidertands $R_{sq}(\vartheta)$ erfolgte mit Hilfe der 4-Leiter-Technik in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 800 °C in einem Rohrofen. Die ermittelte Temperaturfunktion der Platindickschichtwiderstände kann als ein Polynom 2. Grades angegeben werden:

$$R_{sq}(\vartheta) = R_{0,sq}\left(1 + \alpha_0\vartheta + \beta_0\vartheta^2\right) \qquad (3)$$

mit der Temperatur ϑ in °C. Unsere Grundannahme bei der Kalibrierung der Sensoren ist die Invariabilität des linearen (α_0) und des quadratischen (β_0) Temperaturkoeffizienten des Widerstands bei den hergestellten Dickschichtstrukturen. Lediglich $R_{0,sq}$ – der Bezugsschichtwiderstand bei $\vartheta = 0$ °C – weist die in der Dickschichttechnologie üblichen Schwankungen von einem Sensor zum nächsten auf. Nach dem Ansatz in Formel 4 kann der Bezugswiderstand des Temperatursensors $R_{0,sens}$ allein durch die Messung des Sensorwiderstands

$R_{sens}(\vartheta_{amb})$ bei bekannter Umgebungstemperatur ϑ_{amb} (s. Formel 5) bestimmt werden.

$$\frac{R_{0,sens}}{R_{sens}(\vartheta_{amb})} = \frac{R_{0,sq}}{R_{sq}(\vartheta_{amb})}, \tag{4}$$

$$R_{0,sens} = R_{sens}(\vartheta_{amb})\frac{R_{0,sq}}{R_{sq}(\vartheta_{amb})}. \tag{5}$$

Ersetzen von $R_{0,sq}$ in Formel 3 durch $R_{0,sens}$ aus Formel 5 ergibt die Temperaturfunktion des Sensorwiderstands $R_{sens}(\vartheta_{sens})$:

$$R_{sens}(\vartheta_{sens}) = R_{0,sens}\left(1 + \alpha_0\vartheta_{sens} + \beta_0{\vartheta_{sens}}^2\right) \tag{6}$$

Auflösung von Formel 6 nach ϑ_{sens} ergibt die Sensortemperatur als Funktion des Widerstands R_{sens}:

$$\vartheta_{sens}(R_{sens}) = -\frac{\alpha_0}{2\beta_0} + \sqrt{\left(\frac{\alpha_0}{2\beta_0}\right)^2 - \frac{1}{\beta_0}\left(1 - \frac{R_{0,sens}}{R_{sens}}\right)} \tag{7}$$

Diese Vorgehensweise erlaubt eine für die erste Charakterisierung effiziente und ausreichend genaue Temperaturkalibrierung, wodurch eine individuelle Mehrpunktkalibrierung jedes EDSC-Chips vermieden wird. Dabei wird ein absoluter Fehler von ±3 °C in Kauf genommen. Dieser kann in der Serienfertigung durch eine individuelle Kalibrierung unter Benutzung einer Kalibriersubstanz z. B. von Indium stark verringert werden.

3.2.5 Erste Messergebnisse mit dem EDSC-Chip

In Abbildung 17 ist eine Rohmesskurve von einer Indiumprobe dargestellt. Ein exponentieller Verlauf des Temperaturanstiegs liegt auf Grund der zu diesem Zeitpunkt noch nicht vorhandenen Heizratenregelung vor.

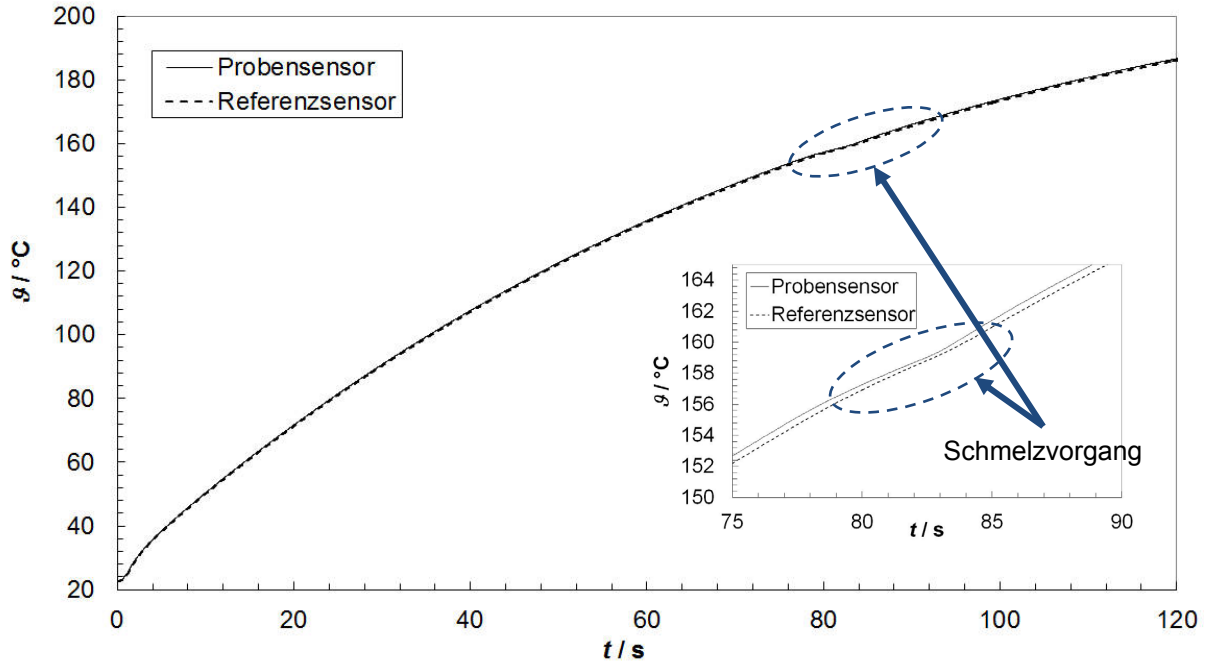


Abbildung 17: Rohmesskurve von Indium (10,993 mg). Im Einsatz ist das Signal im Schmelzzeitbereich dargestellt.

In Abbildung 18 wird eine EDSC-Differenztemperatur-Messkurve des Schmelzvorgangs mit einer Referenzmessung in einem kommerziellen DSC-Gerät verglichen. Zur Bewertung der Güte des Messgeräts kann beispielsweise die Halbwertbreite herangezogen werden. Halbwertbreite ist als die Breite eines Peaks auf halber Peakhöhe definiert und lässt auf die Trennschärfe eines DSC-Messgeräts schließen: Je schmaler der Peak, desto besser können zwei nebeneinander liegende Schmelzpunkte voneinander unterschieden und somit „getrennt“ werden.

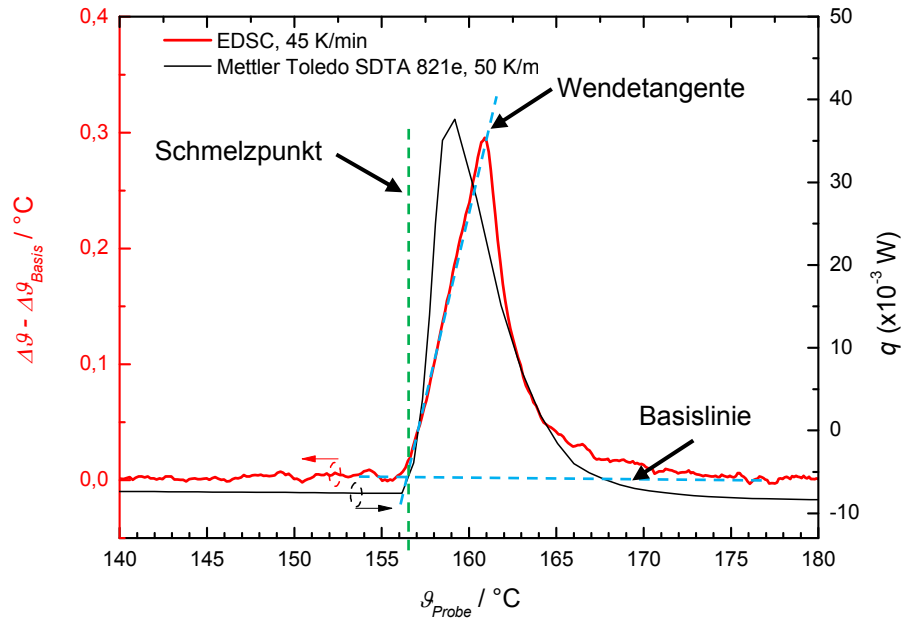


Abbildung 18: Gegenüberstellung der Thermoanalyse von Indium (m_{Probe}=10,993mg) mit dem EDSC-Chip und mit einem konventionellen DSC-Gerät. Dargestellt ist auch die Methode der Bestimmung des Schmelzpunkts mittels einer Wendetangente.

Die Halbwertbreite des Peaks in der EDSC-Messkurve ist etwas geringer als beim Messsignal des kommerziellen DSC-Geräts, was auf eine gute Trennschärfe des EDSC-Chips hindeutet. Angesichts der Tatsache, dass die EDSC-Messkurve keine weitere Signalverarbeitung erfahren hat, ein sehr gutes Ergebnis. Hier kommen die Vorteile des miniaturisierten monolithischen Aufbaus des EDSC-Chips zur Geltung: Durch den geringen Abstand zwischen dem Probensensor und der Probe (ca. 120µm) wird die parasitäre Wärmekapazität des Probensensors minimiert, was zum guten dynamischen Verhalten des EDSC-Chips führt.

3.2.6 Wiederholbarkeit der Messungen

Um die Aussagekraft einer thermischen Probenanalyse mittels des EDSC-Chips zu testen, wurde die Wiederholbarkeit von einigen charakteristischen Größen einer Messkurve ermittelt. Dazu wurden zehn Messungen ein und derselben Indiumprobe (m_{Probe} = 10.993 mg) gemacht und die gemessenen Schmelzpunkte ϑ_m, die Halbwertbreiten (Full Width at Half Maximum, *FWHM*) und die Peakhöhen ausgewertet (s.Abbildung 19). Die Probe befand sich dabei in einem Aluminium-Tiegel und ihre Position wurde während der Messungen nicht verändert. Die Heizrate während des Schmelzvorgangs betrug durchschnittlich 50 K/min.

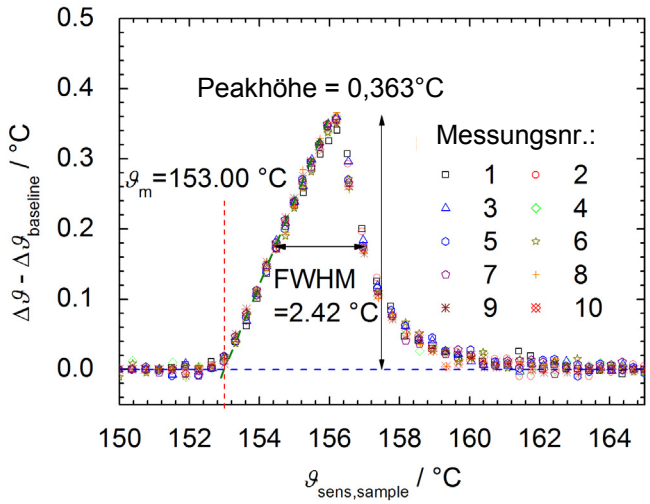


Abbildung 19: Demonstration der Wiederholbarkeit der Messungen mittels des EDSC-Chips.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunkts wurde die Tangentenmethode benutzt, bei der der Schnittpunkt der Basislinie mit der Tangente am Wendepunkt der steigenden Flanke des Schmelzpeaks gilt. Schmelzpeaks aller Messungen sind in Abbildung 19 dargestellt. Die sehr gute Wiederholbarkeit des Schmelzpunkts wird sofort aus dem Diagramm ersichtlich und wird auch durch die sehr geringe Standardabweichung des Schmelzpunkts von 0,02 °C bestätigt. Dies ist bemerkenswert, wenn man den sehr einfachen Messaufbau berücksichtigt, bei dem die Umgebung nicht thermisch stabiliert ist.

Die Temperatursensoren des EDSC-Chips wurden mit Hilfe eines vereinfachten Verfahrens thermisch kalibriert. Dabei wurde angenommen, dass die resistiven Dickschichttemperatursensoren gleiche Temperaturkoeffizienten des Widerstands aufweisen. Technologisch bedingt schwanken diese jedoch in einem gewissen Rahmen. Daher weicht der ermittelte Schmelzpunkt der Indiumprobe vom Literaturwert um -2.4% ($\vartheta_{m,ln}$=156.5986 °C [16]) ab. Eine individuelle Kalibrierung der Temperatursensoren nach einem Verfahren, welches beispielsweise in [17] beschrieben wird, würde die Genauigkeit des EDSC-Chips erheblich steigern.

Die Halbwertbreite beträgt 2,42 K, was - wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde – eine zu kommerziell verfügbaren DSC-Geräten vergleichbare Trennschärfe bedeutet. Auch die Peakhöhe von 0,363 K lässt auf eine hohe thermische Sensitivität schließen, welche eine thermische Analyse von geringen Probenmengen bzw. von niederenergetischen Phasenübergängen erlaubt.

3.2.7 Validierung des Simulationsmodells

Zur qualitativen Bewertung der Güte des verwendeten Simulationsmodells (vgl. Abschnitt 3.2.1) wurden charakteristische Größen von simulierten und gemessenen Schmelzpeaks von Indium miteinander verglichen (s. Abbildung 20). Die charakteristischen Größen in diesem Fall sind die Peakhöhe und das Verhältnis Peakhöhe/Halbwertbreite. Bei beiden Kenngrößen weichen die simulierten Werte von den gemessenen lediglich um einen Faktor von ca. 1,5 voneinander ab, was angesichts der vielen Vereinfachungen um Modell (Vernachlässigung der konvektiven Verluste an den Strukturrändern bzw. eine grobe Näherung der simulierten Geometrie an die reale) als sehr gering bezeichnet werden kann. Dieses sehr einfache Simulationsmodell kann daher weiterhin zur groben Abschätzung der Eigenschaften des EDSC-Chips herangezogen werden.

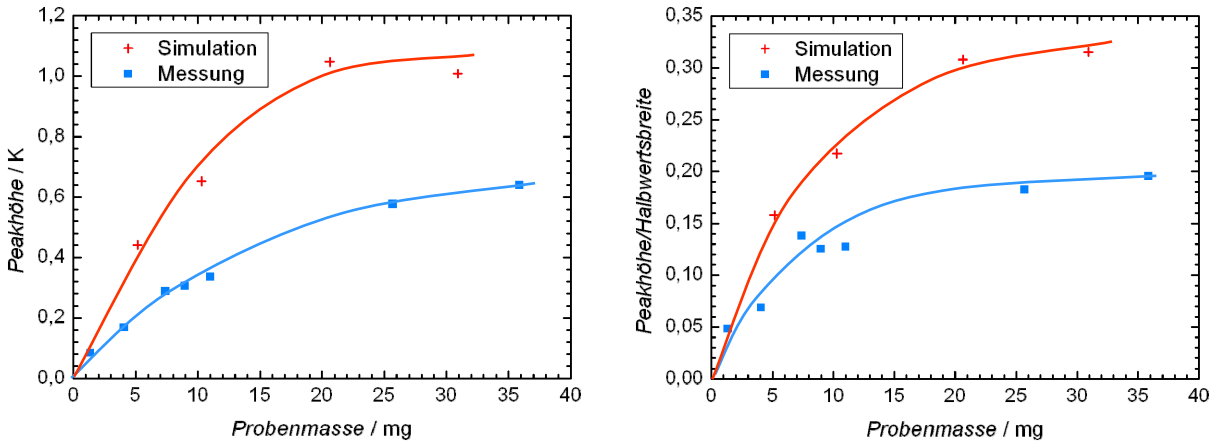


Abbildung 20: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messergebnissen am Beispiel der Peakhöhe (Diagramm links) und des Verhältnisses Peakhöhe/Halbwertbreite (Diagramm rechts) für Indiumproben

3.2.8 Weiterentwicklung des EDSC-Chips

Angesichts der sehr guten Eigenschaften des EDSC-Chips wurden weitere Versionen des Chips hergestellt (s. Abbildung 21). Die Version 2 ist eine Abwandlung der Version 1, bei der die Geometrie von wichtigen Designelementen variiert wurde. Die Version 3 wurde von der VIA electronic GmbH gefertigt. Das Design dieses Chips wurde so angepasst, dass er bereits für eine Serienproduktion geeignet wäre. Die bei der Weiterentwicklung veränderten Designelemente werden in Abbildung 22 verdeutlicht. Eine Gegenüberstellung der geometrischen Daten der betroffenen Designelemente ist in Tabelle 1 zu sehen.

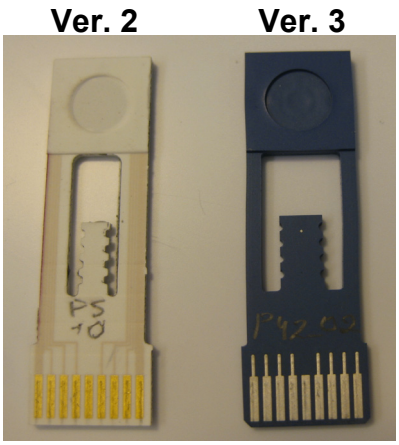


Abbildung 21: Unterschiedliche Versionen des Wärmestrom-EDSC-Chips.

Alle Verbesserungsmaßnahmen hatten zum Ziel, die Wärmeverteilung im Probentiegel zu verbessern, um damit eine höhere Sensitivität und Trennschärfe des Chips zu erreichen. So wurden in der Version 2 die Heizerzuleitungen verbreitert, um Eigenheizung in den Zuleitungen zu verringern. In der Version 3 wurden zusätzlich die Aufhängungsstege schmaler gestaltet. Beide Maßnahmen haben zur Folge gehabt, dass die Temperaturunterschiede innerhalb des Probentiegels sukzessive verringert wurden und waren somit erfolgreich.

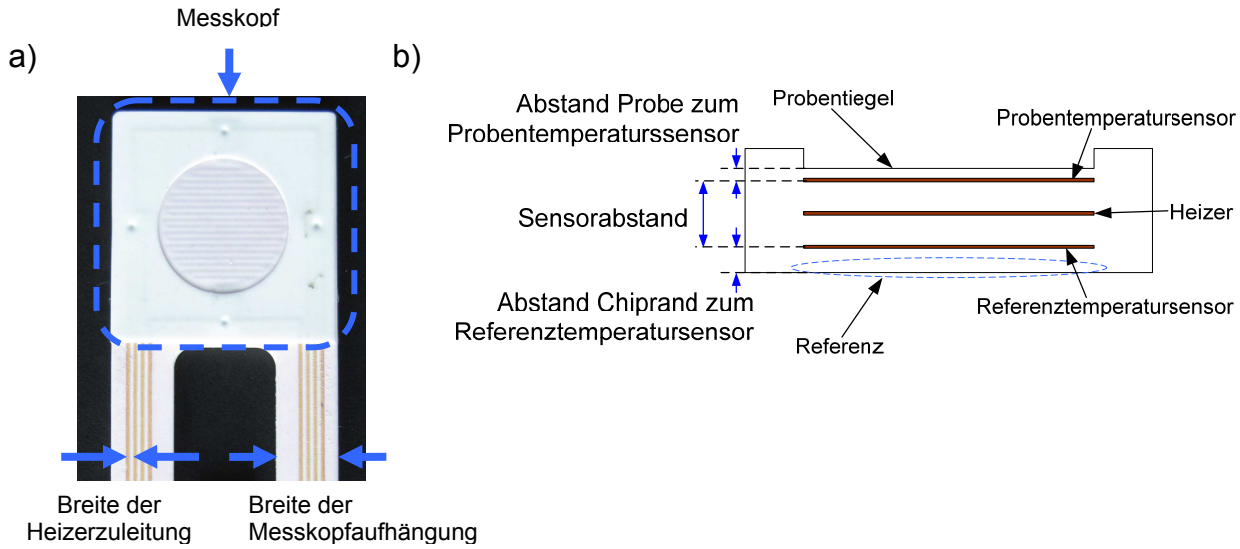


Abbildung 22: Wichtigste Bauelemente des EDSC-Chips, die bei unterschiedlichen Versionen des Chips variiert wurden. Links: Draufsicht auf den Messkopf und seine Aufhängung; Rechts: Querschnitt durch den Messkopf.

Tabelle 1: Übersicht der wichtigsten Eigenschaften verschiedener Versionen des EDSC-Chips (zur Verdeutlichung der Position auf dem Chip s. Abbildung 22)

Chip-Version	1	2	3
Masse des Messkopfes / mg	400	400	450
Breite der Heizerzuleitung / µm	200	800	800
Breite der Messkopfaufhängung / mm	3	3	1,7
Sensorabstand / µm	900	900	950
Abstand Probe zum Probentemperatursensor / µm	120	120	120
Abstand Chiprand zum Referenztemperatursensor / µm	120	120	180

3.2.8.1 Arbeiten an der Hochtemperaturversion des Einweg-DSC-Chips

Angesichts vielversprechender Resultate, die mit den EDSC-Chips basierend auf LTCC-Technologie erzielt wurden, haben die Teilnehmer des Projektbegleitenden Ausschusses beschlossen, die Arbeit an einer Hochtemperaturversion des EDSC-Chips aufzunehmen. Ein solcher Chip wäre für Arbeitstemperaturen bis zu ca. 900 °C…1000 °C geeignet und würde den Anwendungsbereich des EDSC-Chips erheblich ausweiten. Zur Herstellung eines solchen Bauteils wurde die HTCC-Technologie[**] benutzt, wobei für den Keramikmonolith calciumstabilisiertes Zirkondioxid verwendet wurde. Dieses Material wurde vom Fraunhofer IKTS Hermsdorf geliefert und war ursprünglich für Filteranwendungen entwickelt worden. Es besaß daher eine hohe offene Porosität im gesinterten Zustand - eine Tatsache, die sich als hinderlich für die Realisierung des Hochtemperatur-EDSC-Chips herausstellte: Die Metallschichten (es wurde eine für Hochtemperaturbauteile bewährte Platinpaste LPA 88-11s verwendet) bauten nicht genug Haftkraft auf der unebenen Oberfläche der Keramik auf und lösten sich während des Sintervorgangs ab (s. Abbildung 23). Die innerhalb des Keramikmonoliths vergrabenen Platinleiterbahnen wiesen zudem zahlreiche Unterbrechungen auf.

[**] HTCC: High Temperature Co-Fired Ceramics (Hochtemperatur-Mehrlagenkeramik)

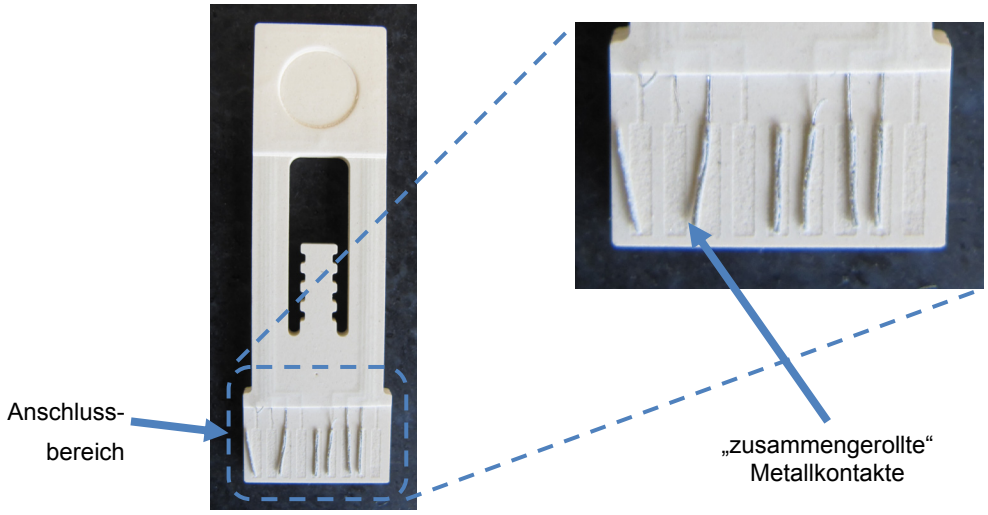


Abbildung 23: HTCC-Version des EDSC-Chips. Im Anschlussbereich des Chips sind Reste der Metallisierung deutlich zu sehen: Im Zuge der Sinterung haben sich die Schichten abgelöst und sich aufgrund innerer mechanischer Spannungen zusammengerollt.

Eine erfolgreiche Implementierung des EDSC-Chips in HTCC-Technologie erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt sehr wahrscheinlich, jedoch ist ein weiterer Forschungsaufwand nötig. Vor allem gelten nichtporöse Keramiken basierend auf Zirkondioxid oder Aluminiumoxid in Kombination mit einer Platinmetallisierung als vielversprechende Kandidaten für die Realisierung des Hochtemperatur-EDSC-Chips.

3.2.9 Kalorische Kalibrierung des EDSC-Chips

Eine weitergehende Charakterisierung des EDSC-Chips betraf dessen kalorische Kalibrierung, durch die erst eine DSC-Messung ermöglicht wird. Das Messsignal des EDSC-Chips ist die Temperaturdifferenz zwischen dem Proben- und dem Referenztemperatursensor:

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{\mathrm{sens,Ref}} - \vartheta_{\mathrm{sens,Probe}} \qquad (8)$$

Was jedoch eine DSC-Messung primär ausmacht, ist die Auftragung des Wärmestroms zwischen den beiden Temperatursensoren gegen die Probensensortemperatur. Der Wärmestrom *q* lässt sich als ein Produkt aus der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperatursensoren und dem Wärmeleitwert *k* des sich zwischen den Temperatursensoren befindlichen Materials darstellen:

$$q = k \cdot \Delta\vartheta \tag{9}$$

Der Wärmeleitwert k, der üblicherweise als Gerätefaktor bezeichnet wird, ist die Größe, die experimentell bestimmt werden muss, um den Wärmestrom vom Probensensor zum Referenzsensor aus dem Messsignal berechnen zu können. Die kalorische Kalibrierung kann unter Benutzung der Formel 10 mit Hilfe einer Probe durchgeführt werden, deren Schmelzenthalpie ΔH_{Probe} bekannt ist:

$$\Delta H_{\text{Probe}} = \int_{t_{\text{inset}}}^{t_{\text{endset}}} q \cdot dt = k \cdot \underbrace{\int_{t_{\text{inset}}}^{t_{\text{endset}}} \left(\Delta\vartheta - \Delta\vartheta_{\text{baseline}}\right) \cdot dt}_{A_{\text{peak}}} \tag{10}$$

wobei $\Delta\vartheta_{\text{baseline}}$ die Basislinie unter dem Schmelzpeak, t_{inset} und t_{endset} jeweils Anfangs- und Endzeit des Schmelzvorgangs sind (vgl. Abbildung 24). A_{peak} ist die zwischen dem gemessenen Schmelzpeak und der Basislinie eingeschlossene Schmelzpeakfläche. Zu beachten ist, dass zu Kalibrationszwecken die zeitabhängige Darstellungsweise der Messkurven herangezogen werden muss, um Überhitzungs- oder Unterkühlungseffekte zu vermeiden [1].

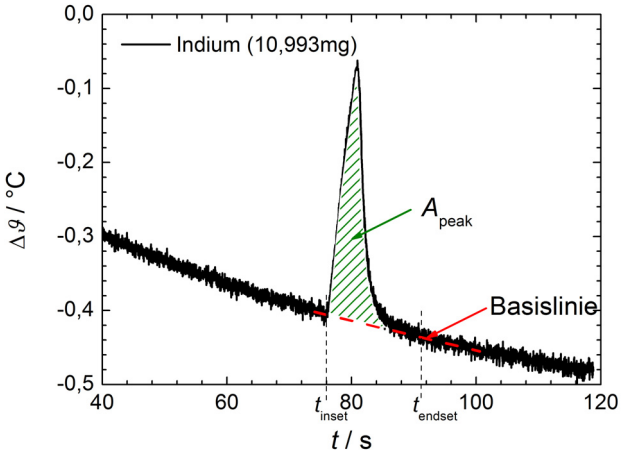


Abbildung 24: Gemessene Differenztemperatur dargestellt in Abhängigkeit von der Zeit (Indiumprobe in einem Aluminium-Tiegel der Masse 49 mg).

In Abbildung 25 ist die Schmelzpeakfläche von Indium gegen die Probenmasse bzw. gegen die bekannte Schmelzenthalpie der Indiumproben aufgetragen. An dieser Stelle wird eine weitere überaus positive wichtige Eigenschaft des Einweg-DSC-Chips deutlich: Die Fähigkeit, Phasenübergangsenthalpien in einem weiten Bereich unabhängig von der Probenmasse bestimmen zu können. Denn die Schmelzpeakfläche ist im gesamten Messbereich direkt proportional zur

Probenmasse (mind. bis 26 mg) bzw. zur Schmelzenthalpie (mind. bis 760 mJ). In dieser Hinsicht ist der EDSC-Chip mit kommerziellen DSC-Geräten absolut vergleichbar. Aus dem Diagramm ist auch ersichtlich, dass Schmelzenthalpien von kleinen Probenmengen (hier 1,3 mg) sicher bestimmt werden können. Dies deutet auf eine gute kalorimetrische Empfindlichkeit des EDSC-Chips hin.

Zur Berechnung des Gerätefaktors wird Formel 10 nach *k* umgestellt und man erhält:

$$k = \frac{\Delta H_{\text{Probe}}}{A_{\text{Peak}}} \tag{11}$$

Ermittelt man *k* zusätzlich unter Verwendung von z. B. Zinn ($\vartheta_{\text{m,Sn}} = 231{,}9°\text{C}$) und Zink ($\vartheta_{\text{m,Zn}} = 419{,}5°\text{C}$) erhält man durch Interpolation einen Gerätefaktor für den betreffenden Temperaturbereich.

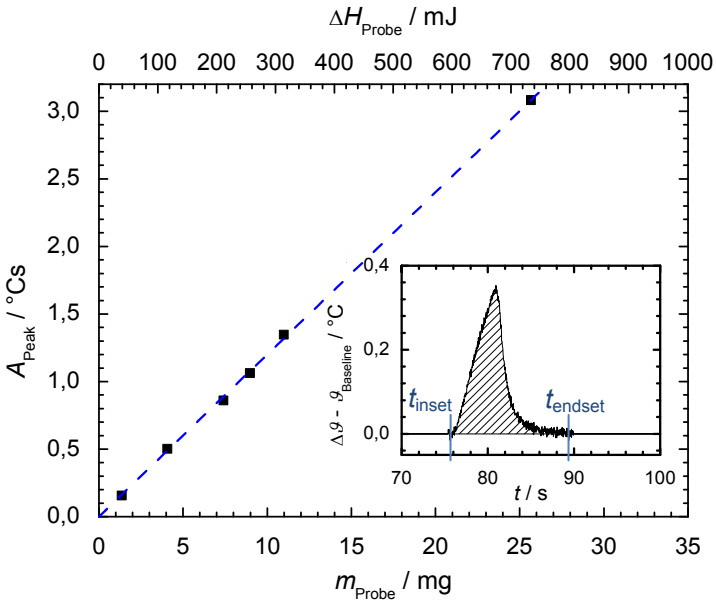


Abbildung 25: Abhängigkeit der Schmelzpeakfläche A_{Peak} von der Probenmasse m_{Probe} bzw. der Schmelzenthalpie der Proben (ΔH_{Probe}) am Beispiel von Indium. Im Einsatz ist eine Schmelzpeakfläche einer Indiumprobe (10,993 mg) beispielhaft dargestellt.

Viele kommerziell verfügbare DSC-Geräte weisen beim Gerätefaktor eine Nichtlinearität bezüglich Temperatur auf [18]. Beim EDSC-Chip liegt diesbezüglich eine lineare Abhängigkeit vor, wie in Abbildung 26 demonstriert wird. Somit können nichtlineare Korrekturfunktionen in der Signalverarbeitung des Messsignals des EDSC-Chips vermieden werden. Vor allem kann dank dieser Eigenschaft die kalorische Kalibrierung jedes einzelnen EDSC-Chips einfach gestaltet werden, was den Einfluss dieses Faktors auf die Anschaffungskosten des Chips minimiert.

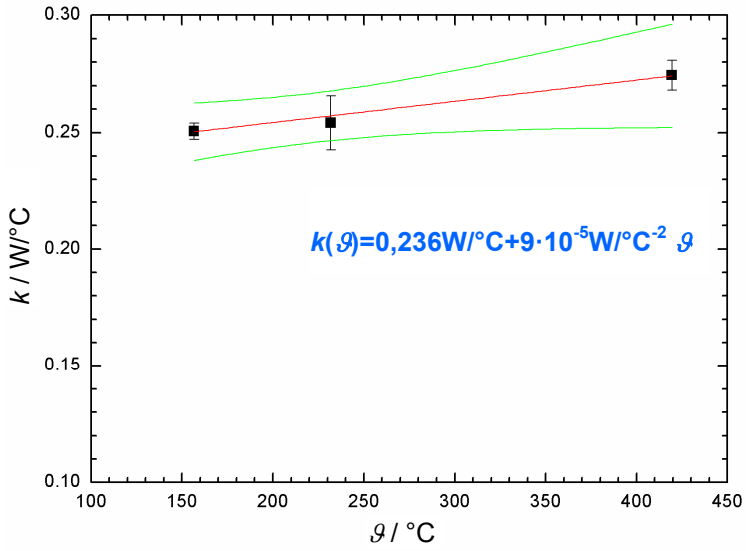


Abbildung 26: Gerätefaktor des EDSC-Chips für Thermoanalysen von Proben in Aluminium-Tiegeln für Schmelztemperaturen zwischen 150 °C und 420°C

Tabelle 2: Gerätefaktoren der Versionen 1, 2 und 3 bei 156 °C. Je niedriger der Gerätefaktor, desto höhere kalorische Empfindlichkeit weist der Chip auf.

Chipversion	Gerätefaktor *k* / W/K
1	0,250
2	0,219
3	0,098

Die Gerätefaktoren für die unterschiedlichen Chips sind in Tabelle 2 aufgeführt, aus der hervorgeht, dass jede Entwicklungsstufe eine Verringerung des Gerätefaktors und somit eine Erhöhung der kalorischen Empfindlichkeit zur Folge hatte. Es bestehen weitere Optimierungsmöglichkeiten, um die Wärmeverteilung im Chiptiegel und somit die kalorische Empfindlichkeit zu verbessern.

3.2.10 Thermoanalyse von Proben direkt im EDSC-Chip-Tiegel

Die der Entwicklung des EDSC-Chips zugrundeliegende Idee ist die Einweg-Thermoanalyse von unbekannten oder für den ordnungsgemäßen Betrieb konventioneller DSC-Geräte potentiell gefährlicher Proben. Dementsprechend besitzt der EDSC-Chip einen eigenen Tiegel (vgl. Abbildung 11), so dass die Proben ohne

Benutzung von zusätzlichen Tiegeln, welche je nach Anbieter und Ausführung zwischen 2 € und 10€ kosten, thermisch untersucht werden können.

Zum Test der Eigenschaften des Chips bei Betrieb ohne externem Tiegel wurde eine Messreihe durchgeführt, bei der analog zu den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnissen wieder die Probenmasse von Indium variiert und die Schmelzpeakfläche bestimmt wurde. Die Probenmasse betrug dabei zwischen 0,4 mg und 35 mg. Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Abbildung 27 dargestellt. Die bei der Schmelze von den Proben aufgenommene Energie (Schmelzenthalpie) liegt zwischen 11 mJ (für 0,4 mg Indium) und 1000 mJ (für 35 mg Indium). Auch hier wird eine sehr breitbandige (über zwei Größenordnungen) Linearität des Chipsignals bezüglich der Probenmasse deutlich. Diese Angaben stellen nur vorläufige Werte dar und es wird erwartet, dass sie für einen weitaus breiteren Bereich gilt, als bisher demonstriert werden konnte.

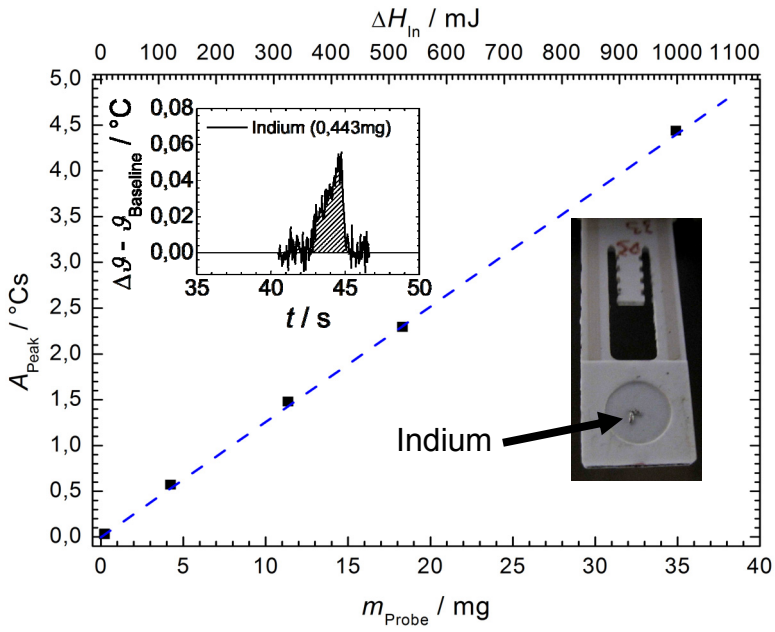


Abbildung 27: Abhängigkeit der Schmelzpeakfläche von der Probenmasse (Indium). Die Proben befanden sich im direkten Kontakt zum Chip-Tiegel. Einsätze zeigen den Schmelzpeak einer Indiumprobe von 0,443 mg (oben links) und eine Indiumprobe im Chiptiegel (unten rechts)

Die gute Messbarkeit von sehr geringen Schmelzenergien (11 mJ) zeugt von hoher kalorischer Empfindlichkeit des Chips, der somit eine gute Grundlage für ein hochsensitives und gleichzeitig günstiges DSC-System darstellt.

3.2.11 Trennschärfe

Die Trennschärfe *S* ist die Fähigkeit eines DSC-Messsystems, zwei thermische Effekte, z. B. dicht nebeneinander liegende Phasensprünge oder Schmelzpunkte zweier Substanzen in einem Gemenge, voneinander trennen zu können (vgl. Abbildung 28). Sie ist definiert als prozentuales Verhältnis zwischen der Höhe des Einschnürpunkts *a* und der des kleineren Peaks *b* [22]:

$$S = \left(1 - \frac{a}{b}\right) \cdot 100, \quad \text{in } [\%] \tag{12}$$

Eine gute Trennschärfe wird beispielsweise dann wichtig, wenn die in einem Gemenge enthaltenen Stoffe identifiziert und deren Anteile am Gemenge bestimmt werden sollen. Um dies zu erreichen müssen die jeweiligen Schmelzpunkte und Enthalpien möglichst genau bestimmt werden können. Dies gelingt nur in dem Fall, wenn die nebeneinander liegenden Peaks so voneinander getrennt sind, so dass die Anwendung des Tangentenverfahrens zur Bestimmung des Schmelzpunkts ermöglicht wird.

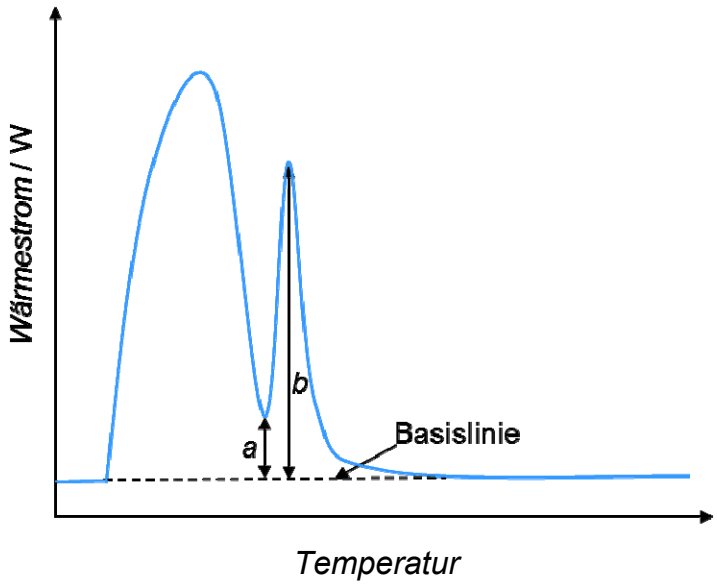


Abbildung 28: Bestimmung der Trennschärfe eines DSC-Systems aus charakteristischen Daten einer Thermoanalysenkurve

3.2.11.1 TAWN-Test mit Hilfe von Azoxydianisol

Als vergleichendes Verfahren zur Bestimmung der Trennschärfe wurde der sogenannte TAWN-Test[††] durchgeführt. Als Probensubstanz dient dabei Azoxydianisol,: eine Verbindung, die bei ca. 117 °C zu einem Flüssigkristall schmilzt und bei 134 °C einen Phasenübergang zu einer isotropen Flüssigkeit erfährt [19]. Neben Messungen mit dem EDSC-Chip wurden zu Vergleichszwecken auch Trennschärfenbestimmungen in kommerziellen DSC-Geräten durchgeführt.

Die Testbedingungen für Proben, die in kommerziellen DSC-Geräten verwendet wurden, lauten wie folgt:

- Probenmasse: ca. 5 mg
- Spülgas: Stickstoff
- Probenvorbehandlung: 5 Minuten bei 145 °C halten
- Abkühlen mit einer Heizrate von 20 K/min
- Durchführung der Thermoanalyse im Temperaturbereich zwischen 30 °C bis 165°C bei einer Heizrate von 20 K/min
- Zu Auswertungszwecken wird eine lineare Basislinie konstruiert, deren Anfangs- und Endpunkte mit der Messkurve bei 100 °C und 150 °C zusammenfallen.

Mangels einer Heizratenregelung im Messaufbau für die Vorversionen des EDSC-Chips ist die Durchführung der Messungen bei konstanten Heizraten nicht möglich. Stattdessen wurde versucht, eine durchschnittliche Heizrate im Bereich des kleineren Peaks zu erreichen, die möglichst nah an den Vorgaben ist. Zudem wurde die Probe zur Vorbehandlung lediglich auf ca. 150°C erwärmt damit, die Testsubstanz den Tiegelboden zwecks geringen Kontaktwärmewiderstands benetzt und durch Abschalten des Heizstroms bei einer Abkühlrate , die weit höher als 100 K/min ist, abgekühlt. Aus diesem Grund muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass durch unterschiedliche Probenvorbehandlung der Vergleich der Trennschärfe des EDSC-Chips und der kommerziellen Geräten nur qualitativer Natur sein kann.

Die Messergebnisse des Tests sind in Abbildung 29 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messkurven jeweils mit deren Maximalwert

[††] TAWN: Dutch Society of Thermal Analysis

(Peakmaximum) normiert und die jeweilige Trennschärfe nach Formel 12 ausgerechnet. Die Berechnung des Wärmestroms bei Thermoanalyse im EDSC-Chip erfolgt unter Benutzung von

$$q = k(\vartheta_{\text{Probe}}) \cdot \Delta\vartheta \,, \qquad (13)$$

wobei $k(\vartheta_{\text{Probe}})$ der experimentell bestimmte temperaturabhängige Gerätefaktor ist (s. Abschnitt 3.2.9). Im Bereich des kleineren Peaks ist eine etwas höhere als von TAWN-Test-Bedingungen vorgegeben Heizrate von 25 K/min erreicht worden.

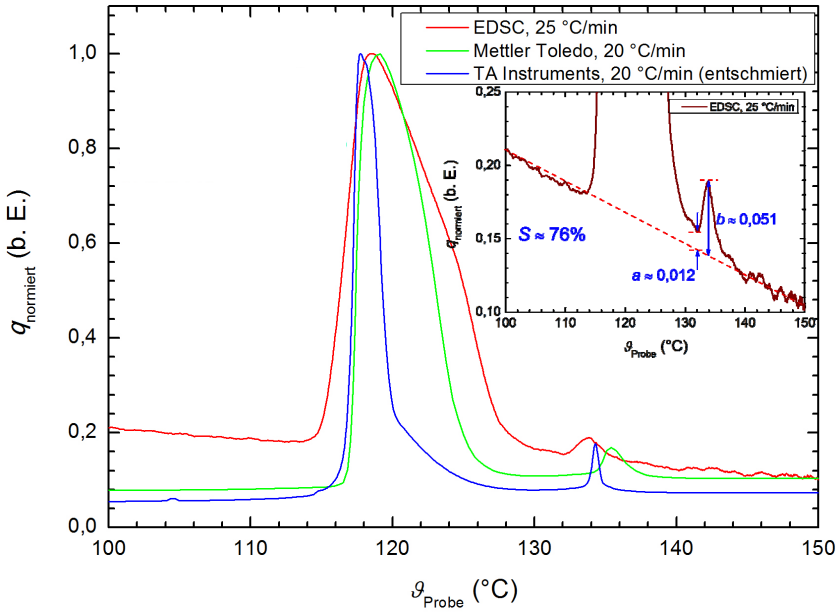


Abbildung 29: Thermoanalyse von Azoxydianisol zur Trennschärfenbestimmung. Die Heizratenangabe bei der EDSC-Messung bezieht sich auf den Temperaturbereich (132 °C ... 136 °C) um den kleineren Peak. Im Einsatz ist vergrößert der ausgewertete Bereich der EDSC-Messkurve dargestellt. Verwendete Geräte: Mettler Toledo DSC/SDTA 821e, TA Instruments Q1000. Messungen mit den kommerziellen DSC-Geräten wurden am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe (Universität Bayreuth) durchgeführt.

Die Messdaten des DSC-Geräts von TA-Instruments werden mit Hilfe eines Entschmierungsalgorithmus aufbereitet [23], auf den der Anwender keinen Einfluss mehr hat. Daher konnten die Rohmessdaten dieses Geräts nicht entnommen werden. Durch die Entschmierung werden parasitäre Wärmekapazitäten und Wärmewiderstände, die zwischen dem DSC-Sensor und der Probe vorhanden sind, kompensiert [1], wodurch weitgehend das tatsächliche thermische Verhalten der Probe wiedergegeben wird. Die dargestellte Messkurve des DSC-Geräts von Mettler Toledo wurde wie auch beim EDSC-Chip einem solchen Verfahren nicht unterworfen. Daher sind nur die Messergebnisse des Mettler-Toledo-Geräts für den Vergleich relevant.

Erwartungsgemäß hat die DSC-Messkurve des DSC-Geräts von TA Instruments eine höhere Trennschärfe, was sich in schmaleren Peaks auswirkt. Die Peaks sowohl des EDSC-Chips als auch des DSC-Geräts von Mettler Toledo sind dagegen verbreitert. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Trennschärfenbestimmung aufgeführt. So besitzt der EDSC-Chip eine nur unwesentlich geringere Trennschärfe als das Mettler Toledo DSC/SDTA 821e. Dabei ist die Angabe der Trennschärfe für den EDSC-Chip mit einer gewissen Unsicherheit aufgrund des Rauschens verbunden, welches durch Konvektionsverluste aufgrund von Strömungen des Spülgases entsteht. Das Rauschen ist im Messsignal vor allem bei Heizraten von unter 30 K/min sichtbar, was bei dieser Messung bei Temperaturen höher als 130 °C der Fall ist.

Tabelle 4: Trennschärfe des EDSC-Chips im Vergleich zu kommerziellen DSC-Geräten. Gemessen unter Zuhilfenahme von Azoxydianisol.

Gerät	*a*	*b*	*S* / %
EDSC-Chip (Version 2)	0,012	0,051	76
Mettler Toledo DSC/SDTA 821e	0,015	0,073	79
TA Instruments Q1000	0,003	0,109	97

Durch die sehr hohe Abkühlrate bei der Vorbehandlung der Probe für die Messung im EDSC-Chip ist davon auszugehen, dass der nichtkristalline Anteil im Probenmaterial höher ist als bei den in DSC-Geräten vermessenen Proben, die exakt nach der TAWN-Test-Vorschrift vorbehandelt wurden. Da in Materialien nichtkristalliner Morphologie im Vergleich zu kristallinen Materialien eine weit höhere Bandbreite an Bindungsenergien existiert, die beim Schmelzen überwunden werden müssen, produzieren nichtkristalline Materialien einen breiteren Schmelzpeak. Dieser Effekt wird beispielsweise in [24] demonstriert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Trennschärfe des EDSC-Chips tatsächlich höher liegt als durch diese Messung gezeigt wird.

3.2.11.2 Dotriacontan

Einige DSC-Gerätehersteller benutzen zur Demonstration der Trennschärfe Dotriacontan [20, 19], ein Paraffin, welches bei ca. 63 °C und 73 °C Phasenübergänge hat. Die Testbedingungen bei den Demomessungen der Hersteller sind nicht einheitlich, deshalb wurden sie in dieser Untersuchung ähnlich den Bedingungen gestaltet, wie sie beim TAWN-Test herrschen:

- Probenmasse: ca 1 mg...1,5 mg
- Spülgas: Stickstoff
- Probenvorbehandlung: Bei 100°C 5 Min. halten
- Abkühlen mit einer Heizrate von 50 K/min
- Thermoanalyse bei 50 K/min von 20 °C bis 100°C

Aus der in Abbildung 30 dargestellten Messung geht hervor, dass der EDSC-Chip auch bei diesem Test eine ähnliche Trennschärfe erreicht, wie das Gerät von Mettler Toledo. Aus den im Abschnitt 3.2.11.1 erwähnten Gründen ist eine eindeutige quantitative Aussage jedoch noch nicht möglich.

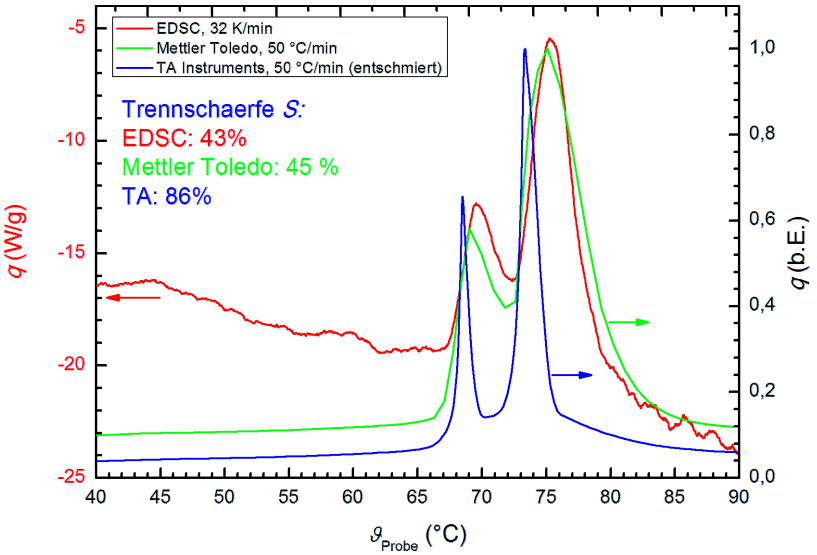


Abbildung 30: Thermoanalyse von Dotriacontan. Vergleichsgeräte : Mettler Toledo DSC/SDTA 821e, TA Instruments Q1000. Messungen mit den kommerziellen DSC-Geräten wurden am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe (Universität Bayreuth) durchgeführt.

3.2.11.3 Trennschärfe in Abhängigkeit von der Heizrate

Es wurde der Einfluss der Heizrate auf die Trennschärfe des EDSC-Chips untersucht. Dabei wurde die Dotriacontan-Probe direkt im Chip-Tiegel platziert und Heizraten von 61K/min bis 237 K/min im Schmelzbereich erreicht (s. Abbildung 31). Die alle 50 ms aufgenommenen Messpunkte wurden mit einem gleitenden Durchschnitt von 10 Punkten geglättet.

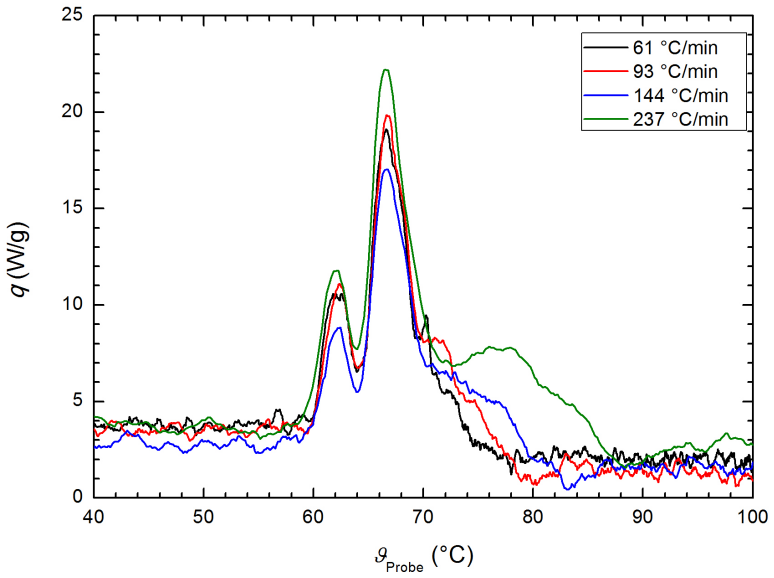


Abbildung 31: Thermoanalyse von Dotriacontan (1,532 mg) im EDSC-Chips bei unterschiedlichen Heizraten. Probe befand sich im direkten Kontakt zum Chiptiegel. Die Messkurven wurden mit einem gleitenden Durchschnitt von 15 Messpunkten geglättet.

Trägt man die errechnete Trennschärfe gegen die Heizrate auf (s. Abbildung 32), so wird für die geglätteten Messkurven ein leichter Abfall der Trennschärfe mit zunehmender Heizrate festgestellt. Jedoch ist bei den nicht geglätteten Originalmessdaten keine Abnahme feststellbar. Einer Abnahme der Trennschärfe der geglätteten Messdaten kann dadurch entgegengewirkt werden, dass die Abtastrate (hier 20 Hz) entsprechend der Heizrate erhöht wird. Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Trennschärfe in diesem Fall nicht von der Heizrate, sondern entscheidend von der Signalverarbeitung abhängt.

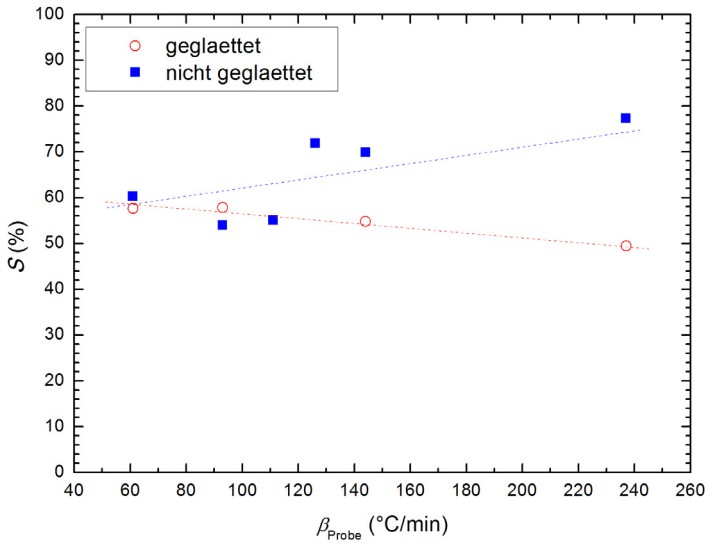


Abbildung 32: Trennschärfe des EDSC-Chips aufgetragen gegen die Heizrate. Messung von Dotriacontan (1,532 mg) im direkten Kontakt zum Chiptiegel.

3.2.12 Möglichkeit zur Wärmekapazitätsmessung

Mit dem DSC-Messverfahren lässt sich auch die Wärmekapazität von Proben messen. Aufgrund der sehr niedrigen Wärmeaufnahme der Proben bei Temperaturerhöhung innerhalb eines Aggregatzustandes im Vergleich zur Wärmeaufnahme beim Schmelzvorgang, muss ein DSC-Gerät eine genügend hohe kalorische Empfindlichkeit besitzen, um ein zuverlässiges Messergebnis zu liefern.

Es wurden mehrere DSC-Messungen durchgeführt, mit denen die Eignung des EDSC-Chips für Wärmekapazitätsmessungen untersucht wurde. Hierzu wurden besondere Vorkehrungen während der Messungen getroffen, wie beispielsweise möglichst konstante Umgebungstemperatur und konstanter Durchsatz des Spülgases in der Messkammer. Erzielt wurden diese Bedingungen durch Überwachung der Chiptemperatur mit dem Ziel, alle Messungen bei gleicher Umgebungstemperatur zu starten. Ein weitgehend konstanter Durchsatz von Stickstoff als Spülgas wurde durch die Einstellung des Drucks am Druckminderer erreicht.

Seitens der Messtechnik wurde eine Leerkurvenkompensation durchgeführt. Diese besteht darin, dass vor einer Thermoanalyse einer Probe eine Leermessung unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, bei der der Probentiegel leer ist. Das Ergebnis der Leermessung wird anschließend von der eigentlichen Thermoanalyse subtrahiert. Auf diese Weise werden Asymmetrien des EDSC-Chips kompensiert,

was im Wesentlichen die Entfernung der Wärmekapazität des Chiptiegels aus dem Messergebnis bedeutet. Dieser Vorgang wird durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\Delta\vartheta_{sens,komp} = \Delta\vartheta - \Delta\vartheta_{leer} \tag{14}$$

Die angewandte Methode der Wärmekapazitätsmessung ist die sogenannte Direktmessung, bei der die Wärmekapazität aus dem gemessenen Wärmestrom berechnet wird. Die Wärmekapazität ist folgendermaßen definiert [1]:

$$C = \frac{q}{\beta}, \tag{15}$$

wobei β die gemessene Heizrate des Probentemperatursensors ist. Durch Einsetzen von Formeln 9 und 14 in Formel 15 erhält man für die Wärmekapazität:

$$C = \frac{k \cdot \Delta\vartheta_{sens,komp}}{\beta} \tag{16}$$

3.2.12.1 Messergebnisse

Es wurden mehrere Thermoanalysen von mehreren Indiumproben durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 zu sehen. Qualitativ ist festzustellen, dass erwartungsgemäß die Wärmekapazität von Proben größerer Masse höher ist als die der kleineren. Jedoch konnte die Wärmekapazität von sehr geringen Probenmengen (m_{Probe}≈1 mg) nicht gemessen werden. Im Gegensatz dazu können Wärmekapazitäten von Indiumproben von >10 mg mit geringen Abweichungen vom Literaturwert gemessen werden (s. Tabelle 5).

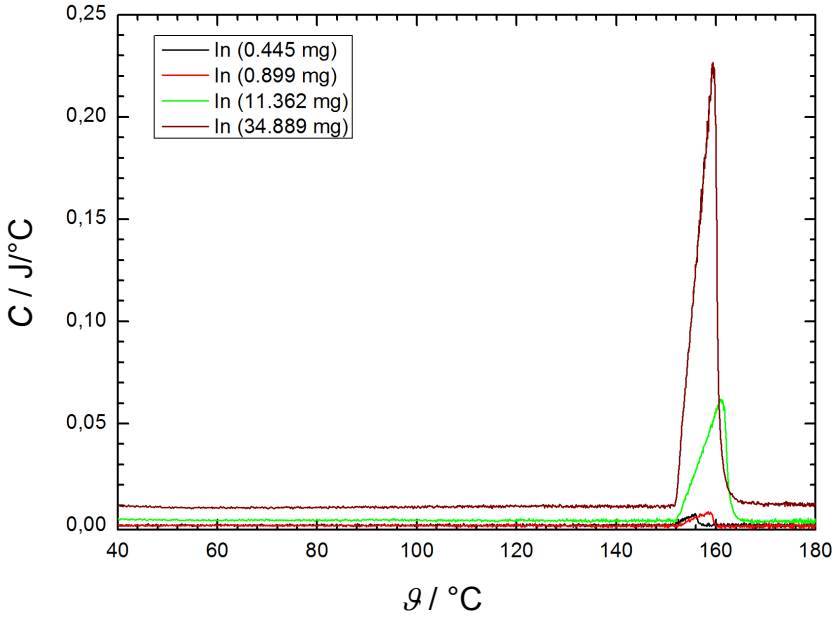


Abbildung 33: Wärmekapazität von Indiumproben unterschiedlicher Massen. Die Proben liegen direkt auf der Tiegeloberfläche des Messkopfs.

Tabelle 5: Gemessene Wärmekapazität von Indium im Temperaturbereich von 112 °C bis 125°C und deren Abweichung von Literaturwerten aus [16].

m_{Probe} / mg	C_{mess} / mJ/°C	C_{lit} / mJ/°C	C_{err} / mJ/°C	*rel. Abweichung* / %
11,362	2,60	2,46	-0,14	-5,7
34,889	9,60	10,67	1,07	10,0

Zur Berechnung der relativen Abweichung wurde Formel 17 benutzt:

$$rel..\ Abweichung = \left(1 - \frac{C_{mess}}{C_{lit}}\right) \cdot 100 \quad \text{in [\%]} \tag{17}$$

Die Abweichungen vom Literaturwert beruhen auf unterschiedlichen Umgebungsbedingungen während der Probenanalyse und der Leermessung, die aufgrund des sehr einfachen Messaufbaus nicht vollständig kontrollierbar sind. Dennoch ist die maximale Abweichung von nur C_{err}=1,07 mJ/K ein sehr geringer Wert angesichts der Einfachheit des Messaufbaus und der Tatsache, dass auch bei kommerziell verfügbaren DSC-Geräten Abweichungen von ca. 3 % üblich sind [21].

4 Demonstrator des portablen Einweg-DSC-Systems

Der erste Demonstrator eines auf dem Einweg-DSC-Chip basierten DSC-Systems ist sehr kompakt und hat die Abmessungen 20 cm x 9 cm x 7 cm (s. Abbildung 34). Der EDSC-Chip befindet sich in einer gas- und vakuumdichten Miniatur-Glashaube mit einer Gaszu- und Abfuhr. Im Gehäuse ist die Regelungselektronik für das Aufheizen und Abkühlen des Chips mit konstanter Heiz- bzw. Kühlrate, sowie die Messelektronik zum Auslesen des Widerstands der Temperatursensoren integriert. Die derzeitige Geräteversion wird über eine RS232-Schnittstelle (seriell) mit dem PC verbunden und wird über ein 12 Volt-Steckernetzteil mit maximalem Strom von 700 mA versorgt. Die spätere Endversion wird über eine USB3-Verbindung mit dem PC verbunden und erhält ihre Stromversorgung über das USB-Kabel vom Rechner.

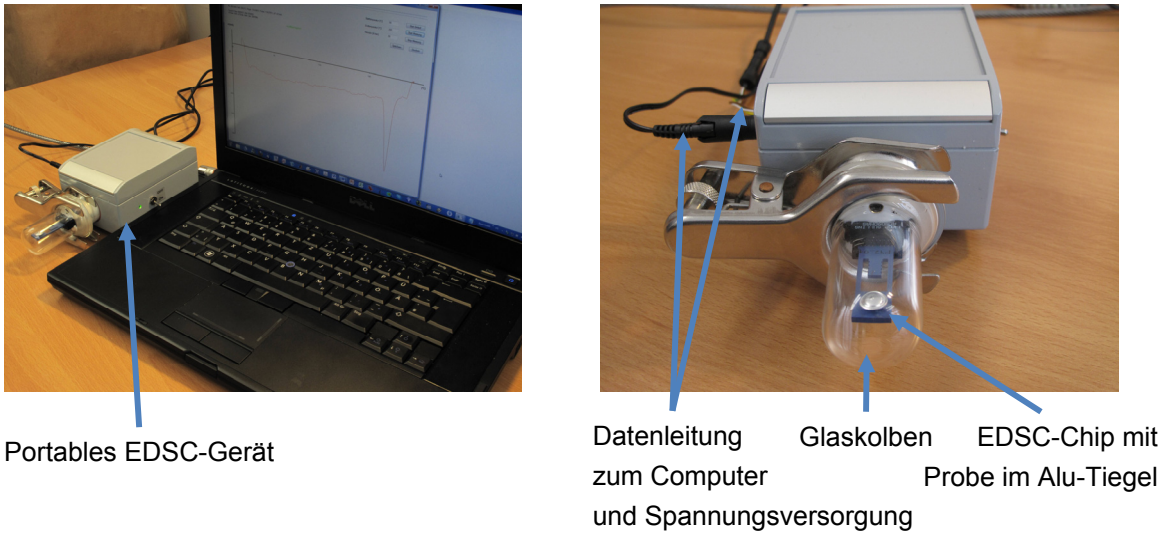


Abbildung 34: a) Demonstrator des portablen EDSC-Geräts neben dem daran angeschlossenen Notebook zur Auswertung der DSC-Messungen; b) Großaufnahme des portablen EDSC-Geräts

Die Steuerung des EDSC-Geräts und die Messauswertung erfolgt über den angeschlossenen PC mit Hilfe einer eigens für dessen Betrieb geschriebenen Software. In Abbildung 35 ist eine erste DTA-Analyse einer Indiumprobe dargestellt, die mit dem Demonstrator aufgenommen wurde. Man sieht deutlich den Schmelzpeak bei 157 °C.

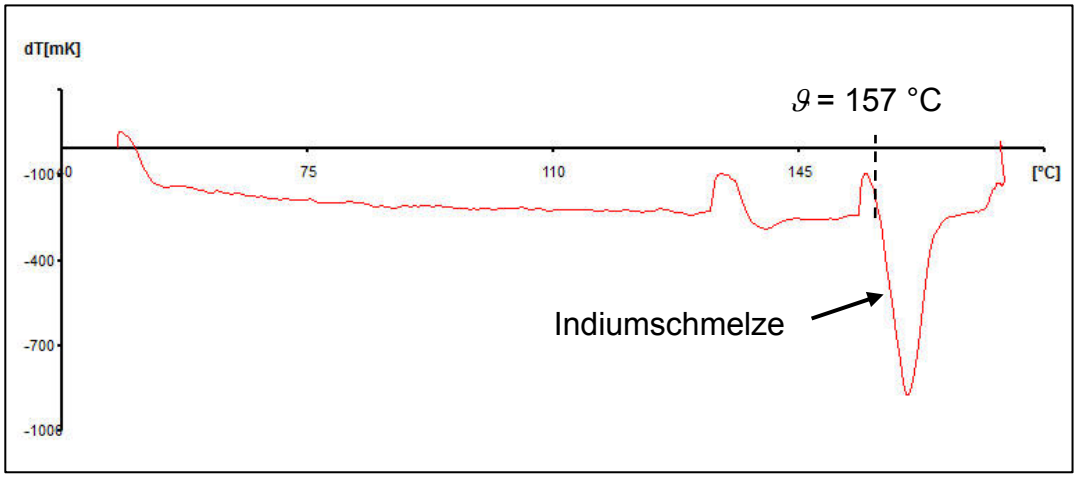


Abbildung 35: DTA-Messkurve aufgenommen mit dem Demonstrator des EDSC-Geräts. Probe: Indium, 25,667 mg im Al-Tiegel der Masse 49 mg.

5 Fazit

Die Ergebnisse der Charakterisierung des EDSC-Chips zeigen, dass das Einsatzgebiet des EDSC-Chips im Großen und Ganzen demjenigen der gegenwärtig am Markt befindlichen DSC-Geräte entspricht. Allerdings ist der Aufbau des DSC-Chips einfacher als der eines in kommerziellen DSC-Geräten verwendeten DSC-Sensors. Somit liegen auch die Beschaffungskosten für den EDSC-Chip eine oder zwei Größenordnungen unter denen eines herkömmlichen DSC-Sensors. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass in einem klassischen DSC-Gerät mit dem Ofen eine weitere Komponente enthalten ist, die einen hohen zweistelligen Prozentsatz der Beschaffungskosten allein an Reparaturkosten (ca. 10000€…15000€) verursachen kann. Berücksichtigt man diese Tatsache, wird der EDSC-Chip, der ja keinen zusätzlichen Ofen benötigt, finanziell noch attraktiver.

Ein neuartiger keramisch-integrierter DSC-Chip, der nur 11 mm x 39 mm x 1,5 mm groß ist und keinen externen Ofen benötigt, wurde entwickelt und grundlegend charakterisiert. Aufgrund der geringen Herstellungskosten ist er auch für den einmaligen Gebrauch geeignet. Die Schmelzpeakfläche des Messsignals hängt linear von der Probenmasse ab (bis zu 35 mg Indium). Zudem bleibt die Schmelzpeakfläche bis zu Heizraten von mindestens 320 K/min konstant. Der Gerätefaktor hängt im Bereich von 150 °C bis zu 420 °C weitgehend linear von der Temperatur ab. Die Trennschärfe ist vergleichbar mit kommerziell erhältlichen Geräten. Schmelzenthalpie von kleinen Proben mit einer Masse von 0,3mg kann genau bestimmt werden, was von einer hohen kalorimetrischen Empfindlichkeit zeugt.

Das Messsignal des EDSC-Chips ist in vielfacher Sicht linear bzw. von Messbedingungen unabhängig. Diese Eigenschaften halten den schaltungstechnischen Aufwand und somit die Fertigungskosten eines auf dem EDSC-Chip basierenden DSC-Systems niedrig. Aus der Perspektive eines Anwenders bedeutet dies neben beträchtlicher Kosten- auch erhebliche Zeitersparnis im Laboralltag, da sowohl Kalibrierung als auch Thermoanalysen in kürzester Zeit erfolgen können.

Die geringen Abmessungen und der niedrige Stromverbrauch befähigen das Gerät zu einem portablen Einsatz. Denkbar wäre z.B. das Betreiben des Gerätes an einem

Laptop mit USB3-Schnittstelle.

Die kompakten Abmessungen und die geringe Wärmekapazität mit dem daraus resultierenden geringen Energieverbrauch lassen die erstmalige Entwicklung eines portablen DSC-Systems zu. Ein Demonstrator eines solchen DSC-Systems ist bereits entwickelt worden. Nach einer Evaluations- und Entwicklungsphase ist die Markteinführung eines EDSC-Systems geplant.

5.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen der Ergebnisse

Während dieses Projekts wurde der wissenschaftliche Nachweis der Funktionsfähigkeit eines neuartigen, dennoch sehr einfachen und robusten Bauelements für kalorimetrische Materialanalysen erbracht, das alle Anforderungen an ein zuverlässiges DSC-Messsystem erfüllt und in einigen wichtigen Eigenschaften sich vom Stand der Technik abhebt.

Dazu wurde eine theoretische Grundlage zum Entwurf eines solchen DSC-Systems geschaffen. Dadurch ist es möglich, den DSC-Sensor mit einem integrierten Heizer effizient weiter zu entwickeln bzw. bei Bedarf für bestimmte Anwendungsfelder zu optimieren. Des Weiteren wurde die technologische Machbarkeit demonstriert. Das Resultat ist ein kostengünstig herzustellendes Bauelement, welches außerdem vergleichbare Ergebnisse liefert wie die verfügbaren kommerziellen Geräte. Dabei betragen die laufenden Betriebskosten (Kapitalaufwand, Zinsen, Abschreibungen, Rüstkosten, Materialkosten, Reparaturen) eines DSC-Systems basierend auf dem Einweg-DSC-Chip voraussichtlich nur einen Bruchteil der Betriebskosten eines derzeit auf dem Markt verfügbaren DSC-Systems.

5.2 Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft

Für den Anbieter eines solchen DSC-Systems erlaubt dessen Modularität eine sehr viel einfachere Anpassung der Produktpallette an die Marktgegebenheiten. Auf der anderen Seite bietet dieses DSC-System für den Kunden den enormen Vorteil, ein Produkt zu erwerben, welches schnell und vor allem kostengünstig an unterschiedlichste Einsatzgebiete angepasst werden kann. Auch ein anwenderspezifisches DSC-System lässt sich mit geringen Kosten realisieren. Dies würde sowohl in der industriellen als auch in der universitären Forschung eine noch

nie dagewesene Flexibilität bieten, die beispielsweise einen Wechsel des Forschungsschwerpunkts ohne die üblichen Investitionskosten erlaubt.

Durch das Angebot eines erschwinglichen DSC-Systems wird der Kreis der Nutzer dieses Materialanalyseverfahrens erweitert. Dies sollte eine Beschleunigung der Abläufe in der industriellen Materialforschung zur Folge haben. Auch eine Erschließung von neuen Forschungskapazitäten in Unternehmen, deren „kritische Masse“ bisher für eigene Materialforschung nicht ausgereicht hat, wäre möglich.

Ein solch günstiges DSC-System kann dazu werden auch bei kleineren Unternehmen in der Produktion eine schnelle und zugleich aussagekräftige Qualitätssicherung bei der Herstellung von z. B. Metalllegierungen und Polymeren zu etablieren.

Desweiteren könnten KMU mit geringer Kapitalstärke als Dienstleister speziell im Nischenmarkt der Thermoanalyse von problematischen Stoffen auftreten.

Der neue DSC-Chip rundet die Palette an verügbaren thermoanalytischen Messgeräten sozusagen nach unten ab und ermöglicht erstmals die Öffnung bisher unzugänglicher Marktsegmente. Durch einen abgeschätzten Verkaufspreis von unter 10 T€ für ein Komplettgerät inklusive Steuerung und Auswertesoftware werden Marktbereiche zugänglich, für welche die DSC bisher zwar sinnvoll, aber zu teuer war (z.B. Abfallverwertung, Fertigungs- und Wareneingangsprüfung in kleineren Unternehmen, Institute, Schulen, Apotheken etc.). Daneben ist ein solches Gerät auch attraktiv für alle Anwendungen, wo eine Kontamination des Sensors teure und zeitraubende Instandsetzungsmaßnahmen bedingt hätte (Schadstoffanalysen, Explosivstoffe, Stabilitätsuntersuchungen etc.). Nicht zu vergessen ist die aufgrund des geringen Leistungsbedarf völlig neue Möglichkeit, Messungen vor Ort oder off-road vorzunehmen: Das Gerät kann über eine USB-3-Schnittstelle an einem entsprechenden Laptop sogar ohne Netzversor-gung betrieben werden.

Wir rechnen mit einer schnellen Erschließung der neuen Marktsegmente, da die Anwendung hier derzeit praktisch konkurrenzlos ist.

Die Differenzkalorimetrie wird durch den Einsatz im Lehrbetrieb an Schulen und Hochschulen eine deutliche Verbesserung des Bekanntheitsgrades und damit des späteren Einsatzes in der Industrie erfahren. Damit ist die Innovation für die gesamte Branche von Vorteil.

5.2.1 Mitteilung der Ergebnisse im Projektbegleitenden Ausschuss

Die Forschungsstelle teilt Details der erzielten Ergebnisse den Firmen mit, die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses sind. Diese beinhalten nicht nur Messergebnisse aus denen die Eigenschaften des Einweg-DSC-Chips hervorgehen, sondern unter anderem auch das Design in Form von technischen Zeichnungen und die verwendeten Materialkombinationen. Mit diesen Daten sind Firmen im Rahmen ihrer Möglichkeiten in der Lage, die Einweg-DSC-Chips selbst herzustellen und weiterzuentwickeln. Die Ergebnisse sind auch einem breiten Fachpublikum auf internationalen Konferenzen vorgestellt worden. Auf der Tagung „Sensoren und Messsysteme 2010“ in Nürnberg wurde die Arbeit sogar als Übersichtsvortrag ausgewählt. Der hier vorliegende Abschlussbericht wird auch auf der Homepage des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien zu finden und somit für die Allgemeinheit zugänglich sein.

5.2.2 Patentanmeldung:

Im Zusammenhang mit diesem Projekt ist ein Schutzrechtsantrag gestellt worden J. Kita, W. Missal, R. Moos, F. Rettig, E. Wappler, Keramischer DSC-Chip, Aktenzeichen DE 10 2009 056338.

5.2.3 Konferenzbeiträge und Publikationen in referierten Zeitschriften:

(1) W. Missal, J. Kita, E. Wappler, R. Moos, Neuartige DSC-Messzelle mit integriertem Ofen und Tiegel in LTCC-Technologie, Sensoren und Messsysteme 2010, 18. - 20. Mai 2010, Nürnberg, Paper 118

(2) W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Gora, A. Kipka, T. Bartnitzek, F. Bechtold, D. Schabbel, B. Pawlowski, R. Moos, Miniaturized Ceramic Differential Scanning Calorimeter with Integrated Oven and Crucible in LTCC Technology, Eurosensors XXIV, September 5 - 8, 2010, Linz, Austria, in Procedia Engineering, 5, 940-943 (2010), Open access doi: 10.1016/j.proeng.2010.09.263

(3) J. Kita, W. Missal, E. Wappler, R. Moos, DSC-Chip in LTCC Technology – Feasibility Study, 34th International Microelectronics and Packaging IMAPS Conference, Wrocław, Poland 22. - 25. September 2010, p. 182

(4) W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Gora, A. Kipka, T. Bartnitzek, F. Bechtold, D. Schabbel, B. Pawlowski, R. Moos, Miniaturized Ceramic Differential Scanning Calorimeter with Integrated Oven and Crucible in LTCC Technology, Sensors and Actuators A: Physical (in press 2011), doi: 10.1016/j.sna.2011.01.025

(5) J. Kita , W. Missal , E. Wappler , T. Bartnitzek , B. Pawlowski , A. Kipka , R.Moos, Development of a Novel LTCC-Chip for Fast DSC-Analysis, IMAPS/ACerS 7th Int'l Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT 2011), San Diego, CA, 5. - 7. April 2011

(6) R. Moos, W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Gora, A. Kipka, T. Bartnitzek, F. Bechtold, D. Schabbel, B. Pawlowski, Einweg-DSC-Chip, Sensor 2011, fms-Sondersession, Nürnberg, 7. - 9. Juni 2011

Desweiteren ist eine Veröffentlichung zu neuesten Ergebnissen in einer begutachteten Fachzeitschrift und noch eine weitere bezüglich der Herstellungstechnologie in Arbeit.

Details der Ergebnisse sollen auch in der Dissertation von Herrn Dipl.-Ing. W. Missal, die sich derzeit in Arbeit befindet, veröffentlicht werden.

5.3 Ausblick

Der Einweg-DSC-Chip ist auf Grund seiner geringen Masse, kleinen Abmessungen und einfacher Handhabung für eine mobile Thermoanalyse prädestiniert. In der vorliegenden Form ist es mit ihm möglich, eine mobile Differenzthermoanalyse (DTA) durchzuführen. Dies ist die ursprüngliche Form der Thermoanalyse, bei der lediglich die Phasenübergänge identifiziert werden können, jedoch nicht die zu den Reaktionen zugehörigen Enthalpien. Die Messung letzterer ist nur dann möglich, wenn die Masse der Proben bekannt ist. Für mobile Messungen der Probenmasse kann in das portable DSC-System eine Waage integriert werden. Möglich ist auch eine Integration der Wiegefunktion in die Struktur des EDSC-Chips, was eine mobile und kostengünstige thermogravimetrische DSC-Analyse (TGA-DSC) erlauben würde.

Nur ansatzweise konnte an einer Hochtemperatur-Version des EDSC-Chips gearbeitet werden, die auch für Temperaturen bis 1400°C geeignet ist, und somit ein noch weiteres Einsatzgebiet erschließen könnte. Dies könnte Gegenstand eines Fortsetzungsprojektes sein.

6 Das Projekt und die Zuwendung

6.1 Darstellung der Verwendung der Zuwendung

Für die erfolgreiche Fertigstellung des Projekts wurden Herr Dipl.-Ing. Wjatscheslaw Missal vom 16.3.2008 - 30.9.2010, also praktisch über die gesamte Projektlaufzeit sowie Frau Dipl.-Ing. Daniela Schönauer und Herr Dr.-Ing. Jaroslaw Kita kurzzeitig eingesetzt. Die Angemessenheit dieses Einsatzes ergibt sich aus der Tatsache, dass dieses hochinnovative Forschungsprojekt eine intensive Einarbeitungszeit sowohl in das Wesen der Kalorimetrie als auch in die Elektrotechnik und die Herstellungstechnologien voraussetzt. Aus diesem Grund wurde der Mitarbeiter Herr Missal (Elektrotechnik, Fachrichtung Mikrosystemtechnik), der über eine entsprechende Ausbildung verfügt, für dieses Projekt eingesetzt und während der gesamten Projektlaufzeit nicht ausgetauscht. Zur Bearbeitung einzelner technologischer Fragestellungen wurden die erfahreneren Mitarbeiter Fr. Schönauer und Herr Dr. Kita zeitweise zum Projekt hinzugezogen. Unterstützt wurden die Arbeiten durch die studentische Hilfskraft Herr cand.-ing. Thomas Stöcker, der von 2008 - 2010 das Projekt auf praktischer Ebene im Labor vorantrieb.

Alle Ausgaben für wissenschaftliches Personal entsprachen dabei den Genehmigten.

Großgeräte über 2500 € wurden nicht beschafft. Die anderen Ausgaben (Pauschalen) wurden für den üblichen Laborbedarf aufgewendet.

Als kleine Änderung wurde beschlossen und genehmigt, auf die randständigen Tests mit kritischen Materialien (alkalihaltigen Filterstäuben) zu verzichten zugunsten typischer Tests, wie sie für klassische DSC-Geräte üblich sind. Diese Messungen konnten an der Forschungsstelle, dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, durchgeführt werden. Aus diesem Grund hat der Projektbegleitende Ausschuss am 24.11.2009 beschlossen, Arbeiten am Arbeitspaket AP4d (Test mit kritischen Materialien) zugunsten der Entwicklung weiterer Versionen des EDSC-Chips (Arbeitspaket AP2b), die den Anwendungsbereich des Chips erweitern, auszusetzen. Das Arbeitspaket wurde dementsprechend zeitlich ausgedehnt. Die dafür vorgesehenen Finanzmittel wurden zu Personalkosten am Lehrstuhl für

Funktionsmaterialien umgewidmet.

Dadurch konnte letztendlich sichergestellt werden, dass das Projekt so erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

6.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Wie aus den o.g. Ausführungen hervorgeht, wurde das gesamte Budget in der bewilligten Projektzeit sowie in der bewilligten Höhe benötigt und verbraucht. Wie ausgeführt wurden die Fördermittel zielgerichtet verwendet - was sich auch daran erkennen lässt, dass das Projektziel erreicht, wenn nicht gar übertroffen wurde..

Grundsätzlich ist zu festzuhalten, dass die geleistete Projektarbeit dem bewilligten (begutachteten) Antrag entspricht und somit für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen war.

7 Danksagung / Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 15435 N der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literaturangaben

[1] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, 1989

[2] P.K. Khanna, B. Hornbostel, T. Jäger and W. Schäfer, MEMS and Microsystems based on Low-Temperature Cofired Ceramics: A Cost Analysis, mst news 4 (2004), 40 – 41

[3] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC, 1997

[4] W. C. Heraeus GmbH, Design Guidelines for LTCC: Heralock® HL2000 Materials System, Design Guidelines for LTCC: Heralock® CT2000 Materials System, Datenblatt für LTCC Folie CT800, März 2011

[5] F. Rettig, R. Moos, Ceramic hot-plates for gas sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, Proceedings Eurosensors XVII, 2003, 89 – 92

[6] J. Kita, F. Rettig, R. Moos, K.-H. Drüe, H. Thust, Hot Plate Gas Sensors - Are Ceramics Better? International Journal of Applied Ceramic Technology, 2 (2005), 383-389

[7] M. Gongora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, J. Santiago-Avilés, Overview of low temperature cofired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST), Sensors and Actuators A: Physical, 89 (2001), 222 – 241

[8] M. Wagner, A. Roosen, J. Kriegesmann (Ed.), Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) – Mehrlagenkeramik für mikroelektronische Anwendungen, 3.6.1.2, in DKG-Handbuch: Technische Keramische Werkstoffe, Fachverlag Deutscher Wirtschaftsdienst, 2002, 1 – 34

[9] J. Kita, R. Moos, J. Kriegesmann (Ed.), Anwendung der LTCC-Technologie in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik, 3.6.1.3, in DKG-Handbuch: Technische Keramische Werkstoffe, Deutsche Keramische Ges., 2004, 1 – 49

[10] Epcos AG (Hrsg.), Keramische Bauelemente, Deutschlandsberg, Fachpressekonferenz, 18. Mai 2001

[11] Rabe, T.; Schiller, W. A.; Hochheimer, T.; Modes, C., Kipka, A. Zero Shrinkage of LTCC by Self-Constrained Sintering International Journal of Applied Ceramic Technology, 2 (2005), 374-382

[12] H. Reichl, Hybridintegration – Technologie und Entwurf von Dickschichtschaltungen, München, 1986

[13] W. F. Hemminger, G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, 1979

[14] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis of Plastics, 2004, S. 62

[15] DIN 41850-2, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth-Verlag, Berlin, 1985

[16] F. Gronvold, Heat Capacity of Indium from 300 to 1000 K: Enthalpy of Fusion, J. Thermal Analysis, 13 (1978), 419-428

[17] G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, The temperature calibration of scanning calorimeters, Thermochimica Acta, 160 (1990), 1-12

[18] S. M. Sarge, E. Gmelin; G. W. Hoehne, H. K. Cammenga, W. Hemminger, W. Eysel, The caloric calibration of scanning calorimeters, Thermochimica Acta, 247 (1994), 129 - 168

[19] P.J. van Ekeren, C. M. Holl, A.J. Witteveen, J. of Thermal Analysis,49 (1997), 1105-1114

[19] Goth, S.; Li, L.; Mann, T. & Gabbott, P. ‚HyperDSC: A Breakthrough Method for Materials Characterization, Application Note, Perkin Elmer Life and Analytical Science, 2003

[20] Caulfield, P. A. & Danley, R. L. Impact of Tzero™ Technology on DSC Resolution, Anwenderinformation, TA Instruments, 2011

[21] Mettler Toledo GmbH, User Com 7, Anwenderinformationen zu DSC-Systemen, 1998

[22] H.G. McAdie, P.D. Garn, O. Menis, Standard Reference Materials: Selection of Thermal Analysis Temperature Standards Through a Cooperative Study, National Institute of Standards and Technology, 1972, 260-40

[23] R. L. Danley, New heat flux DSC measurement technique, Thermochimica Acta, 395 (2002), 201-208

[24] Mettler Toledo GmbH, User Com 20, Anwenderinformationen zu DSC-Systemen, 2004

A Anhang

A.1 COMSOL Simulationsskript

Contents

- Initialisierung neuer Simulation
- Neue Simulation
- Simulation Parameters
- Probeneigenschaften
- Substrateigenschaften
- Eingangsgrößen
- Geometry
- Constants
- Descriptions
- Application mode 1
- Library materials
- Ausführung der Simulation


```
% COMSOL Multiphysics Model M-file
% Generated by COMSOL 3.5a (COMSOL 3.5.0.603, $Date: 2008/12/03 17:02:19 $)
```

Initialisierung neuer Simulation

```
clear all
close all
```

Neue Simulation

COMSOL version

```
clear vrsn
vrsn.name = 'COMSOL 3.5';
vrsn.ext = 'a';
vrsn.major = 0;
vrsn.build = 603;
vrsn.rcs = '$Name:  $';
vrsn.date = '$Date: 2008/12/03 17:02:19 $';
fem.version = vrsn;
```

Simulation Parameters

```
% Zeitvektorparamter
    stepsizebmp = 3;        % Schrittweite in Sekunden vor Schmelzpunktbereich
    simtimebmp = 50;        % Anfang des Schmelzpunktbereichs

    stepsizemp = 0.1;       % Schrittweite in Sekunden im Schmelzpunktbereich
    simtimemp = 70;         % Ende des Schmelzpunktbereichs

    stepsizeamp = 1;        %Schrittweite in Sekunden nach Schmelzpunktbereich
    simtimeamp = 80;        %Ende der Simulation
```

Probeneigenschaften

```
% Emissionskoeffizient der Probe
epsilon = 0.1;
% Probenhöhe
samheight = 0.0001; % Höhe der der Indiumprobe in [m] (0.0001)
m_sam = samheight * ((3e-3)^2*pi*7.29e-3*1e12);%Masse der In-Probe [mg]
% Gauss-Peak-Funktion
sigma = 0.5;                % standard deviation of Gauss peak function in [K]
```

Substrateigenschaften

```
k_sbstrt=3;                         % Substrat-Wärmeleitfähigkeit in [W/m/K].
```

```
%Aufbau der Struktur
n_ltcc_chip = 10;   % Anzahl der LTCC-Lagen zwischen Heizer...
                    %und Chipoberfläche (10)
n_ltcc_pass  = 1;   % Anzahl der LTCC-Lagen als Passivierung
                    %zwischen Sensor und Probentiegel
n_ltcc_pan = 5;     % Anzahl der LTCC-Lagen für Probentiegel
n_ltcc_sens  =  n_ltcc_chip - n_ltcc_pan-n_ltcc_pass; % Anzahl der
                                %LTCC-Lagen zwischen Heizer und Sensor

d_ltcc  = 90e-6;                            % Dicke der gesinterten LTCC-Folien
    d_pt    = 4e-6;                 % Dicke der Pt-Schicht in
chipthickness = 2*n_ltcc_chip*d_ltcc;       % Höhe des Chips
pandepth = n_ltcc_pan*d_ltcc;               % Tiefe des Probentiegels
panbottom = chipthickness/2-pandepth;       % Höhenkoordinate des
                                            % Probentiegels
samsenspos = n_ltcc_sens*d_ltcc-d_pt/2;     % Höhenkoordinate des
                                            % Probensensors
    refsenspos = -samsenspos;                   % Höhenkoordinate des
                                            % Referenzsensors
```

Eingangsgrößen

```
        Q_in =  '3/(4*pi*((3e-3)^2 - (1e-3)^2)*4e-6)'; % Wärmequelle
```

Geometry

```
g1=rect2('5e-3',chipthickness,'base','corner','pos',...
        {'-5e-3',-chipthickness/2},'rot','0');
g5=rect2('3e-3',pandepth,'base','corner','pos',{'-3e-3',panbottom},...
        'rot','0');
g7=geomcomp({g1,g5},'ns',{'g1','g5'},'sf','g1-g5','edge','none');
g6=rect2('2e-3',d_pt,'base','corner','pos',{'-3e-3',-d_pt/2},'rot','0');
g8=rect2('3e-3',samheight,'base','corner','pos',{'-3e-3',panbottom},...
         'rot','0');
g9=rect2('3e-3',d_pt,'base','corner','pos',{'-3e-3',samsenspos},'rot','0');
g10=rect2('3e-3',d_pt,'base','corner','pos',{'-3e-3',refsenspos},...
        'rot','0');

% Analyzed geometry
clear s
s.objs={g6,g7,g8,g9,g10};
s.name={'R3','CO2','R1','R4','R5'};
s.tags={'g6','g7','g8','g9','g10'};
fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomcsg(fem);

% Plotten der Struktur
figure
hold on
geomplot(fem,'Edgelabels','on','sublabels','on')
% Initialize mesh for geometry
fem.mesh=meshinit(fem, ...
                  'hauto',5, ...                %
                  'methodsub',{[2 3 4],'quad'}, ...
                  'hmaxsub',[2,4e-6 3,4e-6 4,4e-6]);
% Verfeinerung des Netzes
fem.mesh=meshrefine(fem,'rmethod','longest');
fem.mesh=meshrefine(fem,'rmethod','longest');
fem.mesh=meshrefine(fem,'rmethod','longest');
%Messung Netzqualitaet
q = meshqual(fem.mesh);
minQual2 = min(q);
% Plot modified mesh
figure
hold on
meshplot(fem)
```

Constants

```
fem.const = {'epsilon_smpl',epsilon,...
```

```
  'epsilon_HL800','0.91',...
  'sigma_bz','5.669e-8[W/m^2/K^4]',...
  'k_substrt',k_sbstrt};
```

Descriptions

```
clear descr
descr.const= {'epsilon_smpl','emissivity coefficient of the sample',...
                        'epsilon_HL800','emissivity coefficient of HL800',...
                        'sigma_bz','Boltzmann constant',...
            'k_substrt','Wärmeleitfähigkeit des Substrats'};
fem.descr = descr;
```

Application mode 1

```
clear appl
        appl.mode.class = 'HeatTransfer';
        appl.mode.type = 'axi';
        appl.sshape = 2;
        appl.assignsuffix = '_ht';

        clear bnd
        bnd.name = {'outerbndvrtcl','outerbndbottom','outerbndtop',...
                'continuity','outerbndpan','outerbndsmpl'};
        bnd.type = {'q','q','q','cont','q','q'};
        bnd.ind = [1,2,3,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,5,6,4,1,1,1,1,1,1];
        bnd.Tamb = {293,293,293,0,293,293};
        bnd.Const = {'epsilon_HL800*sigma_bz','epsilon_HL800*sigma_bz',...
                'epsilon_HL800*sigma_bz',...
                0,'epsilon_HL800*sigma_bz','epsilon_smpl*sigma_bz'};
        appl.bnd = bnd;

        clear equ
        equ.C = {'mat4_Cp(T[1/K])[J/(g*K)]','mat4_Cp(T[1/K])[J/(g*K)]',...
            'mat4_Cp(T[1/K])[J/(g*K)]',...
                        'mat4_Cp(T[1/K])[J/(g*K)]','mat12_Cp(T[1/K])[J/(g*K)]'};
        equ.init = 293.15;
        equ.k = {'k_substrt','k_substrt','k_substrt','k_substrt','mat12_k'};
        equ.Q = {0,0,Q_in,0,0};
        equ.name = {'EDSC chip','samsensor','heater','refsensor','sample'};
        equ.rho = {'mat4_rho','mat4_rho','mat4_rho','mat4_rho','mat12_rho'};
        equ.ind = [1,2,3,4,5];
        appl.equ = equ;

fem.appl{1} = appl;
fem.appl(2:end)=[];

fem.sdim = {'r','z'};
fem.frame = {'ref'};
fem.border = 1;
fem.outform = 'general';

clear units;
units.basesystem = 'SI';
fem.units = units;

fem.fem{2} = fem;
```

Library materials

```
clear lib

lib.mat{4}.name='In (Cp(T))';
lib.mat{4}.varname='mat12';
lib.mat{4}.variables.E='11e9[Pa]';
lib.mat{4}.variables.sigma='11.9e6[S/m]';
lib.mat{4}.variables.alpha='32.1e-6[1/K]';
lib.mat{4}.variables.C='Cp(T[1/K])[J/(g*K)]';
lib.mat{4}.variables.rho='7290[kg/m^3]';
lib.mat{4}.variables.k='81.6[W/(m*K)]';
```

```
clear fcns
fcns{1}.type='inline';
        fcns{1}.name='Cp(T)';
        fcns{1}.expr='(0.233 + 33.4172*exp(-2*(T-429.77)^2)';
        fcns{1}.dexpr={'diff(((0.233 + 33.4172*exp(-2*(T-429.77)^2),T)'};
lib.mat{4}.functions = fcns;

lib.mat{7}.name='LTCC HL800';
lib.mat{7}.varname='mat4';
lib.mat{7}.variables.sigma='1e-11[S/m]';
lib.mat{7}.variables.epsilonr='5.9';
lib.mat{7}.variables.alpha='6.1e-6[1/K]';
lib.mat{7}.variables.C='1[J/(g*K)]';
lib.mat{7}.variables.epsilon='0.91';
lib.mat{7}.variables.rho='2900[kg/m^3]';
lib.mat{7}.variables.k='3[W/(m*K)]';

fem.lib = lib;
```

Ausführung der Simulation

ODE Settings

```
clear ode
clear units;
units.basesystem = 'SI';
ode.units = units;
fem.ode=ode;

% Multiphysics
fem=multiphysics(fem);
fem.xmesh=meshextend(fem);
fem.sol=femtime(fem, ...
                'solcomp',{'T','V'}, ...
                'outcomp',{'T','V'}, ...
                'blocksize','auto', ...
                              'plotinterp',{'T','T','T'}, ...
                'plotinterppar',{{'recover','off','phase',0,'geomnum',1,...
                'probecoord',[0 0],'title',...
                'Struktur P2. Mitte des Probentiegels'}, ...
                              {'recover','off','phase',0,'geomnum',2,...
                'probecoord',[-1.5e-3 3.6e-4],'title',...
                'Struktur P3. Probentiegel'}, ...
                              {'recover','off','phase',0,'geomnum',2,...
                'probecoord',[-1.5e-3 -3.6e-4],'title',...
                'Struktur P3. Referenztiegel'}}, ...
                'plotint',{'T','V','V'}, ...
                'plotintpar',{{'recover','off','phase',0,'geomnum',1,...
                'edim',2,'intorder',4,'dl',[15,16,17,18,24],'title',...
                'Struktur P2. Mittlere Temperatur im Probentiegel'},...
                {'recover','off','phase',0,'geomnum',1,'edim',0,...
                'dl',[128],'title',...
                'Struktur P2. El. Potential Probentiegel (high)'}, ...
                {'recover','off','phase',0,'geomnum',1,'edim',0,...
                'dl',[224],'title',...
                'Struktur P2. El. Potential Probentiegel (low)'}}, ...
                'tlist',[0:stepsizebmp:simtimebmp simtimebmp:stepsizemp:...
                simtimemp simtimemp:stepsizeamp:simtimeamp], ...
                              'tsteps','strict',...
                'tout','tlist');
```

Published with MATLAB® 7.10

A.2 Datenblatt für LTCC-Folie HL800 von Heraeus

Heraeus

Advanced Materials

HeraLock® Tape
HL800
Low Temperature Co-Fireable Tape (DPIS*)

* **Development Product Information Sheet** *US Patented*

Description:

Heraeus' new HL800 low-temperature co-fireable ceramic (LTCC) tape is self-constraining, allowing near zero x-y shrinkage for the production of high performance LTCC devices with no additional processing or tooling.

HL800 has properties appropriate for applications such as general-purpose packaging, automotive modules and RF applications requiring low-loss at high frequencies.

The main difference between HL800 and all other LTCC tapes is its unique shrinkage properties during firing. Free-sintered HL800 densifies by shrinking in the z-axis.

Key Benefits:

- Near zero (0.5 %) x-y shrinkage with no added processing steps
- Resists camber
- Cavity structures cut into the green HeraLock® tape show no x-y shrinkage or distortion after firing
- Lead and cadmium free

Lamination Conditions – isostatic

Pressure:	210 bar
Temperature:	70 °C
Dwell Time:	240 sec.
Pre-heating:	180 sec.

Typical Fired Electrical Properties of HL800:

Dielectric Constant @ 2.5 GHz :	6.8 ± 10%
Dissipation Factor (loss tangent) @ 2.5 GHz:	$< 5 * 10^{-3}$
Thermal Coefficient of Expansion (25°C to 300°C):	$5.7 * 10^{-6}$/K
Insulation Resistance (@ 25°C):	$> 10^{13}$ Ωcm

1/2

Heraeus

Advanced Materials

HeraLock® Tape
HL800

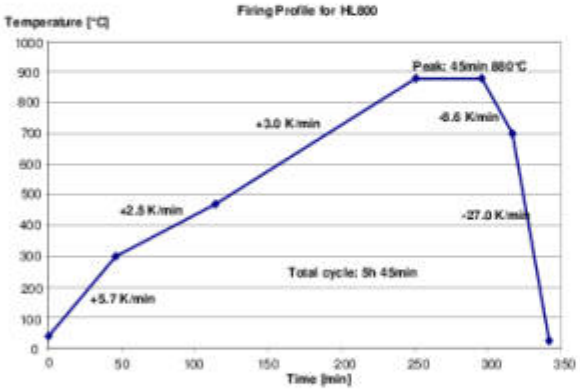
Low Temperature Co-Fireable Tape (DPIS*)

*** Development Product Information Sheet**

US Patented

Burnout and Firing Profile in a Box Oven:

Ramp at 6 K/min to 300 °C for start of burnout
Burnout: ramp at 2.5 K/min to 470 °C
(typically no holds are required during burnout)
Ramp at 3 K/min to 880 °C
Firing peak: 880 °C for 45 minutes
Cool at 9 K/min to 700 °C
Cool at 27 K/min to room temp.



Recommended Setter: Porous or Honeycombed

Typical Unfired Properties of HL800:

Green Density: 2.0 ± 0.2g/cm³

Green Sheet Thickness: 130µm

Typical Fired Properties of HL800:

Shrinkage (free sintered):	x,y	< 0.5%
	z	32.0%
Fired Density:	3.2 ± 0.2 g/cm³	
Fracture Strength:	> 160 MPa (4 point bending)	
Porosity:	**< 5%**	

Co-Fire Conductor System for HL800:

Similar to Standard LTCC Heratape CT800

The information given in this datasheet is preliminary and subject to change.

2/2

The descriptions and engineering data shown here have been compiled by Heraeus using commonly-accepted procedures, in conjunction with modern testing equipment, and have been compiled as according to the latest factual knowledge in our possession. The information was up-to date on the date this document was printed (latest versions can always be supplied upon request). Although the data is considered accurate, we cannot guarantee accuracy, the results obtained from its use, or any patent infringement resulting from its use (unless this is contractually and explicitly agreed in writing, in advance). The data is supplied on the condition that the user shall conduct tests to determine materials suitability for a particular application.

Europe [TH]
W. C. Heraeus GmbH
Thick Film Materials Division
Heraeusstr. 12 – 14
63450 Hanau
Germany
Tel: +49 (6181) 35 – 5466
E-Mail: th-info@heraeus.com
Internet: www.heraeus-th.com
SM071108

North America
Heraeus Incorporated
Thick Film Materials Division
24 Union Hill Road
W. Conshohocken, PA 19428
USA
Tel: +1 (610) 825 – 6050
E-Mail: techservice.hcd@heraeus.com
Internet: www.thickfilm.net

Asia [TH]
Heraeus Materials Technology Shanghai Ltd.
No. 1 Guang Zhong Road
Zhuanqiao Town, Minhang District
201108 Shanghai
People's Republic of China
Tel: +86 (21) 3357 5473
E-Mail: th.hmts@heraeus.com
Internet: www.heraeus-th.com

W. C. Heraeus

A.3 Datenblatt für Platinpaste LPA 88-11S von Heraeus

Heraeus

Conductors

LPA 88 – 11 S

Platinum Conductor Paste for High Temperatures

Description:
LPA 88 – 11 S is a fritted platinum conductor paste. Continous operation at high temperatures (up to 1000 °C) is possible.

Processing:
1. Spatulate well prior to processing. When stored in a fridge the paste should have acquired room temperature before being opened to avoid condensation.
2. Print through a 200 – 325 mesh screen.
3. Level at room temperature for 5 – 10 minutes.
4. Dry at 150°C for 10 minutes.
5. Fire in air at a temperature of at least 950°C (peak) for 10 minutes. 1100°C or more is preferred, adhesion increases with temperature. Heating and cooling rates are determined by substrate material used (a recommended ramp rate for Al_2O_3 is 20 – 40 K / min.)

Thinner: HVS 100

Properties (Paste):

Form:	Thixotropic paste
Printing Speed:	≤ 100 mm / s
Viscosity :	20 – 40 Pas (25 °C, D = 100 s^{-1})
Shelf Life:	12 months, with correct storage at 2 to 23 °C, in a cool, dry, dark place and with the container tightly shut.

Properties (Fired)*:

Resistivity **:	≤ 100 mOhms / □ (FFT: 8 µm)
HTCR ***: (Hot Temperature Coefficient of Resistance of 25°C – 125°C)	+ 3500 ppm / K

Compatibility:

Dielectrics:	IP 211 series
Substrate:	Al_2O_3

* Typical properties based on laboratory test methods. For optimum results all materials should be fired in a profiled furnace supplied with dried, hydrocarbon-free and other contaminant-free air (PP-1).

** Measured after printing with a 200 mesh steel screen; screen thickness and emulsion thickness combined was c. 100 µm, and the resultant printed track was 500 µm wide.

*** Typical value, measured on a meander track of 600 squares

240506 / FL page 1 / 1

A.4 Datenblatt für Goldpaste TC7102 von Heraeus

Heraeus

Advanced Materials

TC7102

Gold Conductor

Description:
TC7102 is a pure Au conductor, which provides excellent compatibility with Heratape® CT2000 and CT700 during the co-firing process.

TC7102 is optimized for screen printing of conductor tracks. The material may readily be used to print fine line patterns.

TC7102 can be used as an inner layer as well as a top layer conductor. TC7102 an be bonded with Al and Au wire.

- **Key Benefits:**
  - Compatible with Heratape® CT2000
  - Prints fine line patterns.

- **Typical Properties:**

Form:
Thixotropic paste

Resistivity:
≤ 10 milliohms per square at 15 microns FFT

Viscosity:
25 - 55 Pas,Haake PK 1 – 1.0°
25°C, D – $15s^{-1}$

Solids:
75.5 ± 1.0%

- **Recommended Processing Guidelines:**

Printing:
280-325 mesh

Drying:
Maximum temperature of 80°C for 10 – 30 minutes

Firing:
See Heratape® CT2000 data sheet.

Fired Film Thickness:
10 - 15 microns

Line Resolution:
≥ 150 microns printed

Compatibility:
Heratape® CT2000
Heratape® CT700

Thinner:
RV 507

Warranty:
Material guaranteed to meet specifications for 6 months from date of shipment.

Storage:
Store in a cool, dry, dark place (@ 5-23°C), with the container tightly shut.
When stored in refrigeration, allow ample time for paste to come to room temperature before opening the jar to avoid condensation.
Spatulate well before using.

MIT0403.2