

Entwicklung elektroosmotischer Mikropumpen für Lab-on-Mikrochips

**Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informatik der
Universität Siegen**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Physiker Konstantin Seibel

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Böhm
 2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Ehrhardt
- Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Brück

Tag der mündlichen Prüfung: 19.03.2008

gedruckt auf alterungsbeständigem holz- und säurefreiem Papier

Inhaltverzeichnis

Kurzfassung	6
Abstract	7
1 Einführung	8
2 Technologieplattformen	10
2.1 Teststreifen	10
2.2 PDMS-basierende Technologieplattform	11
2.3 Mikrolabor auf CD	12
2.4 Elektrokinetische Technologieplattform	13
2.5 Tropfen-Prozessor	13
2.6 Lab-on-Mikrochip	15
3 Grundlagen der Mikrofluidik	17
3.1 Hydrodynamischer Fluss	17
3.1.1 Der druckgetriebene Fluss in einer runden Kapillare	17
3.1.2 Der hydraulische Fluss in einem rechteckigen Kanal	18
3.1.3 Das „Ohmsche Gesetz“ für hydrodynamische Netzwerke	18
3.2 Oberflächenspannung und Benetzbarkeit	20
3.3 Elektrische Doppelschicht	21
3.3.1 Die starre Schicht	22
3.3.2 Die diffuse Schicht	22
3.3.3 Die diffuse Schicht an einer unendlich ausgedehnten geladenen Ebene	24
3.3.4 Das kombinierte Doppelschichtmodell	25
3.4 Elektrokinetische Effekte	27
3.4.1 Die Elektroosmose	28
3.4.2 Die Elektrophorese	31
3.5 Zusammenfassung	32
4 Pumpenkonzepte	34
4.1 Einführung	34

4.2	Mikropumpenklassifikation	35
4.3	Mechanische Mikropumpen	35
4.4	Nichtmechanische Mikropumpen	37
4.5	Zusammenfassung	38
5	AC elektrokinetische Mikropumpen	39
5.1	Funktionsprinzip	39
5.1.1	Die symmetrischen Elektroden	39
5.1.2	Die asymmetrischen Elektroden	41
5.2	Stand der Forschung	41
5.3	Fertigung und Charakterisierung AC elektrokinetischer Mikropumpen	44
5.4	Zusammenfassung	46
6	DC elektroosmotische Mikropumpen	47
6.1	Pumpen für Off-Chip-Anwendungen	47
6.2	Planare elektroosmotische Mikropumpen	49
6.3	Elektrolyse	50
6.3.1	Die Wasserelektrolyse	51
6.3.2	Die Bestimmung der Schwellspannungen bei der Wasserelektrolyse	52
6.3.3	Die Nachteile der Elektrolyse	53
6.4	Lösungen des Elektrolyseproblems	54
6.5	Zusammenfassung	56
7	Entwicklung und Charakterisierung DC elektroosmotischer Mikropumpen	58
7.1	Theoretische Grundlagen einer optimalen Pumpenkonstruktion	58
7.2	Elektroosmotische Mikropumpe mit PDMS-Deckel	62
7.2.1	Das Polydimethylsiloxan	62
7.2.2	Die Fertigung von PDMS-Deckeln	64
7.2.3	Das Bonden von PDMS-Deckeln	64
7.2.4	Die Fertigung der Mikropumpen	65
7.2.5	Die Untersuchung der Pumpeigenschaften	66
7.2.6	Die Hydrophilisierung der PDMS- Oberfläche	67
7.2.7	Zusammenfassung	69
7.3	DC elektroosmotische Mikropumpe mit Gelelektroden	70
7.3.1	Das Layout und Funktionsprinzip	70

7.3.2	Das Polyacrylamidgel	71
7.3.3	Die Leitfähigkeit der Gelelektroden.....	72
7.3.4	Die Fertigung der Mikropumpen.....	73
7.3.5	Die Pumpeigenschaften der Mikropumpe mit Gelelektroden.....	75
7.3.6	Zusammenfassung.....	77
8	Programmierbare Mikropumpe	79
8.1	Blockschaltbild	79
8.2	Massenflusssensor	79
8.3	Steuerelektronik.....	81
8.4	Testergebnisse	82
9	Zusammenfassung und Ausblick	85
	Anhang	87
A.	Symbolverzeichnis	87
B.	Abkürzungsverzeichnis	88
C.	Physikalische Eigenschaften einiger Fluide.....	89
D.	Prozessprotokoll zur Fertigung AC elektrokinetischer Mikropumpen.....	90
E.	Prozessprotokoll zur Fertigung der Mikropumpen mit PDMS-Deckel.....	94
F.	Prozessprotokoll zur Fertigung der Mikropumpen mit Gelelektroden.....	98
G.	Schaltungsplan der Steuerelektronik für programmierbaren Mikropumpen.....	105
H.	Publikationsliste	106
I.	Betreute Studien- und Diplomarbeiten.....	108
	Literaturverzeichnis.....	109
	Danksagung.....	114

Kurzfassung

Diese Arbeit fokussiert sich auf die Entwicklung und Charakterisierung elektroosmotischer Mikropumpen für Lab-on-Mikrochip-Anwendungen. Mikropumpen gehören zu den wichtigsten Komponenten des Labchips. Dabei sind mechanische Pumpen mit beweglichen Teilen aufgrund ihrer großen Abmessungen und komplizierten Konstruktionen nur mit großem Aufwand in Planartechnik integrierbar. Von den nichtmechanischen Mikropumpen mit elektrischer Ansteuerung sind elektroosmotische Pumpen von Bedeutung, da nach diesem Funktionsprinzip wässrige Lösungen mit sehr unterschiedlichen Leitfähigkeiten und pH-Werten gepumpt werden können.

AC elektrokinetische Mikropumpe, bestehend aus auf dem Kanalboden angeordneten asymmetrischen Elektroden, ist einfach herzustellen, hat aber einen wesentlichen Nachteil: sie kann kaum einen Arbeitsdruck erzeugen und ist deswegen für den Einsatz in Labchips ungeeignet. Aus diesem Grunde konzentrierte sich die Entwicklung auf DC elektroosmotischen Mikropumpen.

Die Konstruktion der DC elektroosmotischen Mikropumpe mit mehreren vertikal angeordneten schmalen Mikrokanälen aus dem Polymer SU-8 reduziert die Pumpenabmessungen, ermöglicht einen hohen Arbeitsdruck bei einer niedrigen Arbeitsspannung und ist kompatibel mit der Post-CMOS-Bearbeitung. Ein einfaches analytisches Modell zur Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit im feldfreien Lastkanal wurde entwickelt und dargestellt.

Ein wesentliches Problem elektroosmotischer Mikropumpen ist die Wasserelektrolyse an den Metallelektroden. Die nachteilige Gasblasenbildung kann durch die Verwendung von gasdurchlässigen Deckeln aus Polydimethylsiloxan (PDMS) reduziert werden. Diese Lösung hat aber folgende Nachteile: die Arbeitsspannung wird auf einen schmalen Bereich von 4-5 V begrenzt und die hydrophobe Oberfläche von PDMS verhindert die Selbstbefüllung der Kanäle.

Eine optimale Lösung des Gasblasenproblems bietet die Positionierung der Metallelektroden in offenen Hilfsreservoirien außerhalb des Hauptkanals. Der Ionenstromfluss von Elektroden in den Hilfsreservoirien zum Pumpenbereich erfolgt durch die Gelelektroden. Mikropumpen mit den Gelelektroden aus dem fotopolymerisierten Polyacrylamid wurden gefertigt und untersucht. Die Pumprate ist bidirektional linear und beträgt etwa 10 nl/min in einem 1 cm langen Lastkanal bei der angelegten Spannung von 40 V, was einem maximalen Arbeitsdruck von 65 Pa entspricht. Zur weiteren Steigerung der Pumpleistungen muss das Aspektverhältnis von den Pumpenmikrokanälen durch die Reduzierung des Rippenabstandes erhöht werden.

Zur Messung der Pumprate und damit zur Steuerung der Mikropumpe wurde ein monolithisch integrierter Massenflusssensor entworfen, realisiert und untersucht. Eine programmierbare Pumpe als Kombination der elektroosmotischen Mikropumpe, des Massenflusssensors und einer externen Steuerelektronik wurde erfolgreich getestet. Hierbei konnten Pumpraten bis zu ± 30 nl/min eingestellt werden. Die programmierbare Mikropumpe kann auch als aktives Ventil in Labchips eingesetzt werden.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of electroosmotic micropumps for lab-on-chip applications. Micropumps are the most important components of labchips. Mechanical pumps with moving parts are not suitable for planar technology, especially with regard to integration into a simple standardized technology platform. The reason is their large size and complex construction. The electroosmotic effect is the most common one used for nonmechanical pumping of aqueous solutions of a wide range of conductivities and pH-values. Pumps based on this effect are easy to manufacture and offer good potential for integration into cost effective technology platforms.

AC electrokinetic micropumps, a simple version of electroosmotic pumps as known from the literature, consist of an array of asymmetric interdigitated electrodes. They are very easy to fabricate, however, they suffer from a very low working pressure and are therefore not suited for integration on labchips. For this reason this work concentrates on the development of DC electroosmotic micropumps.

The design of DC electroosmotic micropumps with a vertical arrangement of multiple narrow microchannels made of the polymer SU-8 reduces the pump dimensions, makes possible high working pressures at moderate operation voltages and is compatible with post-CMOS processing. A simple analytical model has been developed to estimate the flow velocity in the field free section of the pumping channel.

A significant problem of DC electroosmotic micropumps is water electrolysis at the metal electrodes. The drawback of bubble generation can be reduced by use of gas permeable covers, e.g. covers made of polydimethylsiloxane (PDMS). This design, however, decreases the range of operation voltages to about (4...5) V, and the hydrophobic surface of PDMS constrains the desired self priming of the fluidic channels.

A good solution to cope with bubble generation is the positioning of the metal electrodes outside the main channel in open auxiliary reservoirs. A conductive ionic path between the auxiliary reservoirs and the active pumping region can be established using a gel bridge. Therefore, micropumps using photopolymerized polyacrylamide gel electrodes have been fabricated and tested. The pumping rate of these pumps is bidirectionally linear and reaches 10 nl/min in a 1 cm long pressure-driven channel at an applied voltage of 40 V. This corresponds to a zero-flow pressure of 65 Pa. The working pressure can be further increased by reducing the distance between the vertical ribs of the pumping array.

For the measure of the pump rate a monolithically integrated mass flow sensor based on the thermal anemometric principle has been developed, fabricated and tested. For the first time, a planar programmable on-chip micropump, combining the new electroosmotic narrow channel micropump, the mass flow sensor, and external control circuitry has been operated successfully in a closed control loop for flow rates in the range from zero to up to ± 30 nl/min. The programmable micropump may also be used as an active closing valve on labchips.

1 Einführung

Das Potential der Miniaturisierung wurde durch die beeindruckende Entwicklung der Mikroelektronik in den letzten Jahrzehnten demonstriert. Die Tendenz zu immer kleineren und leistungsfähigen Einheiten ist die Voraussetzung sowohl für den technischen, als auch für den wirtschaftlichen Erfolg der Mikrosystemtechnik gegenüber konventionellen Systemen. Aufbauend auf den Erfahrungen im Bereich der Mikroelektronik durch die Kombination von einer immer größer werdenden Auswahl an Sensor- und Aktorfunktionen mit mikroelektronischen Schaltungen entstehen in jüngster Zeit intelligente Systeme mit bisher nicht erreichten Leistungsmerkmalen. Zukünftig wird sich die Produktpalette noch erheblich erweitern, und zwar sowohl durch die Miniaturisierung und Verbesserung bekannter Produkte, als auch durch die Entwicklung völlig neuer Produkte und Verfahren.

Nachdem im Jahr 1990 das Konzept eines miniaturisierten vollständigen chemischen Analysesystems (**micro total analysis system**, μ TAS) vorgestellt wurde [1], nahm die Entwicklung mikrofluidischer Systeme einen rasanten Verlauf und profitierte dabei von den bereits langjährig erprobten Herstellungsverfahren siliziumbasierter Technologien. Mit dem Lab-on-Chip-Konzept lassen sich in einem solchen System chemische und biochemische Prozesse integrieren, welche die Probenaufbereitung, den Transport und die Mischung von Proben bis hin zu deren Analyse beinhalten. Mikrofluidische Systeme werden mit Fertigungstechnologien hergestellt, die zu planaren Bauelementen mit vergleichbaren Abmessungen zu anderen mikromechanischen Systemen (**microelectromechanical systems**, MEMS) führen. Sie eignen sich daher ideal zur Integration verschiedener elektronischer, optischer und elektromechanischer Komponenten. Zahlreiche Sensoren und Aktoren für Lab-on-Chip-Anwendungen wurden entwickelt und demonstriert [2, 3].

Chemische Prozesse, die in kleinen abgegrenzten Räumen von Mikrometerabmessungen ablaufen, spielen eine wichtige Rolle in der Chemie, Biologie (z. B. bei allen Zellprozessen), Technik und Materialforschung. Sie sind durch andere Faktoren bestimmt als die Prozesse, die in makroskopischen, homogenen Volumina ablaufen:

- Die Oberflächeneffekte spielen eine wichtige Rolle, während Schwerkraft und Trägheit oft vernachlässigbar sind. Flüssigkeiten strömen üblicherweise laminar.
- Die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts wird schnell erreicht, da Diffusion und Wärmeleitung sehr effizient stattfinden.
- Der Fluss der Edukte und/oder Produkte kann elektroosmotisch kontrolliert werden, wodurch an den Grenzflächen eine Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich wird.
- Geringe Molekülzahlen führen bereits zu hohen messbaren Konzentrationen. Dies hat den Vorteil, dass Reaktionen mit wertvollen Substanzen mit sehr wenig Materialaufwand und daher in vielen Variationen durchgeführt werden können.
- Sicherheitstechnisch sind Reaktionen in kleinen Räumen leichter handhabbarer als Reaktionen in großen Volumina.

Das vom Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Siegen entwickelte Konzept von einem anwendungsspezifischen chemischen Labor auf einem Mikrochip (ALM) [4, 5] erfordert die Kombination einer integrierten Schaltung, z. B. CMOS ASIC, mit einem mikrofluidischen System. Dieses muss mit Prozessschritten realisiert werden, welche für beide Komponenten verträglich sind, damit keine Beeinträchtigungen der Teilbereiche auftreten. Der ASIC dient als Substrat für die Laborschicht. In ihm ist die Prozesssteuerung zur Synthese und Analyse von Reagenzien enthalten. Dabei werden integrierte Funktionsmodule (z. B. Pumpen, Ventile, Detektoren, etc.) angesteuert und ausgelesen. Eine Versiegelungsschicht, wählbar aus unterschiedlichen Werkstoffen, wird zum Abschließen der Kanäle sowie als Schutz vor Umwelteinflüssen finalisierend auf die Laborschicht aufgebracht. Es wurde eine Technologieplattform geschaffen, die eine Integration der verschiedenen Komponenten des chemischen Labors auf dem Mikrochip ermöglicht. Durch die Kombination der Mikrochipfertigung und den bislang überwiegend auf Glas mit mikromechanischen Verfahren gefertigten mikrofluidischen Systemen wird eine dramatische Steigerung der Leistungsfähigkeit erreicht. Dies ist eine Folge der Miniaturisierung und der erst durch die monolithische Integration möglichen Automatisierung. Sie tragen dazu bei, dass die Menge der verwendeten Reagenzien drastisch verringert wird bei gleichzeitiger Multiplikation der Geschwindigkeit von chemischen Prozessabläufen und Analysen. Es ist absehbar, dass mit dieser Miniaturisierung auch eine drastische Verringerung der Kosten einhergeht. Die Übersicht verschiedener mikrofluidischer Plattformen wird in Kapitel 2 vorgestellt. Grundlagen der Mikrofluidik werden in Kapitel 3 beschrieben.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer programmierbaren Mikropumpe als Herzstück des ALMs. In Kapitel 4 werden zahlreiche Pumpenkonzepte diskutiert. Es wird gezeigt, dass elektroosmotische Mikropumpen im Vergleich zu anderen Mikropumpen entscheidende Vorteile für die Integration auf ALMs haben. Sie besitzen keine beweglichen Teile und haben daher im Vergleich zu mechanischen Pumpen einen einfacheren Aufbau, können bei entsprechender Dimensionierung einen hohen Arbeitsdruck und/oder große Flussraten erzeugen und können mit wässrigen Lösungen von sehr unterschiedlicher Leitfähigkeit und pH-Werten arbeiten. Die AC elektrokinetische Mikropumpe, bestehend aus einem auf dem Kanalboden angeordneten asymmetrischen Elektrodenmuster, wird in Kapitel 5 beschrieben. Diese Mikropumpe ist einfach herzustellen, hat aber einen wesentlichen Nachteil. Sie kann kaum einen Arbeitsdruck erzeugen und ist deswegen für den Einsatz in Labchips ungeeignet.

Den Hauptteil der Arbeit bilden die Kapitel 6 und 7, in denen die Entwicklung und Charakterisierung DC elektroosmotischer Mikropumpen ausführlich beschrieben ist. Kapitel 8 stellt die Realisierung einer programmierbaren Mikropumpe vor. Diese entsteht durch die Kombination der Mikropumpe mit einem Massenflusssensor, dessen Ausgangssignal der Flussrate im Kanal proportional ist und zur Ansteuerung der Mikropumpe benutzt wird. Kapitel 9 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche zukünftige Optimierungen der entwickelten Mikropumpe.

2 Technologieplattformen

In den zwei letzten Jahrzehnten wurden im Bereich der Mikrofluidik zahlreiche mikrofluidische Komponenten zur Behandlung kleiner Fluidvolumen entwickelt. Die Kombination dieser unterschiedlichen Komponenten zu einem System ist aber oft nicht möglich, da es keine Standards zu fluidischen und elektrischen Verbindungen gibt. Aus diesem Grunde kann in jüngster Zeit die Tendenz zur Entwicklung vollständiger Technologieplattformen beobachtet werden. Diese Ansätze wurden in [6] analysiert und systematisiert. Eine mikrofluidische Technologieplattform wird durch einen reduzierten Satz von abgesicherten Komponenten charakterisiert. Diese Komponente sollen folgende Grundfunktionen durchführen zu können:

- Fluidtransport
- Fluiddosierung
- Fluidmischung
- Probenkonzentration
- Probenseparation
- Probendetektion

Dieser Satz von Grundfunktionen ist im Prinzip identisch für alle mikrofluidischen Anwendungen. Sehr wichtig ist, dass all diese Komponenten im Rahmen eines etablierten Technologieprozesses hergestellt werden. Darüber hinaus sollte die Technologieplattform eine einfache Integration aller Komponenten zu lassen. Optimal wäre eine monolithische Integration. Damit wird eine kostengünstige Entwicklung unterschiedlicher anwendungsspezifischer Systeme auf der Basis einer gleichen Technologieplattform ermöglicht. Im Folgenden werden einige wichtige Technologieplattformen vorgestellt.

2.1 Teststreifen

Teststreifen für medizinische Diagnostik sind seit den 1960er Jahren bekannt und wurden zu mehreren Milliarden Stück verkauft. Deshalb kann man sagen, dass sie die erfolgreichste mikrofluidische Plattform darstellen. Die Komplexität der Teststreifen variiert von einfachsten pH-Tests bis zu komplizierten Strukturen für Immuntests. Abb. 2.1 zeigt als Beispiel ein Blutzucker-Messgerät und den Querschnitt eines Immunteststreifens.

Für die Grundfunktion des Fluidtransports wird in dieser Technologieplattform ein passiver Transportmechanismus unter Ausnutzung der Kapillarkraft benutzt. Die Fluiddosierung wird durch das Ansaugvermögen des Aktuators eingestellt. Die Probenkonzentration und die Probenseparation wird durch die Aufenthaltszeit, die von der Kapillarbeschaffenheit abhängig ist, in den unterschiedlichen Zonen geregelt. Die Probendetektion erfolgt oft durch optische Markierung und das Ergebnis kann im einfachsten Fall mit dem bloßen Auge abgelesen werden (z. B. bei Schwangerschaftsteststreifen). Bei anderen Teststreifen, wie z. B. bei der Messung der

Glukosekonzentration im Blut, wird elektrischer Strom zwischen Sensorelektroden mit Hilfe des Messgerät gemessen und ausgewertet.

Diese Technologieplattform ermöglicht einfache und billige Produkte für Selbsttest und Vor-Ort Diagnostik. Zum Nachteil gehört eine niedrige Genauigkeit, die von äußeren Bedingungen und von der Alterung abhängig ist.

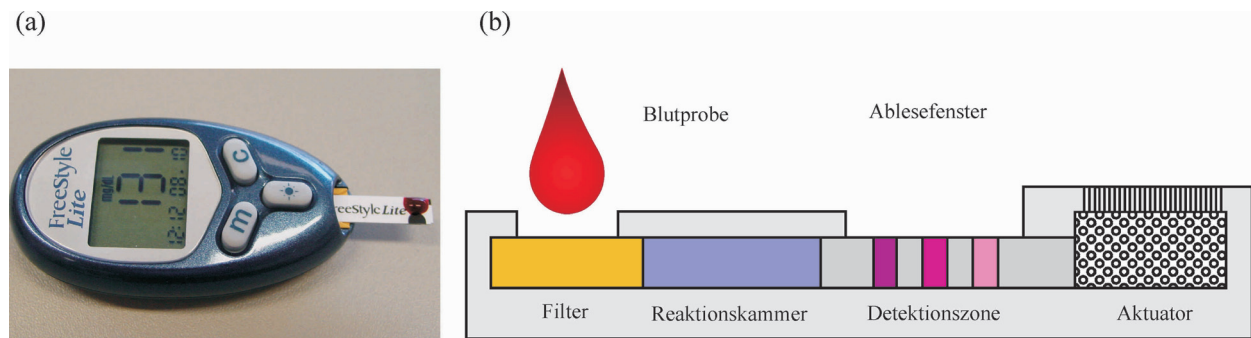


Abb. 2.1 (a) Handelsübliches Blutzucker-Messgerät. (b) Querschnitt eines Immunteststreifens.

2.2 PDMS-basierende Technologieplattform

Die Grundlage dieser Technologieplattform bildet die Entwicklung der so genannten Soft-Lithografie, die die Fertigung mehrschichtiger Strukturen aus elastischen Materialien wie Polydimethylsiloxan (PDMS) ermöglicht [7]. Die einzelnen Schichten werden mit Hilfe einer Abgusstechnik erstellt und durch das plasmaunterstützte Bonden miteinander verklebt. Die mikrofluidische Hauptkomponente bildet das in Abb. 2.2 links dargestellte pneumatische Ventil. Abb. 2.2 rechts zeigt die Grundkomponenten zur Fluidbehandlung.

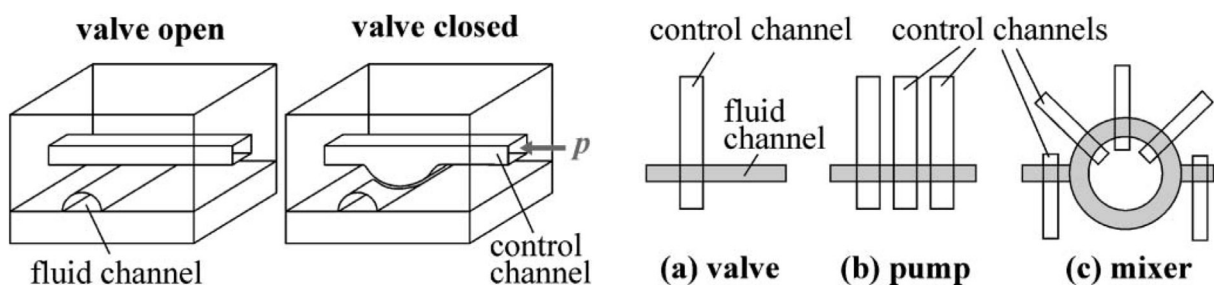


Abb. 2.2 Grundkomponenten einer PDMS-basierten Technologieplattform [6]. (a) Pneumatisches Ventil. (b) Peristaltische Mikropumpe. (c) Mischer.

Dank kleiner Ventilabmessungen ($\sim 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) und eines möglichen Multiplexbetriebes (zur Steuerung von N mikrofluidischen Kanälen werden $2 \cdot \log_2 N$ Steuerkanäle benötigt), ermöglicht diese Plattform eine hohe Integrationsdichte mikrofluidischer Komponenten.

Die wesentlichsten Nachteile dieser Technologieplattform sind:

- PDMS ist nicht beständig im Kontakt mit einigen Chemikalien, wie z. B. organische Lösungsmittel.
- PDMS hat eine hydrophobe Oberfläche, die das Befüllen der Mikrokanäle erschwert. Die Oberfläche kann durch Plasmabehandlung hydrophilisiert werden, aber nur temporär.
- Zur Ansteuerung pneumatischer Ventile wird eine äußere Druckluftquelle benötigt, was mobile Anwendungen einschränkt.

2.3 Mikrolabor auf CD

Diese Technologieplattform beruht auf einem mikrofluidischen System integriert in eine rotierende Kunststoffplatte. Mikrokanäle mit Abmessungen von etwa 100 μm erlauben parallele Probenbehandlung in mehreren Einheiten, die in einem CD-ähnlichen Substrat integriert sind. Zum Fluidtransport wird die Zentrifugalkraft ausgenutzt. Durch Ändern der Umdrehungszahl und des hydraulischen Widerstandes der Kanäle, kann die Flussrate im Bereich von nl/s bis ml/s eingestellt werden. Zur Fluiddosierung werden hydrophobe Barrieren im Kanalsystem und spezielle Strukturen verwendet. Die Probenseparation, z. B. die Extraktion des Plasmas aus Blut, erfolgt aufgrund des Zentrifugierens. Zur Probendetektion werden grundsätzlich kontaktlose optische Analysemethoden verwendet. Abb. 2.3 (a) zeigt die Arbeitsstation der schwedischen Firma Gyros AB [8] mit einem integrierten laser-induzierten Fluoreszenzdetektor. Abb. 2.3 (b) erläutert das verwendete Messprinzip.

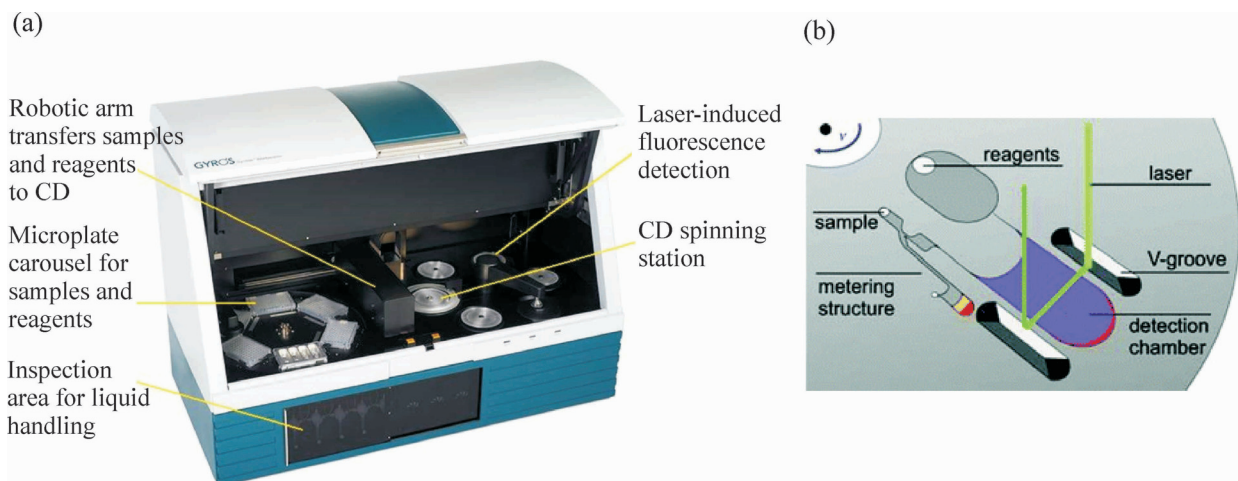


Abb. 2.3 Chemielabor auf CD. (a) Arbeitsstation der Fa. Gyros AB. (b) Funktionsprinzip des laser-induzierten Fluoreszenzdetektors [9].

Zu den Hauptnachteilen dieser Technologieplattform gehören zum einen die schwierige Integration anderer Analysemethoden als die optische Detektion, zum anderen besteht eine gewisse Begrenzung für mobile Anwendungen.

2.4 Elektrokinetische Technologieplattform

Ein elektrokinetisches System, bestehend aus mikrofluidischen Kanälen und Elektroden, bildet die Grundlage für zahlreiche Lab-on-a-chip-Anwendungen. Diese Anwendungen fokussieren sich auf chemische Analysen anhand der elektrophoretischen Trennung in Mikrokapillaren [25]. Zum Fluidtransport wird der Effekt der Elektroosmose benutzt. Voraussetzung dafür ist die Bildung einer elektrischen Doppelschicht an den Kanalwänden im Kontakt mit dem Arbeitsfluid. Typische Materialien für Lab-on-chips auf der Basis der elektrokinetischen Plattform sind Glas und oxidiertes Silizium. Das Funktionsprinzip einer elektrophoretischen Trennung ist in Abb. 2.4 dargestellt. Zur Probendetektion wird die Messung der Fluidleitfähigkeit mit Hilfe integrierter Elektroden oder eine optische Fluoreszenzdetektion verwendet.

Dank der Vorteile elektrokinetischer Fluidbehandlung wie pulsloses Pumpen, stempelförmiges Flussprofil, Potential zur Automatisierung und Parallelisierung der Analysen, wurde die elektrokinetische Plattform erfolgreich für die Kapillarelektrophorese von DNA und Proteinen eingesetzt. Zu den Nachteilen dieser Plattform gehören hohe Arbeitsspannungen und die Anfälligkeit zur Blasenbildung aufgrund der Elektrolyse an den Elektroden.

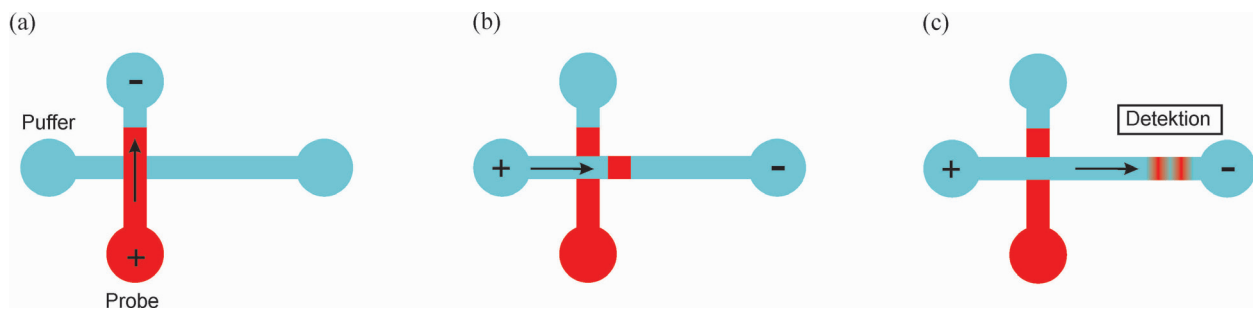


Abb. 2.4 Funktionsprinzip einer elektrophoretischen Trennung. (a) Probeninjektion. (b) Anfang der Probenseparation. (c) Ende der Probenseparation.

2.5 Tropfen-Prozessor

Die prinzipielle Idee einer tropfenbasierten oder digitalen mikrofluidischen Technologieplattform stellt die Verwendung einzelner Flüssigkeitstropfen als Container für biologische Tests oder chemische Reaktionen dar. Es gibt zwei technologische Ausführungen solcher Systeme: kanalbasierende und kanallose Systeme. Im ersten Fall werden Tropfen einer Flüssigkeit, die unvermischbar mit einer anderen Trägerflüssigkeit ist, in einem Kanalsystem gebildet und manipuliert. Der Fluidtransport solcher zwei- oder mehrphasigen Emulsionen erfolgt anhand des Druckgradienten, weswegen diese Plattform der PDMS-basierten Technologieplattform ähnlich ist. Im zweiten Fall werden Fluidtropfen zweidimensional auf einer, evtl. offenen Oberfläche transportiert, wobei zum Transport der Effekt einer elektrischen Benetzung (electrowetting) oder die Wirkung von oberflächigen akustischen Wellen (surface acoustic waves, SAW) benutzt wird.

Die Erzeugung, der Transport sowie das Aufteilen und Zusammenführen von Tropfen auf Basis der elektrischen Benetzung wurde in [10] ausführlich beschrieben. Abb. 2.5 (a) erläutert den Effekt einer elektrischen Benetzung. Beim Anlegen einer Spannung reduziert sich der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer hydrophoben Oberfläche. Abb. 2.5 (b) zeigt den Chipquerschnitt und erläutert den Transportmechanismus. Hierbei befindet sich der Tropfen zwischen zwei Elektrodenstrukturen, isoliert vom Fluid mit hydrophoben Schichten z. B. aus Fluorpolymeren. Wird ein elektrisches Potential an einer Elektrode nahe zu der Phasengrenze des Tropfens angelegt, sinkt der Kontaktwinkel an dieser Phasengrenze und der Tropfen „springt“ in Richtung der aktivierten Elektrode. Die mittlere Geschwindigkeit des Tropfens erreicht 10 cm/s bei einer Arbeitsspannung von 60 V. Bei einer matrixangeordneten orthogonalen Elektrodenstruktur ist ein willkürlicher zweidimensionaler Transport des Tropfens möglich. Nach diesem Transportprinzip können unterschiedliche Tests auf einem Chip programmiert werden. In Abb. 2.5 (c) ist ein digitaler Lab-on-a-chip für einen kolorimetrischen Glukosentest im Blut vorgestellt [11].

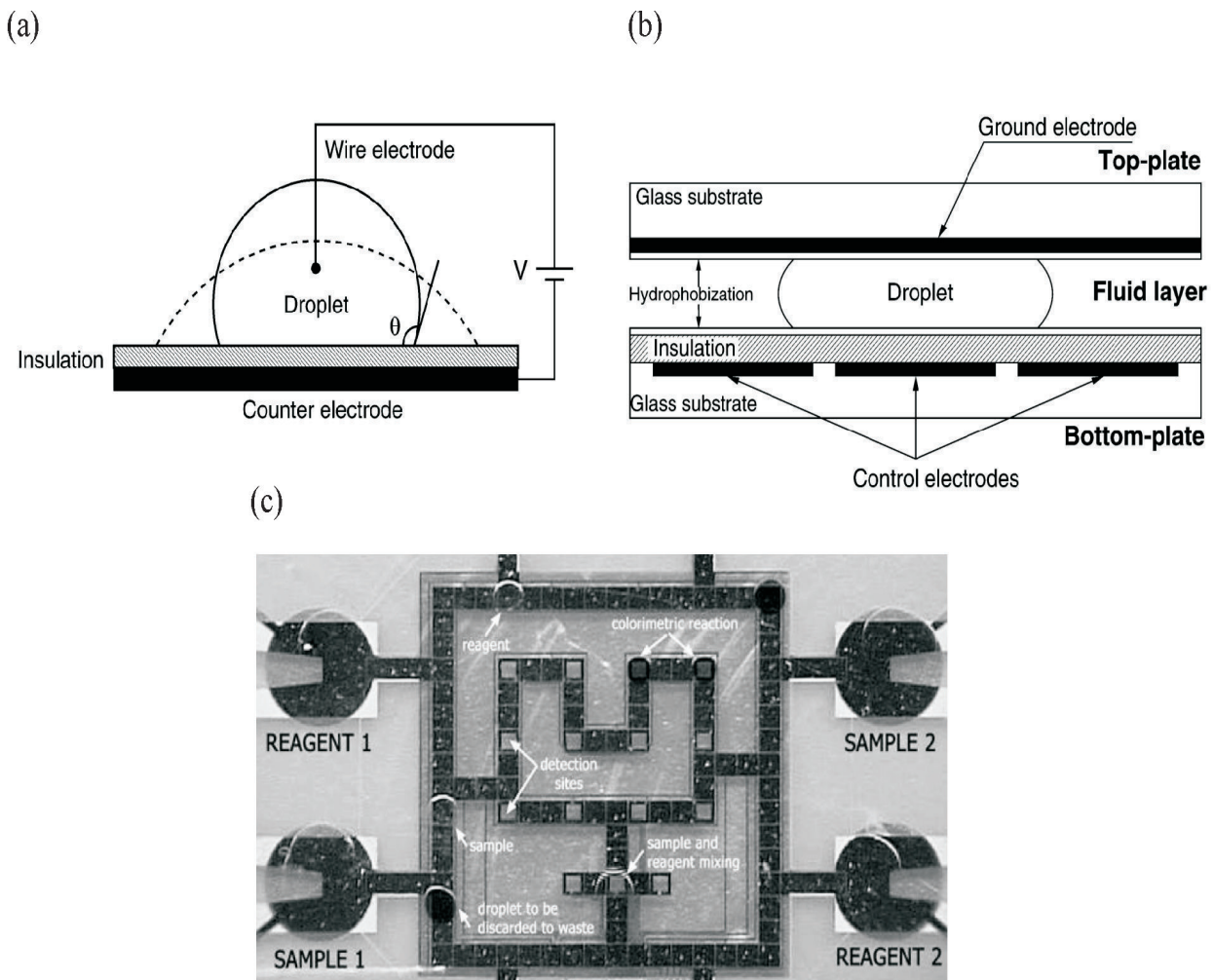


Abb. 2.5 (a) Effekt der elektrischen Benetzung: durch Anlegen einer Spannung reduziert sich der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer hydrophoben Oberfläche. (b) Querschnitt des Kanals zum Tropfentransport mit Hilfe des Effektes der elektrischen Benetzung. (c) Digitaler Lab-on-a-chip für einen Glukosentest [11].

In der von der Fa. Advantix AG [12] entwickelten Plattform wird die SAW-Technologie zum Transportieren, Dosieren und Mischen von Tropfen auf der Chipoberfläche verwendet. Zur Probendetektion kann der Chip an ein standardisiertes optisches Detektionssystem, z. B. an ein Kolorimeter oder ein Fluoreszenzmikroskop, gekoppelt werden.

Zu den Nachteilen dieser Technologieplattform gehören unter anderem folgende Probleme:

- schnelle Verdunstung kleiner Tropfen von wässrigen Lösungen
- niedrige Langzeitstabilität hydrophiler und hydrophober Oberflächenbeschichtungen

2.6 Lab-on-Mikrochip

Bei allen bisher beschriebenen Technologieplattformen enthält der Labchip, außer des mikrofluidischen Systems selbst, nur einige Aktor- und Sensorelemente. Die Steuerung von Aktoren, Datenerfassung, Bearbeitung und Auswertung erfolgt mit externen Geräten, die oft mehrmals größer und teurer als der eigentliche Labchip sind. Außerdem verschlechtern die langen fluidischen und elektrischen Verbindungen messtechnische und ökonomische Parameter des Systems.

Das vom Institut für Mikrosystemtechnik entwickelte Konzept eines anwendungsspezifischen Lab-on-Mikrochip (ALM) ermöglicht die Verschmelzung mikrofluidischer und elektronischer Systeme, bei der ein Fluidiksystem mit benötigten Aktor- und Sensorkomponenten auf einem Halbleiterchip, z. B. CMOS ASIC, aufgebracht wird. Diese Lösung vereinigt in einer dreidimensionalen Anordnung sowohl die chemische Reaktion als auch die zugehörige Labor-, Steuerung-, Mess- und Analysetechnik in einem kompakten Modul.

Es wurde eine universelle Technologieplattform entwickelt, welche die Realisierung eines Großteils der Funktionskomponenten eines chemischen Labors auf einem Chip in einem standardisierten Prozess zulässt. Die geschaffene Technologieplattform steht sowohl für Glassubstrate als auch für Siliziumsubstrate zur Verfügung und umfasst als einen wesentlichen Bestandteil auch die Integration dünnschichtbasierter optischer Komponenten auf dem Deckglas. Abb. 2.6 (a) zeigt den Aufbau eines ALMs im Querschnitt. Das gesamte System setzt sich aus folgenden übereinander liegenden Layern zusammen:

- Halbleiterchip, z. B. CMOS ASIC
- Elektrodensystem mit dem Interface zum Halbleiterchip
- Mikrofluidiksystem mit Aktor- und Sensorkomponenten
- Glasdeckel, evtl. mit integrierten Fotodioden

In Abb. 2.6 (b) ist ein auf einem 5 cm x 5 cm großen Glassubstrat gefertigter multifunktionaler Testchip dargestellt.

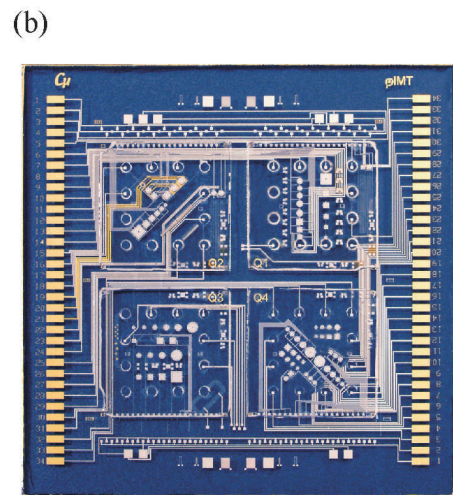
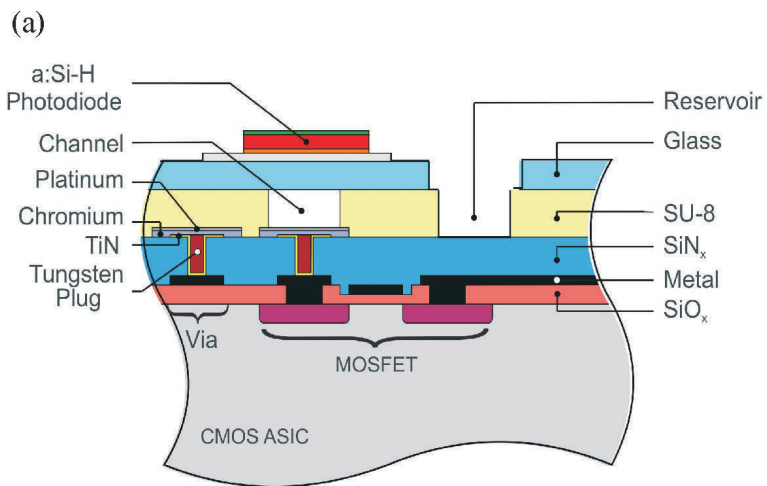


Abb. 2.6 (a) Prinzip der ALM-Technologieplattform. (b) Chipfoto eines ALMs.

Das verfolgte Konzept einer Plattform ist zu vergleichen mit bekannten ähnlichen Ansätzen, z. B. der „Bio-Disk“ oder dem „Tropfen-Prozessor“. Der Ansatz ist jedoch insofern radikaler, als es auf die Schaffung eines monolithischen Instrumentes („Monolithic Instrument“) abzielt, welches alle Funktionen eines chemischen Labors auf einem Mikrochip vereint.

3 Grundlagen der Mikrofluidik

3.1 Hydrodynamischer Fluss

Die Fluidströmungen in Kapillaren und Mikrokanälen können anhand der Navier-Stokes-Gleichung berechnet werden [13]:

$$(\eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho_e \vec{E}) \partial V = \partial m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}, \quad (3.1)$$

wobei \vec{v} die Geschwindigkeit des Fluidvolumens ∂V mit der Masse ∂m ist, η gibt die Viskosität der Flüssigkeit an, P bezeichnet den hydraulischen Druck, ρ_e ist die Ladungsdichte der gelösten Ionen und \vec{E} beschreibt die Stärke des elektrischen Feldes.

Im stationären Zustand ($\partial \vec{v} / \partial t = 0$) und in der Abwesenheit des elektrischen Feldes vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla P = 0. \quad (3.2)$$

Gleichung 3.2 kann bei den bestimmten Voraussetzungen und Grenzbedingungen analytisch gelöst werden. Das Strömungsverhalten des Fluids wird durch das Verhältnis der auftretenden Trägheits- und Reibungskräfte charakterisiert. Bei Dominanz der Trägheitskraft bildet sich eine turbulente Strömung. Beim Überwiegen von Reibungskräften entsteht eine laminare Strömung im Kanal, was bei den meisten mikrofluidischen Anwendungen der Fall ist. Die Flüssigkeit bewegt sich dabei in parallelen Schichten durch den Kanal und ein Stofftransport quer zur Strömungsrichtung kann nur durch Diffusion erfolgen.

3.1.1 Der druckgetriebene Fluss in einer runden Kapillare

Eine wichtige Lösung der Navier-Stokes-Gleichung stellt das Hagen-Poiseuillesche-Gesetz dar, welches das Strömungsprofil in einer runden Kapillare unter einem Druckgradient beschreibt [14]. Die Grenzbedingungen sind dabei die Inkompressibilität der Flüssigkeit ($\rho = \text{const}$) und die Geschwindigkeit an der Kapillarwand ist gleich Null (no-slip). In einer runden Kapillare mit dem Radius R und der Länge L , an dessen Enden eine Druckdifferenz ΔP angelegt wird, entsteht ein Fluss mit der Flussrate

$$Q = \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta P. \quad (3.3)$$

Die Fluidgeschwindigkeit in der Kapillare hat ein parabolisches Profil mit Maximum in der Kapillarmitte:

$$v(r) = v_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) = \frac{\Delta P R^2}{4\eta L} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right). \quad (3.4)$$

Aus Gleichungen 3.3 und 3.4 kann die mittlere Fluidgeschwindigkeit ($Q = \pi R^2 \cdot \bar{v}$) berechnet werden

$$\bar{v} = \frac{1}{2} v_{\max} \quad (3.5)$$

3.1.2 Der hydraulische Fluss in einem rechteckigen Kanal

Für einen hydraulischen Fluss im rechteckigen Kanal mit der Breite w , Höhe h und Länge L besteht ebenfalls eine analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichung [14], obwohl im allgemeinen Fall der Ausdruck für die Flussrate relativ kompliziert ist. Ist die Kanalbreite viel größer als die Kanalhöhe, kann dieser Ausdruck zu

$$Q = \frac{wh^3}{12\eta L} \Delta P \quad (3.6)$$

angenähert werden. Das Fluidgeschwindigkeitsprofil ist ebenfalls parabolisch wie in der runden Kapillare, jedoch verzerrt in den Eckbereichen. Abbildung 3.1 zeigt das Simulationsergebnis aus [15] für einen druckgetriebenen Fluss in einem Kanal mit dem Querschnitt $50 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ bei einer mittleren Geschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$.

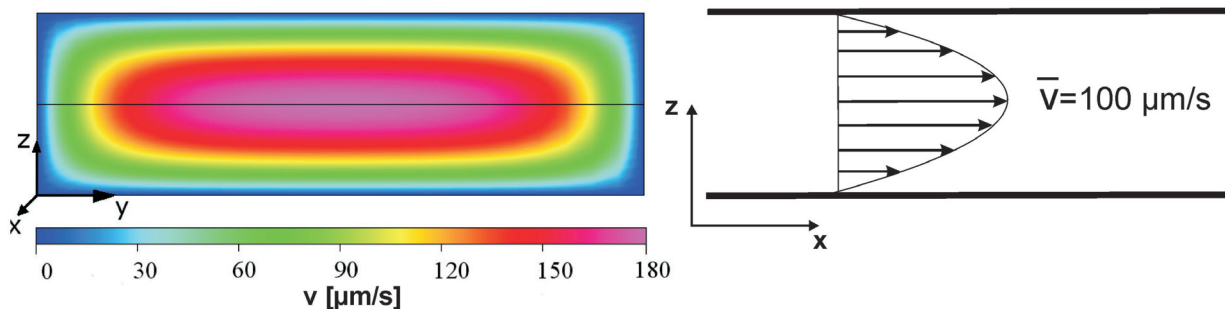


Abb. 3.1 Fluidgeschwindigkeitsprofil in einem rechteckigen Kanal mit dem Querschnitt $50 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ für den druckgetriebenen Fluss bei einer mittleren Geschwindigkeit von $100 \mu\text{m/s}$ [15].

3.1.3 Das „Ohmsche Gesetz“ für hydrodynamische Netzwerke

Gleichungen 3.3 und 3.6 für laminare hydraulische Flüsse in Mikrokanälen können umgeschrieben werden

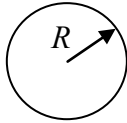
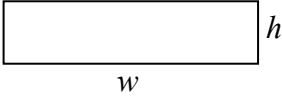

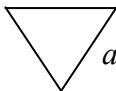
$$Q = \frac{\Delta P}{R_{hydr}} \quad (3.7)$$

Diese Formel ist identisch zum Ohmschen Gesetz für elektrische Netzwerke. Dabei entspricht die Flussrate Q dem elektrischen Strom, die Druckdifferenz ΔP der Spannung und der hydraulische Widerstand R_{hydr} dem elektrischen Widerstand. Mit dieser Äquivalenz zwischen

3. Grundlagen der Mikrofluidik

hydrodynamischen und elektrischen Netzwerken können auch die beiden Kirchhoffschen Gesetze für die Berechnung des Druckes und der Flussrate in jedem Punkt des Mikrofluidiksystems angewandt werden. Tabelle 3.1 zeigt die hydraulische Widerstände von einigen typischen Mikrokanälen [16].

Tab. 3.1 Hydraulischer Widerstand eines Mikrokanals mit der Länge L .

Querschnitt	Beispiel	Hydraulischer Widerstand
Kreis		$\frac{8\eta L}{\pi R^4}$
Rechteck		$\frac{12\eta L}{wh^3} (w \gg h)$
Quadrat		$\frac{28,5\eta L}{a^4}$
Gleichseitiges Dreieck		$\frac{184,7\eta L}{a^4}$

Der hydrostatische Druck muss in Mikrosystemen wegen den Höheunterschieden normalerweise berücksichtigt werden. Abb. 3.2 zeigt den Ausgleichfluss zwischen zwei nicht gleich befüllten Reservoiren. Der hydraulische Widerstand eines typischen Kanals mit dem Querschnitt $100 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ und der Länge 1 cm mit Wasser als Arbeitsfluid ($\eta=1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) beträgt $1,7 \cdot 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^3$. Der Höhenunterschied in den Reservoiren von 1 mm (Druckdifferenz $\Delta P=1 \text{ mm Wassersäule}=10 \text{ Pa}$) verursacht den Ausgleichfluss im Kanal mit der Flussrate $0,06 \text{ nl/s}$, was einer mittleren Geschwindigkeit von $30 \mu\text{m/s}$ entspricht.

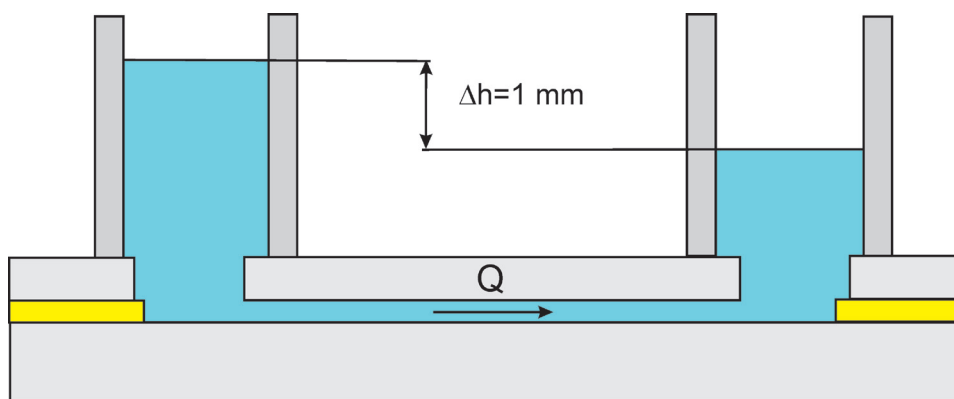


Abb. 3.2 Ausgleichfluss zwischen nicht gleich hoch befüllten Reservoiren.

3.2 Oberflächenspannung und Benetzbarkeit

An der Oberfläche einer Flüssigkeit entsteht durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen eine Grenzflächenspannung σ [17]. Zur Änderung der Oberfläche muss eine Arbeit verrichtet werden. Die Oberflächenenergie ist proportional zur Größe der Oberfläche. Der Proportionalitätsfaktor γ heißt spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung. Der freifallende Flüssigkeitstropfen zieht sich kugelförmig zusammen, da hierbei die Oberflächenenergie ihren kleinstmöglichen Wert erreicht. In jedem Flüssigkeitsvolumen, welches mit nach außen gewölbter kugelförmiger Oberfläche begrenzt wird, herrscht entsprechend der Young-Laplace-Gleichung ein Überdruck

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} . \quad (3.8)$$

Dieser Überdruck muss beim Befüllen von flachen Reservoirien berücksichtigt werden, siehe Abb. 3.3.

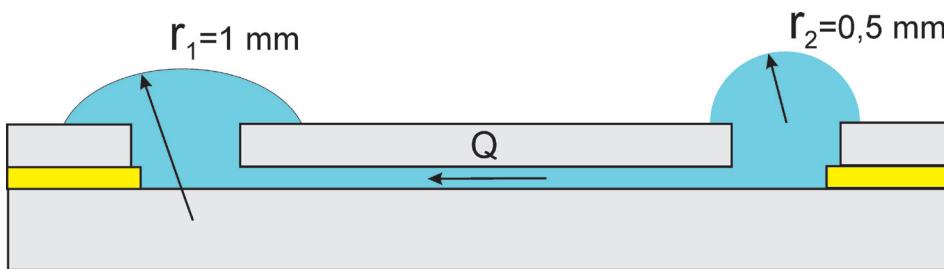


Abb. 3.3 Ausgleichfluss zwischen unterschiedlich benetzten Reservoirien.

Für Wasser als Arbeitsfluid ($\gamma=0,072 \text{ N/m}$) entsteht in diesem Fall zwischen beiden Reservoirien eine Druckdifferenz von

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2} = -144 \text{ Pa.} \quad (3.9)$$

Solch eine Druckdifferenz verursacht in einem 1 cm langen Kanal mit dem Querschnitt $100 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ einen Ausgleichfluss von $0,84 \text{ nl/s}$ mit der mittleren Geschwindigkeit $0,42 \text{ mm/s}$. So ein Ausgleichfluss ist für die meisten Anwendungen nicht akzeptabel und erschwert aus diesem Grunde die Arbeit mit den Chips, welche flache Reservoirien aufweisen (z. B. Bohrungen in $0,15 \text{ mm}$ dicken Glasdeckeln).

Die Benetzung von Festkörpern ist durch die Zusammenwirkung der verschiedenen Grenzflächenspannungen an der 3-Phasen-Kontaktlinie definiert. Steht eine Flüssigkeit im Kontakt mit einem Festkörper, so wie es in Abb. 3.4 dargestellt ist, so sind drei Grenzflächenspannungen zu berücksichtigen [18].

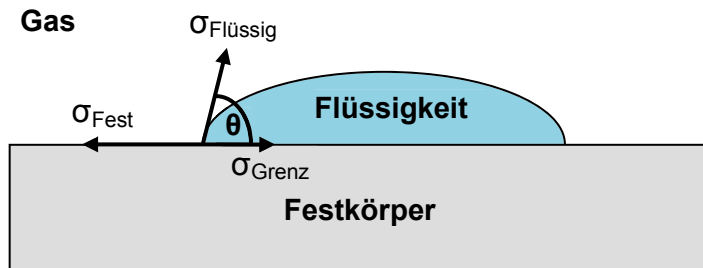


Abb. 3.4 Verschiedene Oberflächenspannungen an der 3-Phasen-Kontaktlinie.

Der Kontaktwinkel Θ ist von den Vektoren der Oberflächenspannung des Festkörpers σ_{Fest} , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{Flüssig}$ und der Grenzflächenspannung σ_{Grenz} abhängig. Nach der Young-Gleichung gilt:

$$\sigma_{Fest} - \sigma_{Grenz} = \sigma_{Flüssig} \cdot \cos \Theta . \quad (3.10)$$

Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche. Grundsätzlich wird zwischen hydrophiler (Wasser anziehende) und hydrophober (Wasser abweisende) Oberfläche unterschieden. Eine Oberfläche mit einem Kontaktwinkel kleiner 90° wird als hydrophile Oberfläche bezeichnet, was auf die meisten Metalloberflächen zutrifft. Bei sehr kleinem Kontaktwinkel, wie z. B. bei Ethanol auf Glas, zerfließt der Tropfen zu einem dünn ausgedehnten Film. Bei einem Kontaktwinkel größer 90° ist eine Oberfläche hydrophob. Als Beispiel hierzu ist Wasser auf Teflon und Silikon zu nennen.

Die Benetzbarkeit von Kanälen und Reservoirien mit Wasser und wässrigen Pufferlösungen ist für den Lab-on-Mikrochip von Bedeutung, da sie darüber Auskunft gibt, ob sich das Kanalsystem aufgrund der Kapillarkraft selbst befüllen kann oder nicht. Unter experimentellen Bedingungen im Labor kann der Kanal evtl. mit einer Vakuumpumpe befüllt werden. Diese Möglichkeit steht im Sinne des Lab-on-Mikrochip Konzeptes bei einer mobilen Anwendung nicht zur Verfügung. Bei hydrophoben Oberflächen, z. B. aus Polydimethylsiloxan, ist eine einfache Selbstbefüllung nicht möglich. Für die Selbstbefüllung eines Mikrokanals muss dieser eine hydrophile Oberfläche besitzen (möglichst kleiner Kontaktwinkel). Eine optimale Benetzungsspannung kann entsprechend Gl. 3.10 daher nur durch eine betragsmäßig hohe Oberflächenspannung des Festkörpers σ_{Fest} oder eine betragsmäßig kleine Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{Flüssig}$ erzielt werden.

Bei der Selbstbefüllung einer Glaskapillare mit dem Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ mit Wasser entsteht unter Voraussetzung vollständiger Benetzung ($\Theta=0$) ein Unterdruck von $14,5 \text{ kPa}$. Dies bedeutet eine Steighöhe von 145 cm in einer solchen Kapillare.

3.3 Elektrische Doppelschicht

Dieses Kapitel beschreibt geladene Festkörperoberflächen in Flüssigkeiten. Die folgenden Beschreibungen benutzen als Grundlage die Ausführungen in [13]. Wasser hat eine sehr große Dielektrizitätskonstante (etwa 80) und ist ein gutes Lösungsmittel für Ionen. Aus diesem Grunde

besitzen viele Festkörper im Wasser eine Oberflächenladung. Unterschiedliche Prozesse führen zur Aufladung, z. B. Oxide wie Glas haben eine negative Oberflächenladung als Folge von der Deprotonization der Silanolgruppen ($\text{Si-OH} \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$). Bei Metallen gibt es die Möglichkeit die Oberfläche durch Anlegen einer Potentialdifferenz gegenüber einer Gegenelektrode aufzuladen. Die Oberflächenladung zieht die Gegenionen aus dem Elektrolyt an. Diese zwei Ladungsschichten bilden die so genannte elektrische Doppelschicht (electric double layer, EDL).

3.3.1 Die starre Schicht

Helmholtz (1879) ging davon aus, dass die Ladung der Gegenionen vollkommen die Oberflächenladung kompensiert und fest (starr) an die Kapillarwand gebunden ist. Das durch die Oberflächenladung verursachte elektrische Feld ist auf die Dicke von wenigen Moleküllagen beschränkt. Abb. 3.5 zeigt eine starre Doppelschicht beim Übergang vom Festkörper zum Elektrolyten, die so genannte Helmholtzsche Doppelschicht. Der Potentialverlauf in der Doppelschicht ist linear, wie in einem Plattenkondensator. Helmholtz konnte anhand von Messungen die Kapazität der von ihm beschriebenen Doppelschicht zwar richtig deuten, elektrokinetische Experimente widersprachen jedoch seiner Theorie. Wie sich später heraus stellte, zeigt das Modell von Helmholtz seine Gültigkeit nur bei Null Grad Kelvin oder bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen.

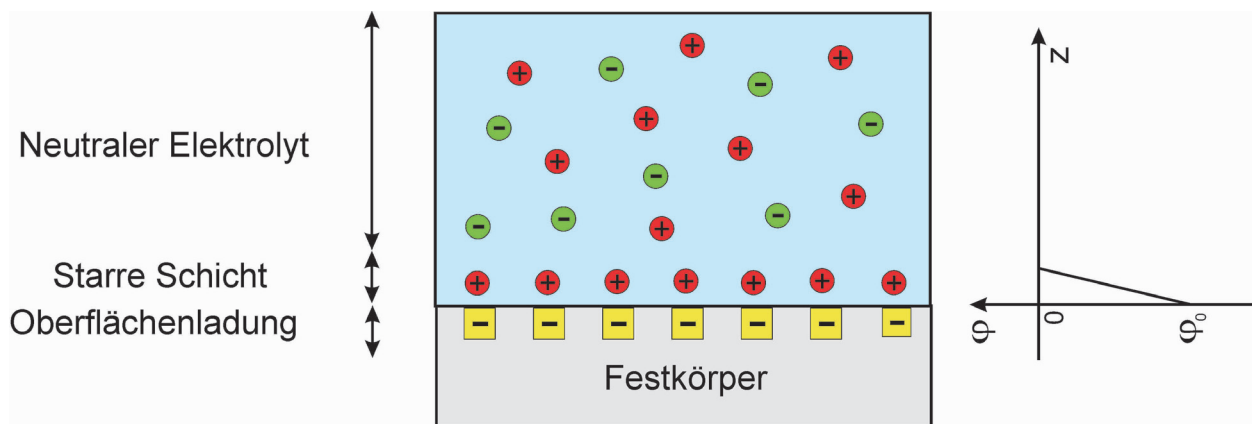


Abb. 3.5 Modell der Doppelschicht von Helmholtz.

3.3.2 Die diffuse Schicht

Gouy (1910) und Chapman (1913) entwickelten die Theorie von Helmholtz weiter. Sie berücksichtigten allerdings, dass es bei Raumtemperatur zu einer thermischen Bewegung der Gegenionen kommen kann, die zur Bildung einer über mehrere Moleküllagen ausgedehnten Raumladungswolke, der diffusen Schicht, führen kann. Abb. 3.6 zeigt eine diffuse Schicht beim Übergang vom Festkörper zum Elektrolyten.

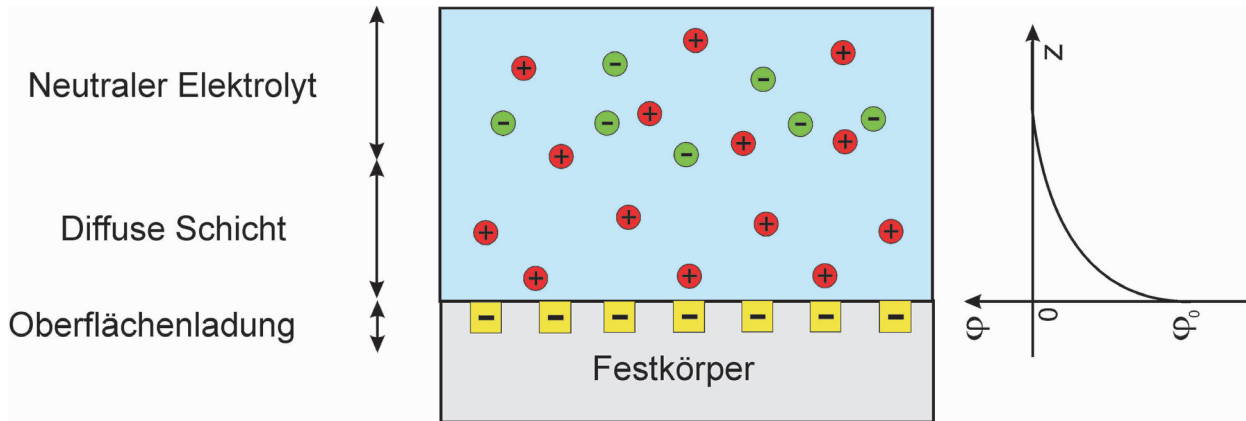


Abb. 3.6 Modell der Doppelschicht von Gouy-Chapman.

Die Verhältnisse innerhalb der diffusen Schicht sind schwieriger zu beschreiben. Aufgrund der thermischen Bewegung bilden sich in der diffusen Schicht Raumladungswolken aus, weshalb der Potentialverlauf nicht mehr linear, wie in der starren Schicht, zu beschreiben ist. Der Zusammenhang zwischen Potential und Ladungskonzentration in der Doppelschicht wird anhand der Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho_{el}}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (3.11)$$

Die lokale Anionen- und Kationenkonzentration c^- und c^+ hängen über den Boltzmannfaktor mit dem lokalen Potential φ zusammen. Es gilt daher für die lokale Ionenkonzentration einer Salzlösung:

$$c_i = c_i^0 \cdot e^{-\frac{W_i}{kT}} , \quad (3.12)$$

wobei $W^+ = q\varphi$ für Anionen und $W^- = -q\varphi$ für Kationen steht und c_0 die Salzkonzentration im Elektrolyt angibt. Damit ergibt sich für die elektrische Raumladungsdichte hieraus:

$$\rho_{el} = q(c^+ - c^-) = qc_0 \left(e^{-\frac{q\varphi}{kT}} - e^{\frac{q\varphi}{kT}} \right) \quad (3.13)$$

und für die Poisson-Gleichung:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{qc_0}{\epsilon \epsilon_0} \left(e^{\frac{q\varphi(x,y,z)}{kT}} - e^{-\frac{q\varphi(x,y,z)}{kT}} \right) . \quad (3.14)$$

Diese partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung lässt sich im allgemeinen Fall analytisch nicht lösen.

3.3.3 Die diffuse Schicht an einer unendlich ausgedehnten geladenen Ebene

Für den Fall einer unendlich ausgedehnten Platte in der x - y -Ebene ist das Potential aufgrund der Symmetrie nur von der Koordinate z abhängig, so dass Gl. 3.14 umgeschrieben werden kann zu:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{qc_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(e^{\frac{q\varphi(z)}{kT}} - e^{-\frac{q\varphi(z)}{kT}} \right). \quad (3.15)$$

Diese Gleichung kann für kleine Potentiale ($q\varphi \ll kT$) durch lineare Reihenentwicklung der Exponentialfunktion weiter angenähert werden zu:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{qc_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(1 + \frac{q\varphi}{kT} - 1 + \frac{q\varphi}{kT} \pm \dots \right) \approx \frac{2q^2c_0}{\varepsilon\varepsilon_0kT} \cdot \varphi = \chi^2 \cdot \varphi \quad (3.16)$$

Für diese so genannte linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung ergibt sich die analytische Lösung zu:

$$\varphi(z) = C_1 e^{-\chi \cdot z} + C_2 e^{\chi \cdot z} \quad \text{mit} \quad \chi = \sqrt{\frac{2q^2c_0}{\varepsilon\varepsilon_0kT}}. \quad (3.17)$$

Die Konstanten C_1 und C_2 werden durch die Randbedingungen bestimmt. Für $z=\infty$ muss das Potential gleich Null sein, womit sich C_2 zu Null ergibt. Für $z=0$ ist das Potential φ gleich dem Oberflächenpotential, so dass C_1 gleich φ_0 ergibt. Somit erhält man den Potentialverlauf in der diffusen Schicht:

$$\varphi(z) = \varphi_0 \cdot e^{-\chi \cdot z} = \varphi_0 \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_D}}. \quad (3.18)$$

Das Potential hat einen maximalen Wert φ_0 an der Festkörperoberfläche und nimmt exponentiell mit dem Abstand ab. Die Abklingkonstante λ_D heißt Debye-Länge und ist hauptsächlich von der Ionenkonzentration abhängig. Tab. 3.2 gibt die Debye-Länge in wässrigen monovalenten Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration bei Raumtemperatur wieder.

Tab. 3.2 Debye-Länge der elektrischen Doppelschicht in wässrigen Salzlösungen.

C_0 , mol/l	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
λ_D , nm	311	98	31	9,8	3,1	0,98	0,31

In Reinstwasser beträgt die Ionenkonzentration aufgrund der Dissoziation ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) bei Raumtemperatur $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l und damit ergibt sich der maximal mögliche Wert für λ_D zu

680 nm. So liegt der Wert der Debye-Länge für typische wässrige Lösungen mit einem Konzentrationsgehalt von 10 $\mu\text{M/l}$ bis 100 mM/l im Bereich von 1 nm bis 100 nm.

Im eindimensionalen Fall der Poisson-Boltzmann-Gleichung gibt es auch eine analytische Lösung für die Oberflächenpotentiale, die größer als kT sind [13]. Der Vergleich mit der linearisierten Lösung zeigt wesentliche Abweichungen für Oberflächenpotentiale größer 100 mV.

3.3.4 Das kombinierte Doppelschichtmodell

1924 vereinigte Stern die Vorstellungen von Helmholtz und Gouy-Chapman, als er feststellte, dass sich die elektrische Doppelschicht sowohl aus einer starren, als auch aus einer diffusen Schicht zusammensetzt. Das Konzept von Stern geht folglich davon aus, dass die Ionen im Elektrolyt von der Grenzfläche einen Mindestabstand besitzen, der im Gouy-Chapman-Modell nicht berücksichtigt ist. Die Ionen werden nicht nur durch elektrostatische Kräfte in der diffusen Schicht an der Grenzfläche gehalten, sondern es besteht noch die Möglichkeit der Adsorption durch kurzreichende Kräfte. Der Potentialverlauf setzt sich dementsprechend aus einem linearen und einem exponentiellen Anteil zusammen [19]. Je nach Beschaffenheit der Festkörperoberfläche und des Elektrolyten sind für die elektrische Doppelschicht unterschiedliche Potentialverläufe denkbar. In Abb. 3.7 sind drei mögliche Potentialverläufe einer Doppelschicht dargestellt.

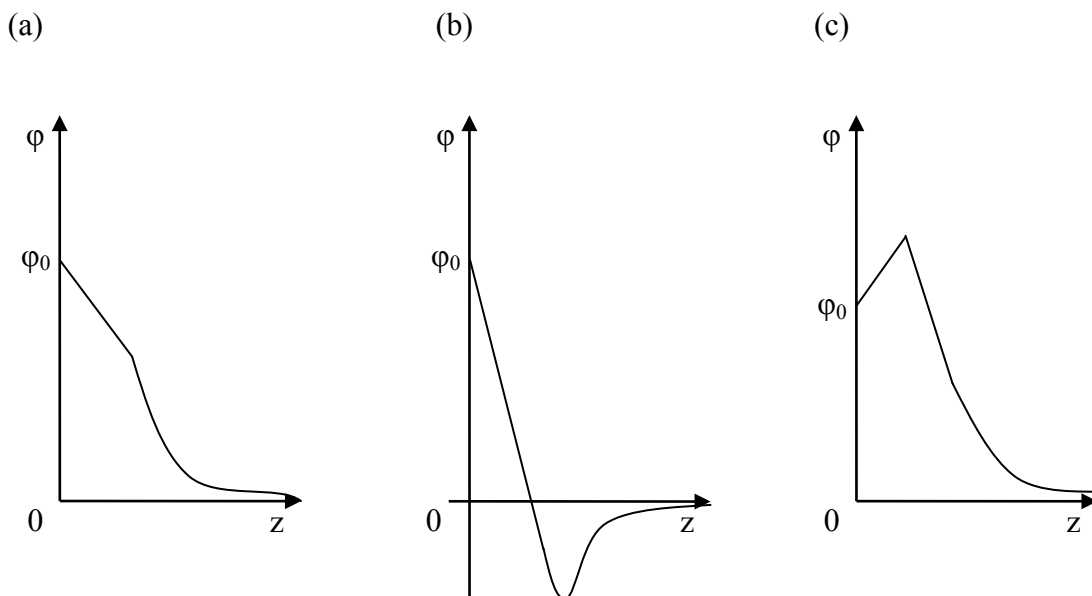


Abb. 3.7 Mögliche Potentialverläufe in der elektrischen Doppelschicht [19].

Geht man von einer Doppelschicht ohne spezifische Adsorption aus, fällt das Potential linear in der starren Schicht und exponentiell in der diffusen Schicht ab (Abb. 3.7 (a)). Dagegen kann es bei der spezifischen Adsorption auch zu einem Potentialvorzeichenwechsel (Abb. 3.7 (b)) oder zu einer Potentialerhöhung (Abb. 3.7 (c)) kommen.

1947 untersuchte Grahame Verläufe von Elektrokapillarkurven unterschiedlicher Elektrolytlösungen und fand heraus, dass Kationen aber auch Anionen von der starren Schicht spezifisch

adsorbiert werden [20]. Diese Adsorption von Ionen findet unabhängig vom Ladungsvorzeichen der starren Schicht statt. Grahame fand außerdem heraus, dass ein Ion umso stärker adsorbiert wird, je kleiner seine Solvatationsenergie ist. Daher werden die Kationen, die eine größere Solvatationsenergie besitzen, schlechter adsorbiert als gleich große Anionen. Dies wiederum führt zu einem veränderten Potentialverlauf innerhalb der starren Schicht, da die stark adsorbierten Ionen ihre Solvathülle abstreifen und demzufolge näher an der Kanalwand liegen als die vollständig solvatisierten Ionen. Grahame unterscheidet zwischen der inneren starren Schicht mit spezifischer Adsorption und der äußeren starren Schicht mit solvatisierten Ionen und kommt zu einem Dreischichtenmodell. Laut diesem Modell müsste die Kapazität der Doppelschicht abhängig vom Radius der Kationen sein. Es zeigt sich aber, dass in wässrigen Lösungen die Kapazitätsminima unabhängig von dem Radius der Kationen der äußeren starren Schicht sind. Bockris [21] erklärte dies, indem er auch das Lösungsmittel, in welchem sich die Ionen befinden, berücksichtigte. Er ging davon aus, dass zwischen der Festkörperoberfläche mit den daran fest gebundenen unsolvatisierten Anionen und den solvatisierten Kationen eine weitere Schicht mit adsorbiertem polarem Lösungsmittel (z.B. Wasser) ist. Diese Moleküle mit permanentem Dipol werden vom elektrischen Feld der Doppelschicht ausgerichtet und beeinflussen diese umgekehrt wieder durch ihre Ausrichtung. Das Modell von Bockris zeigte gerade bei hohen Ladungsträgerdichten gute Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen. Abb. 3.8 zeigt den Übergang vom Festkörper zum neutralen Elektrolyt, wie ihn sich Bockris vorstellte. Bockris unterscheidet zwischen insgesamt vier verschiedenen Schichten, aus denen sich die Doppelschicht zusammensetzt. In Abb. 3.8 ist zu sehen, dass sowohl die Festkörperoberfläche, als auch die innere starre Schicht negativ geladen sind. Diese negative Ladung wird von der positiven Ladung der äußeren starren Schicht und der diffusen Schicht kompensiert. Zwischen der inneren und der äußeren starren Schicht befindet sich eine weitere Schicht mit adsorbierten Dipolmolekülen des Lösungsmittels. Am oberen Rand des Bildes ist der Übergang von der diffusen Schicht zum elektrisch neutralen Elektrolyt zu erkennen. Die gesamte Doppelschicht ist nur wenige Nanometer dick.

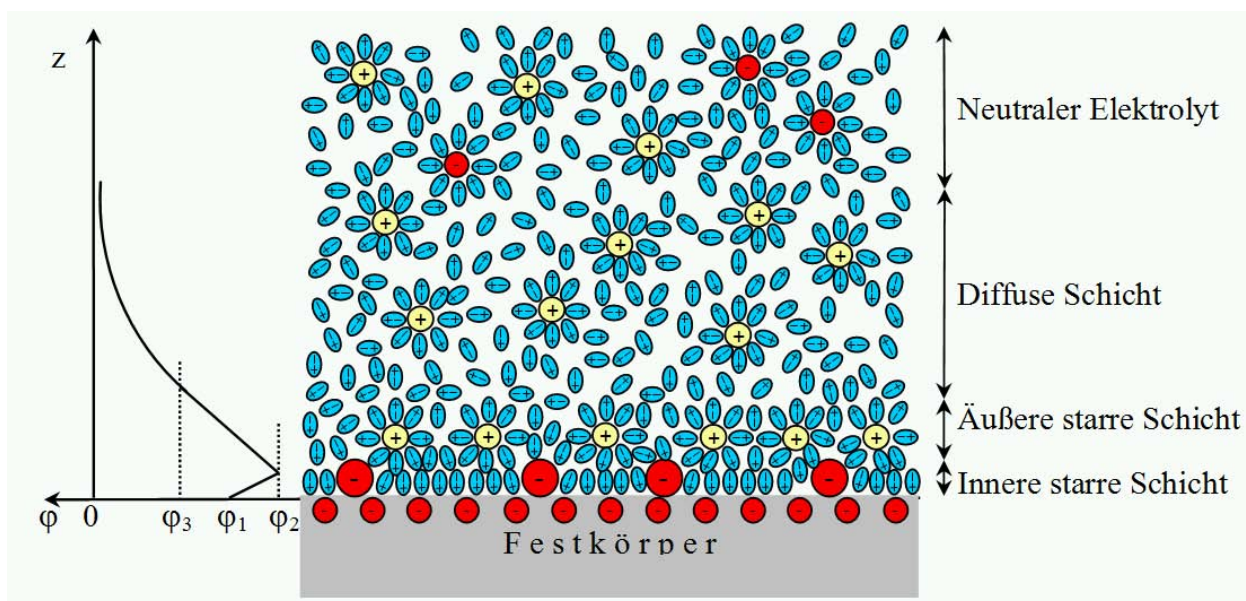


Abb. 3.8 Dreischichtenmodell nach Bockris [21].

Die durch das Material der Kapillarwand ausgelöste Dissoziation des Elektrolyten führt zu dem negativen Potential φ_1 an der Kapillarwand. Der negativen Aufladung der Wand wirkt die erhöhte Konzentration von Kationen in der starren und diffusen Schicht entgegen. Zunächst kommt es jedoch innerhalb der inneren starren Schicht zu einer Potentialerhöhung. Ursache für diese Potentialerhöhung sind die adsorbierten Anionen. Diese Anionen besitzen im Vergleich zu den Kationen bei gleicher Größe eine höhere Solvationsenergie, welche sie stärker an die Kapillarwand zieht. Dadurch werden sie gezwungen, ihre Solvathülle abzustreifen. Zum Anderen kommt es bei den Dipolmolekülen des Elektrolyten, welche sich in der inneren starren Schicht befinden, durch die unmittelbare Nähe der geladenen Kapillarwand zu einer starken Ausrichtung. Diese primär adsorbierten Moleküle führen zusammen mit den Anionen zu der Potentialerhöhung φ_2 . In der äußeren starren Schicht befinden sich überwiegend solvatisierte Kationen und sekundär adsorbierte Dipolmoleküle, welche weniger stark ausgerichtet sind und daher zur Potentialsenkung führen. Das Ausgangspotential der diffusen Schicht φ_3 ist das so genannte Zetapotential ζ .

Auch das Modell von Bockris weist noch einige Problemstellungen auf. Insbesondere bei einer niedrigen Ionenkonzentration kommt es zu Erscheinungen, die nicht mit diesem Modell erklärt werden können [22]. Trotz unzähliger weiterer Veröffentlichungen zum Phänomen der Elektrokinetik gibt es bis heute keine Theorie, die alle Vorgänge der elektrischen Doppelschicht bis in alle Einzelheiten genau beschreibt.

3.4 Elektrokinetische Effekte

Die elektrokinetischen Phänomene werden in Fest/Flüssig-Systemen mit einer elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze beim Anlegen äußerer Felder beobachtet. Folgende Effekte treten an der Phasengrenze auf:

- *Elektroosmose*: die Bewegung einer Flüssigkeit unter Einfluss eines elektrischen Feldes parallel zur Festkörperoberfläche.
- *Strömungspotential*: die Bildung einer Potentialdifferenz bei Bewegung einer Flüssigkeit entlang einer elektrisch geladenen Grenze.
- *Elektrophorese*: die Bewegung geladener Partikel in einer Flüssigkeit unter Wirkung eines elektrischen Feldes.
- *Sedimentationspotential*: die Bildung einer Potentialdifferenz bei Bewegung geladener Partikel.

Bei mikrofluidischen Anwendungen überwiegen die Effekte Elektroosmose und Elektrophorese, weshalb auf diese beiden näher eingegangen werden soll.

3.4.1 Die Elektroosmose

Legt man eine Spannung an zwei Elektroden, die sich in einer Kapillare befinden, an dessen Grenzflächen sich eine elektrische Doppelschicht ausbildet, so kommt es zu einem Fluss Richtung Kathode¹. Die Ausbildung des Flusses beginnt innerhalb der positiv geladenen diffusen Schicht, da die starre Schicht unbeweglich an die Kapillarwand gebunden ist und der Elektrolyt neutral ist. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen der diffusen Schicht und den im Elektrolyten überträgt sich die Bewegung der diffusen Schicht auf die gesamte Flüssigkeit in der Kapillare. Abb. 3.9 zeigt die zeitliche Ausbildung eines elektroosmotischen Flusses (EOF) in vier Schritten.

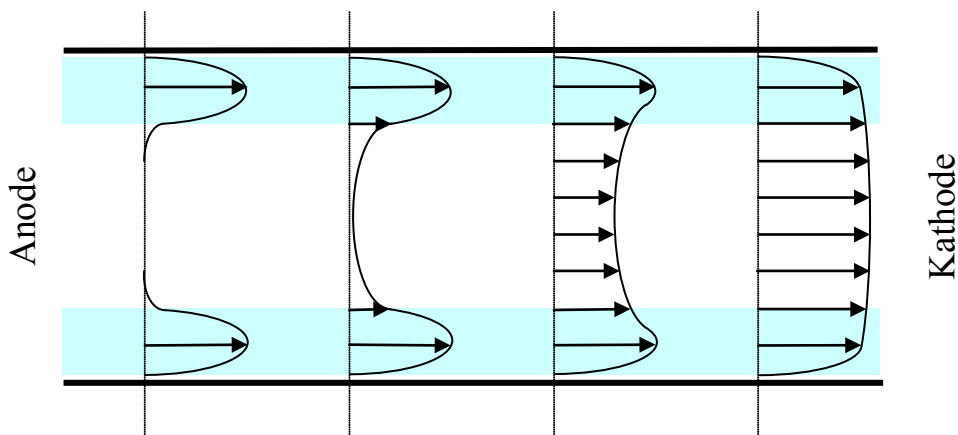


Abb. 3.9 Entwicklung des elektroosmotischen Flusses beim Anlegen eines elektrischen Feldes.

Abb. 3.9 verdeutlicht, dass der osmotische Fluss im ersten Schritt fast nur in der diffusen Schicht existiert. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der diffusen Schicht und dem Elektrolyten bewegt sich, von Schritt zu Schritt, ein immer größerer Teil des Elektrolyten mit. Im vierten Schritt erkennt man, dass ein beinahe stempelförmiges Strömungsprofil ausgebildet wurde. Die starre Schicht bleibt von der Bewegung des osmotischen Flusses unberührt. Da der elektroosmotische Fluss sich innerhalb weniger Millisekunden aufbaut, kann in praktischen Versuchen nur das stempelförmige Profil des Flusses beobachtet werden.

Die Fluidgeschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses wird anhand der Herleitung in [13] berechnet. Fließt die Flüssigkeit zwischen zwei Platten parallel zur x - y -Ebene in der x -Richtung (Abb. 3.10), entfallen alle y -Differentialquotienten aus Symmetriegründen. Somit findet keine Bewegung in y - und z -Richtung statt, weshalb sich die Komponenten v_y , v_z und deren Differentialquotienten ebenfalls zu Null ergeben. Im stationären Fall ist v_x von der Koordinate x unabhängig, so dass beide Differentialquotienten von v_x auch gleich Null sind. Mit diesen Annahmen vereinfacht sich die 3-dimensionale Navier-Stokes-Gleichung zu folgendem Ausdruck:

¹ Bei einer positiven Ladung in der diffusen Schicht. Unter bestimmten Bedingungen (positiv aufgeladene Kapillarwand und entsprechend negative Ladung in der diffusen Schicht) entsteht ein Anodenfluss.

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho_{el} E_x = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{\partial P}{\partial z} + \rho_{el} E_z = 0. \quad (3.19)$$

Das elektrische Feld in x -Richtung E_x entspricht dem angelegten Feld E . Die E_z -Komponente wird durch die Ladungen in der Doppelschicht bestimmt. Wenn keine Druckdifferenz in der x -Richtung aufgebaut wird, ist $\partial P / \partial x = 0$ und Gleichung 3.19 kann umgeschrieben werden zu

$$\rho_{el} E_x = -\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}. \quad (3.20)$$

Die Ladungsdichte ρ_{el} hängt über die Poisson-Gleichung (3.11) mit dem elektrischen Potential φ zusammen:

$$\rho_{el} = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \quad (3.21)$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt:

$$\varepsilon \varepsilon_0 E_x \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \eta \frac{d^2 v_x}{dz^2}. \quad (3.22)$$

Diese Gleichung wird zweimal in z -Richtung integriert. Die Integration beginnt aus großem Abstand von der Grenzfläche, wo $\varphi = 0$ ist und die Geschwindigkeit v_x ihren stationären Wert v_0 hat, und endet an der Grenze zwischen starrer und diffuser Schicht (Abstand δ von der Oberfläche), wo das Potential dem Zetapotential entspricht und die Fluidgeschwindigkeit gleich Null ist.

1. Integration:
$$\varepsilon \varepsilon_0 E_x \cdot \int_{\infty}^z \frac{d^2 \varphi}{dz'^2} dz' = \varepsilon \varepsilon_0 E_x \frac{d\varphi}{dz} = \eta \cdot \int_{\infty}^z \frac{d^2 v_x}{dz'^2} dz' = \eta \frac{dv_x}{dz} \quad (3.23)$$

2. Integration:
$$\varepsilon \varepsilon_0 E_x \cdot \int_{\infty}^{\delta} \frac{d\varphi}{dz'} dz' = \varepsilon \varepsilon_0 E_x \zeta = \eta \cdot \int_{\infty}^{\delta} \frac{dv_x}{dz'} dz' = -\eta v_0 \quad (3.24)$$

Daraus folgt:

$$v_0 = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E_x = \mu_{EO} E_x \quad \text{mit} \quad \mu_{EO} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (3.25)$$

Gl. 3.25 wird als Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung für die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses bezeichnet.

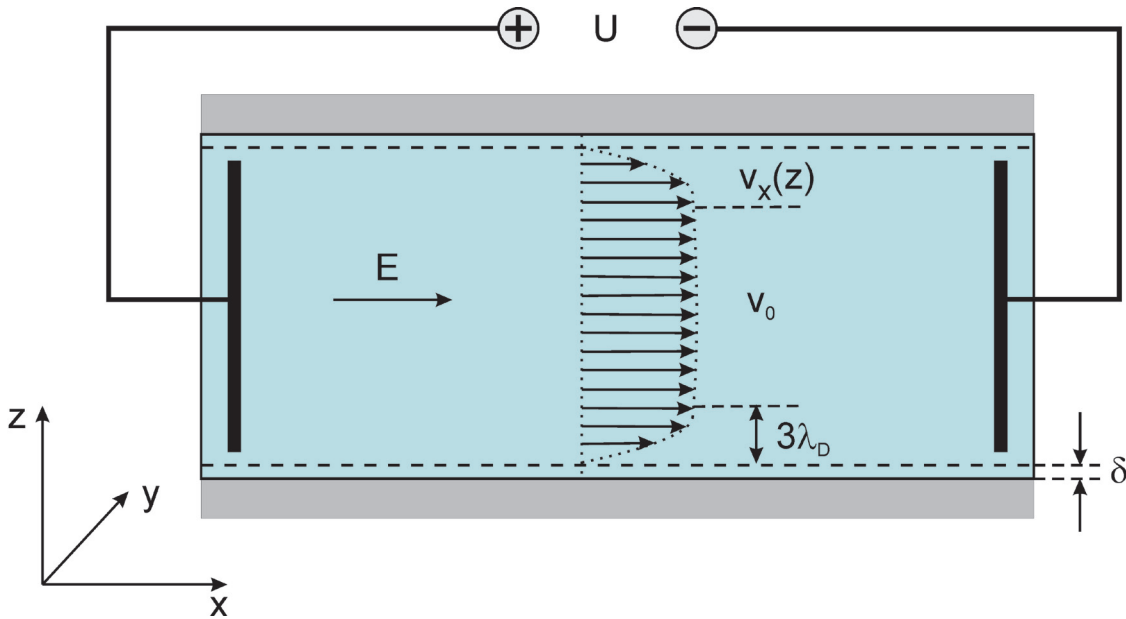


Abb. 3.10 Fluidgeschwindigkeitsprofil des stationären elektroosmotischen Flusses zwischen zwei parallelen Platten.

Die transienten Vorgänge bei der Entwicklung des elektroosmotischen Flusses wurde in [23] anhand der analytischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichung berechnet. Abb. 3.11 zeigt die Geschwindigkeitsprofile des Fluids senkrecht zu einer unendlich ausgedehnten geladenen Ebene in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Anlegen des elektrischen Feldes. Diese Ergebnisse zeigen, dass der quasistationäre Zustand des elektroosmotischen Flusses in typischen Kanälen mit Abmessungen von etwa $10\ \mu\text{m}$ in einigen ms erreicht wird.

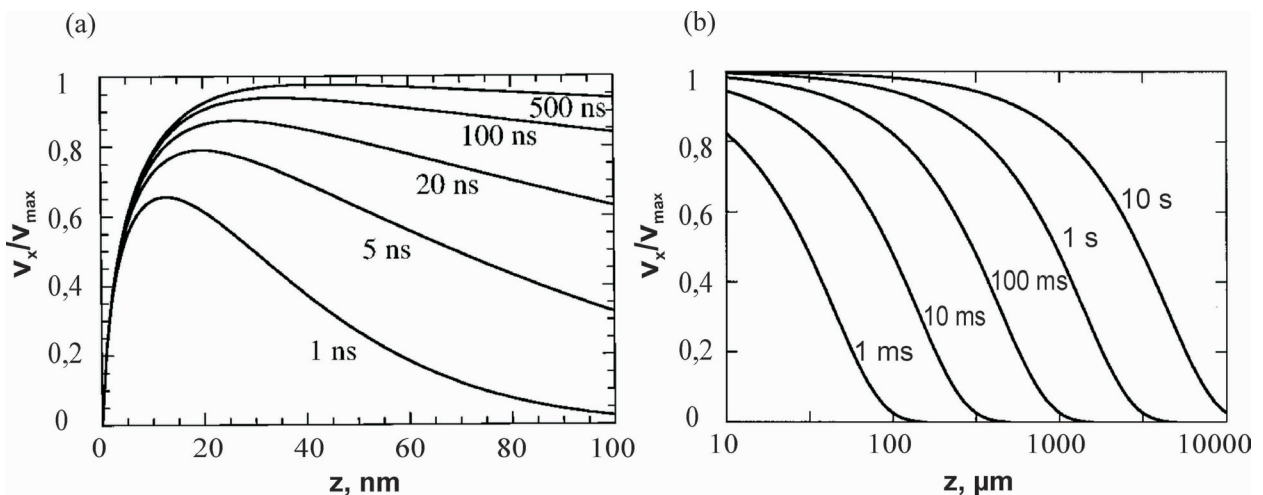


Abb.3.11 Zeitliche Entwicklung des elektroosmotischen Flusses in einer $1\ \text{mM}$ Salzlösung ($\lambda_D=10\ \text{nm}$) senkrecht zu einer unendlich ausgedehnten geladenen Ebene entsprechend [23]: (a) nah zur Grenzschicht. (b) weit von der Grenzschicht entfernt.

Die Geschwindigkeit des EOFs steigt nach Gl. 3.25 proportional zur angelegten Feldstärke. Der Proportionalitätsfaktor ist die elektroosmotische Beweglichkeit μ_{EO} , welche von den Eigenschaften der Flüssigkeit (ϵ , η) und vom Zetapotential der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze abhängig ist. Darüber hinaus hat die Beschaffenheit des Elektrolyten, insbesondere der pH-Wert und die Ionenstärke der Flüssigkeit, einen wichtigen Einfluss auf die elektroosmotische Beweglichkeit, da mit einem Anstieg des pH-Wertes eine Erhöhung des Dissoziationsgrades der Silanolgruppen auf die Kapillaroberfläche folgt. Abb. 3.12 zeigt eine typische Abhängigkeit der elektroosmotischen Beweglichkeit in Glaskapillaren von dem pH-Wert des wässrigen Elektrolyten. Unter sauren Bedingungen (pH-Wert weit unter 7), wird die Beweglichkeit des EOFs in Glaskapillaren teilweise oder ganz unterdrückt. Darüber hinaus steigt die Beweglichkeit entlang der S-förmigen Kurve auf einen maximalen Wert von etwa $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was einem Zetapotential von -60 mV entspricht. Die Geschwindigkeit des EOFs in Glaskapillaren beträgt bei einer typischen Feldstärke von 1000 V/cm einige mm/s .

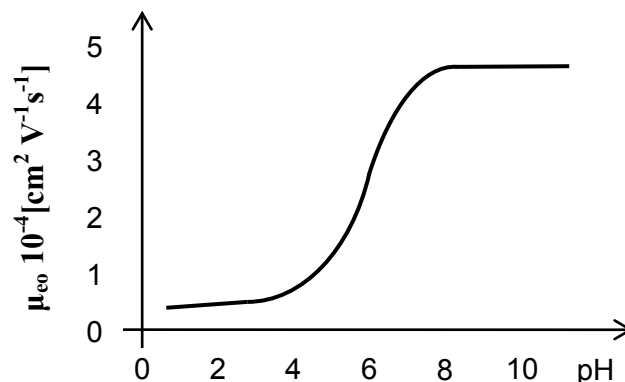


Abb. 3.12 Typische Abhängigkeit der elektroosmotischen Beweglichkeit in Glaskapillaren vom pH-Wert des wässrigen Elektrolyten.

Der Vorteil des elektroosmotischen Flusses ist im Gegensatz zum parabolischen Profil des druckgetriebenen Flusses ein homogenes Geschwindigkeitsprofil. Im Übergangsbereich entspricht das Geschwindigkeitsprofil dem exponentiellen Verlauf des Potentials in der diffusen Schicht, so dass am Abstand $3\lambda_D$ von der Kapillarwand die Fluidgeschwindigkeit 95% von ihrem stationären Wert erreicht. Da die Debye-Länge normalerweise viel kleiner als der Kapillardurchmesser ist, spricht man von einem stempelförmigen Geschwindigkeitsprofil des elektroosmotischen Flusses (*plug flow*).

3.4.2 Die Elektrophorese

Als Elektrophorese bezeichnet man die Bewegung geladener Partikel in einem flüssigen Medium unter Einfluss eines elektrischen Feldes. Dieser Effekt wird ausgenutzt um verschieden geladenen Partikel zur Analyse zu trennen. Insbesondere in der Biochemie wird die Elektrophorese zur chromatographischen Trennung von geladenen Biomolekülen (Proteine, DNA-Fragmente) benutzt.

Auf ein Partikel mit der Ladung q wirkt in einem elektrischen Feld E die Coulomb-Kraft $F_1=qE$. Bei der Bewegung eines kugelförmigen Partikels mit dem Radius R und mit der Geschwindigkeit v in einem Medium mit der Viskosität η , entsteht die Reibungskraft $F_2=6\pi R\eta v$. Im stationären Zustand sind diese Kräfte gleich groß, so dass durch Gleichsetzen dieser Kräfte die elektrophoretische Geschwindigkeit berechnet werden kann:

$$v_{EP} = \frac{q}{6\pi R\eta} E = \mu_{EP} E \quad \text{mit} \quad \mu_{EP} = \frac{q}{6\pi R\eta} . \quad (3.26)$$

In Elektrolytlösungen bildet sich an der Partikeloberfläche eine elektrische Doppelschicht, die vom pH-Wert und der Ionenstärke des Elektrolytmediums abhängig ist, aus. Die Wechselwirkung zwischen Ionen des Elektrolyten und des wandernden Partikels ändert die elektrophoretische Beweglichkeit, was in der Praxis berücksichtigt werden muss [13].

Die elektrophoretische Trennung ist ein wichtiges Analysewerkzeug in der Chemie [24, 25]. Bei der Kapillarelektrophorese kann auch der elektroosmotischer Fluss ausgenutzt werden, um alle vorhandenen Spezies der Probe (Anionen, Kationen und Neutralteilchen) in die gleiche Richtung zu bewegen. Solche eine richtungskonforme Bewegung ist deshalb möglich, weil die elektroosmotische Beweglichkeit in der Regel größer als die elektrophoretischen Beweglichkeiten der Trennsubstanzen ist. Außerdem ist das Flussprofil während der elektrophoretischen Trennung stempelförmig und leistet damit kaum einen Beitrag zur Bandenverbreiterung.

3.5 Zusammenfassung

Bei der Miniaturisierung werden geometrische Abmessungen eines fluidischen Volumens immer kleiner. Dabei nimmt das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen linear zu, was die folgenden wichtigen Merkmale für mikrofluidische Systeme bedeutet:

- Gravitationskraft ist vernachlässigbar klein.
- Oberflächeneffekte und Kapillarkraft spielen eine dominierende Rolle.
- Flüssigkeiten bewegen sich laminar, es treten keine Turbulenzen auf.
- Wärmetransport und Wärmeaustausch an den Kanalwänden wird schneller. Bei gleichzeitig niedrigem Energieverbrauch lässt sich lokal durch die geringe Masse die Erwärmung und Abkühlung der Flüssigkeit erheblich beschleunigen. Die schnelle und effektive Wärmeableitung an den Kanalwänden ermöglicht höhere Feldstärken bei der Elektrophorese, was die Trennungseffizienz erhöht.
- Schnelles Mischen durch Diffusion. Der quadratische Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Zeit lässt Diffusionsprozesse in Mikrosystemen schnell ablaufen. Dies ist notwendig, da der Turbulenzmechanismus aufgrund der kleinen Reynoldszahlen keine Rolle mehr spielt.

- Oberflächeneigenschaften wie die Oberflächenspannung und die Benetzung beeinflussen stark das Fluidverhalten. Die hydrophilen Eigenschaften sind sehr wichtig für die Selbstbefüllung der Mikrokanäle aufgrund der Kapillarkraft. Durch Elektrowetting lässt sich der Kontaktwinkel an der fest-flüssigen Phasengrenze gezielt steuern.
- Die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Kanalwänden und dem Fluid bestimmt die elektrokinetischen Effekte. Die Elektroosmose ermöglicht einen gerichteten Fluidtransport ohne jegliche Steuerventile und bewegte Teile einfach durch Ladungsverschiebung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes.
- Bei der Verkleinerung der Strukturgrößen dominiert der elektroosmotische Fluss zunehmend gegenüber dem druckgetriebenen Fluss, weil dabei der hydraulische Widerstand extrem steigt.

4 Pumpenkonzepte

4.1 Einführung

Die Kernaufgabe von Mikropumpen ist der Fluidtransport von Proben und Reagenzien ausgehend bei den Reservoirien zu Mischern und Reaktionskammern und weiter zu Detektoren. Deshalb gehören die Mikropumpen zu den wichtigsten Komponenten der Lab-on-Chip-Systemen, denn ohne die Möglichkeit, Flüssigkeiten innerhalb des Systems zu bewegen, ist die Analysierbarkeit und die Detektionsfähigkeit stark eingeschränkt. In den letzten 20 Jahren sind in der Fachliteratur mehrere hundert Publikationen über die Entwicklung von Mikropumpen veröffentlicht worden. Allein in dem Review von Laser und Santiago [26] sind 287 Artikel zitiert. Mikropumpen unterscheiden sich stark nach ihren Konstruktionen, Eigenschaften und Parametern wie z. B. Pumprate, Arbeitsdruck, Beständigkeit zu den zu pumpenden Chemikalien. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal von Mikropumpen ist die On-Chip-Integrierbarkeit und dadurch die Gewährleistung einer portablen Einsatzmöglichkeit. Eine optimale Mikropumpe muss für die Integration in einem Lab-on-Mikrochip eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

- Fertigung in einem planaren Herstellungsprozess, kompatibel mit Post-CMOS-Bearbeitung
- Einfache Konstruktion mit minimaler Anzahl technologischer Schichten und Schritten
- Selbstbefüllung
- Kleine Abmessungen
- Niedrige Arbeitsspannung (< 100 V)
- Niedrige Verbrauchsleistung
- Einstellbare pulsationsfreie Pumprate im Bereich von nl/min bis μ l/min
- Arbeitsdruck mindestens 0,1 bar
- Unempfindlichkeit gegenüber Gasblasen
- Beständigkeit zum breiten Spektrum von Flüssigkeiten (schwache Säuren und Laugen, organische Lösungsmittel, wässrige Elektrolyten)
- Niedrige Herstellungskosten (Einsatz in Einweg-Produkten)

Derzeit gibt es keine Mikropumpe, die alle genannten Anforderungen erfüllt.

4.2 Mikropumpenklassifikation

Mikropumpen unterscheiden sich grundsätzlich nach dem Funktionsprinzip in mechanische und nichtmechanische Pumpen. Bei den Ersten bekommt das Arbeitsfluid die Druckkraft von einer bewegten Grenze (einem Kolben, einem Zahnrad oder einer Membran). Bei den nichtmechanischen Pumpen wird der Druck ohne bewegliche Teile unmittelbar im Fluid erzeugt. Eine Klassifikation von Mikropumpen ist in Abb. 4.1 dargestellt.

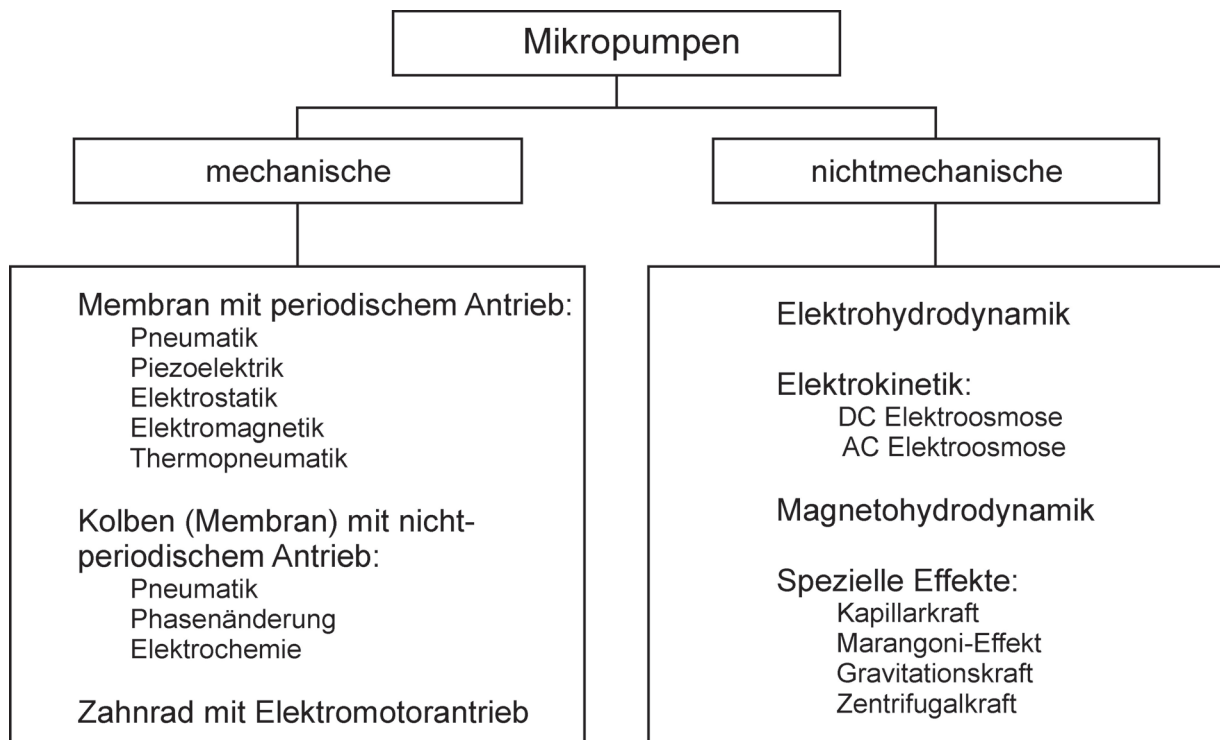


Abb. 4.1 Klassifikation von Mikropumpen.

4.3 Mechanische Mikropumpen

Die überwiegende Mehrheit der entwickelten mechanischen Mikropumpen sind Konstruktionen mit einer oszillierenden Membran. Der Grundaufbau solcher Mikropumpen besteht aus zwei entgegen geschalteten passiven Ventilen, einer Pumpkammer mit beweglicher Membran und einem Antrieb entsprechend Abb. 4.2 (a). Das Funktionsprinzip wird in Abb. 4.2 (b) erläutert. Bei der Ansteuerung des Antriebs biegt sich die Membran nach unten und drückt einen Teil des Pumpkammervolumens aus dem Auslassventil heraus. Beim Entspannen des Antriebs entsteht in der Pumpkammer ein Unterdruck, so dass das Einlassventil sich öffnet und das Fluid in die Kammer nachfließt. Solche Mikropumpen sind selbstansaugend, haben Pumpraten bis zu einigen ml/min, den maximalen Arbeitsdruck bis 1 bar bei Arbeitsspannungen von 100-200 V und Taktfrequenzen von 10-1000 Hz (piezoelektrischer oder elektrostatischer Antrieb). Es gibt 3-Kammer - Ausführungen, die nach dem peristaltischen Prinzip funktionieren und durch

Änderung der Membranansteuerung einen bidirektionalen Fluidtransport ermöglichen. Aber alle Mikropumpen mit oszillierender Membran haben folgende wesentliche Nachteile:

- Komplizierter Aufbau (4 bis 7 technologische Schichten), was eine monolithische Integration erschwert.
- Nicht konstante, pulsierende Flussrate, bedingt durch das Funktionsprinzip.
- Störanfälligkeit gegenüber Partikeln im Fluid.
- Relativ große Abmessungen (Membrandurchmesser 5-20 mm).
- Niedrige Zuverlässigkeit wegen des Verschleißes beweglicher Teile.

Die von Stemme entwickelte Konstruktion der Mikropumpe [27] besitzt keine beweglichen Ventile. An deren Stelle werden Strömungsdüsen verwendet. Diese Strömungsdüsen haben die Eigenschaft, je nach Durchflussrichtung einen unterschiedlichen hydraulischen Widerstand zu besitzen und ermöglichen damit gerichtete Pumpenwirkung bei der Membranansteuerung. Der Nachteil ist eine große Leckrate im nichtaktiven Zustand.

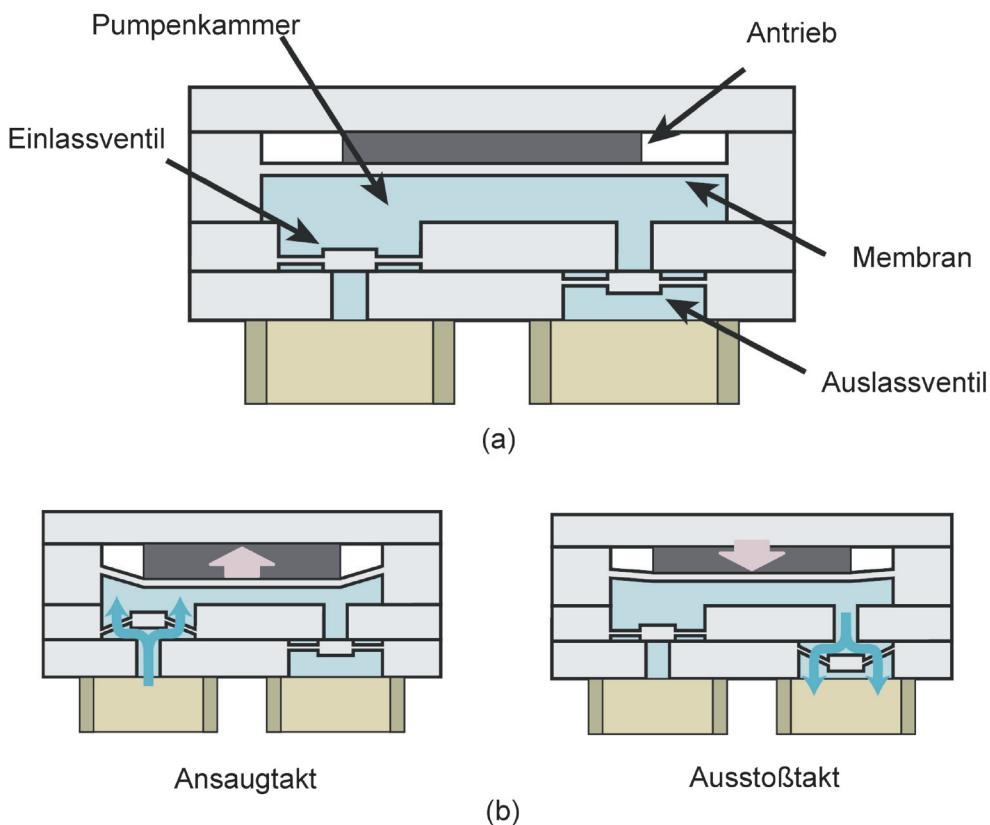


Abb. 4.2 Konstruktion (a) und Funktionsprinzip (b) einer Mikropumpe mit oszillierender Membran.

Mikropumpen mit nichtperiodischem Antrieb werden für das Pumpen begrenzter Menge des Fluids benutzt und können deswegen nur für spezielle Anwendungen eingesetzt werden. Die

Druckkraft auf die zu pumpende Flüssigkeit wird durch Gas aus einer externen Flasche erzeugt. Darüber hinaus kann dieses Gas (Dampf) im abgedichteten Teil der Mikropumpe thermisch oder elektrochemisch generiert werden. Mikropumpen mit nichtperiodischem Antrieb arbeiten nicht bidirektional und können nicht für kontinuierliches Pumpen eingesetzt werden.

Mikropumpen mit rotierendem Antrieb benutzen externe Elektromotoren und sind deswegen für On-Chip-Anwendungen ausgeschlossen.

4.4 Nichtmechanische Mikropumpen

Das Hauptmerkmal nichtmechanischer Mikropumpen besteht darin, dass sie keine beweglichen Teile besitzen. Das Funktionsprinzip von elektrohydrodynamischen, elektrokinetischen und magnetohydrodynamischen Mikropumpen beruht auf Zusammenwirkung zwischen Ionen im Fluid und elektromagnetischem Feld.

Die elektrohydrodynamische Mikropumpe nutzt die direkte Wirkung der Coulomb-Kraft auf die freien Ladungsträger im Fluid. Die viskose Kraft zwischen Ionen und neutralen Molekülen generiert den Volumenstrom. Die Ionen werden in einem dielektrischen Fluid durch Erzeugung des starken elektrischen Feldes ($> 100 \text{ kV/cm}$) an den Metallelektroden injiziert. Die wenigen entwickelten elektrohydrodynamischen Mikropumpen brauchen hohe Arbeitsspannungen, haben niedrigen Arbeitsdruck und sind nur zum Pumpen von dielektrischen Flüssigkeiten wie Ethanol oder Aceton geeignet.

Die magnetohydrodynamische Pumpe nutzt die Wirkung der Lorentz-Kraft auf bewegte Ladungsträger im magnetischen Feld. Das Funktionsprinzip wird in Abb. 4.3 erläutert. Die Pumprate und der maximale Arbeitsdruck sind proportional dem Produkt der Stromstärke zwischen den Elektroden und der Magnetfeldstärke. Trotz des starken externen Dauermagneten beträgt der maximale Arbeitsdruck nur einige hPa. Außerdem entsteht Wasserelektrolyse an den Metallelektroden und entsprechende Gasbildung verhindert die Funktion der Mikropumpe.

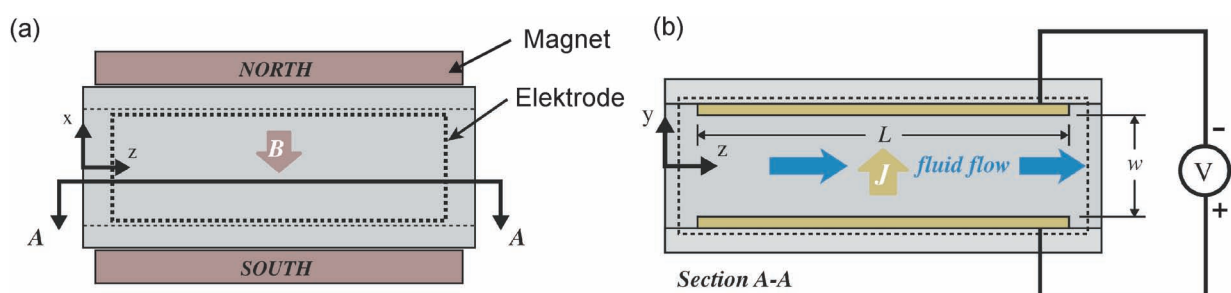


Abb. 4.3 Layout (a) und Querschnitt (b) einer magnetohydrodynamischen Mikropumpe.

Bei den elektrokinetischen Mikropumpen wird die Wirkung des elektrischen Feldes auf die beweglichen Ladungsträger in einer elektrischen Doppelschicht ausgenutzt. Wenn an der Kapillarwand eine elektrische Doppelschicht vorhanden ist, entsteht in der Kapillare beim Anlegen des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche ein elektroosmotischer Fluss (Kapitel 3.4). Die elektrische Doppelschicht bildet sich an der Phasengrenze zwischen zahlreichen Festkörpern wie Metalle, Glas, Oxide, einige Polymere und Wasser oder wässrigen Elektrolyten

aus. Weil bei den meisten chemischen und biomedizinischen Analysen wässrige Pufferlösungen verwendet werden, eignen sich die elektroosmotischen Mikropumpen gut für die On-Chip-Integration. Mit entsprechender Optimierung der Konstruktion können die optimalen Parameter der Mikropumpe erreicht werden.

4.5 Zusammenfassung

Abschließend kann gesagt werden, dass die mechanischen Mikropumpen aufgrund ihrer komplexen Funktions- und Herstellungsweise für den Einsatz in ALMs nicht geeignet sind. Elektroosmotische Mikropumpen haben deswegen im Vergleich zu anderen Mikropumpen entscheidende Vorteile:

1. Sie besitzen keine beweglichen Teile und haben daher im Vergleich zu mechanischen Pumpen einen einfacheren Aufbau, was eine monolithische Integration mit niedrigen Herstellungskosten ermöglicht.
2. Sie können bei entsprechender Dimensionierung einen hohen Arbeitsdruck und/oder große Flussraten bei niedrigen Arbeitsspannungen erzeugen.
3. Sie können mit wässrigen Lösungen von sehr unterschiedlicher Leitfähigkeit und pH-Werten arbeiten.
4. Sie erzeugen einen konstanten pulsationsfreien Fluss.

5 AC elektrokinetische Mikropumpen

5.1 Funktionsprinzip

Die Theorie, die zu der Entwicklung der AC-elektrokinetischen Pumpe führte, stammt von dem französischen Forscher Armand Ajdari. Er wollte das Pumpen von Flüssigkeiten ohne einen globalen Druckgradienten oder einer globalen Feldstärke ermöglichen. Zu einem globalen Fluss sollte es durch lokale Asymmetrien kommen [28, 29]. Abb. 5.1 zeigt schematisch, wie diese lokalen Asymmetrien erreicht werden können.

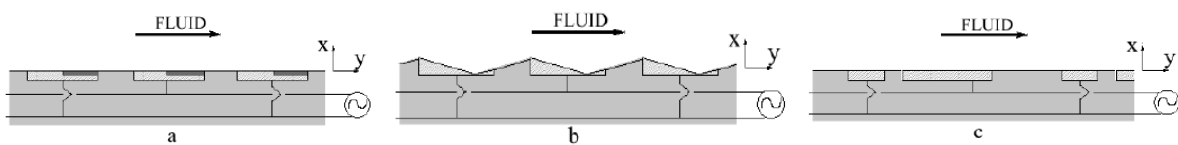


Abb. 4.1 Drei mögliche Wege die Symmetrie zu brechen [29]: (a) Beschichten einer Elektrodenhälfte mit einem Isolator. (b) Modulation der Oberflächenbeschaffenheit. (c) Asymmetrische Elektrodenanordnung.

- Man kann an jeder Elektrode z. B. die rechte Seite mit einem Isolator beschichten. Dadurch wird die typische elektrische Doppelschicht lokal verändert und es kommt zu einem Ungleichgewicht der elektroosmotischen Flüsse über jeder Elektrode.
- Man moduliert die Oberflächenbeschaffenheit, dadurch werden die elektrischen als auch die hydrodynamischen Eigenschaften verändert.
- Man ordnet die Elektroden asymmetrisch an. Eine schmale Elektrode, gefolgt von einem schmalen Spalt, dann eine breite Elektrode, gefolgt von einem breiten Spalt. Durch diese Variation wird die rechts - links Symmetrie gebrochen.

Die letzte Variante stellt aus technologischer Sicht die einfachste Möglichkeit dar.

5.1.1 Die symmetrischen Elektroden

Zunächst werden die elektrischen Vorgänge an benachbarten Elektroden beschrieben. Zu einem gegebenen Zeitpunkt ist eine Elektrode positiv und die andere negativ geladen. Das induziert ein elektrisches Feld in dem Elektrolyten und die Ansammlung von positiven Ladungen auf der Oberfläche der negativen Elektrode und von negativen Ladungen auf der positiven Elektrode entsprechend Abb. 5.2 (a). Dies erzeugt die elektrische Doppelschicht auf der Elektrodenoberfläche, und weiterhin das tangentielle elektrische Feld, das in diesem Bereich wirkt. Die Doppelschichten und das tangentielle Feld werden durch die angelegte Wechselspannung erzeugt. Unter diesen Bedingungen entsteht ein elektroosmotischer Fluss, wie bei der DC-Elektroosmose, Abb. 5.2 (b). Eine halbe Periode später wechseln die Oberflächenladungen und das tangentielle elektrische Feld die Vorzeichen, so dass die

Flussrichtung konstant bleibt. Aufgrund der Inkompressibilität der Flüssigkeit bilden sich bei fortgesetztem Polaritätswechsel gegenläufige zirkuläre Ionenströme aus, die die neutralen Moleküle mitreißen, Abb. 5.2 (c). Wegen den symmetrischen Elektroden ist dieses Geschwindigkeitsvektorfeld ebenfalls symmetrisch und es wird kein resultierender globaler Nettofluss erzeugt. Die Flussgeschwindigkeit hängt nicht von der Amplitude der angelegten Spannung ab, sondern von der Stärke des lokalen elektrischen Feldes. Dies bedeutet, dass sich die Flussgeschwindigkeit bei konstanter Spannung und Reduzierung der Elektrodengeometrie erhöht.

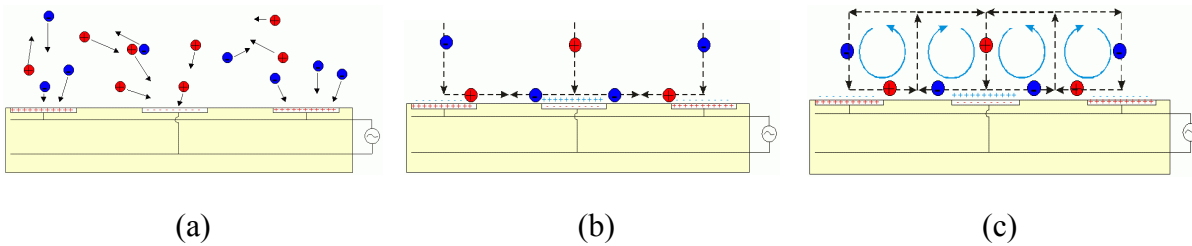


Abb. 5.2 Entstehung zirkulärer Fluidströmungen an symmetrischen Elektroden.

Die AC Spannung benötigt eine geeignete Frequenz um die angestrebten Fluidgeschwindigkeiten zu erzeugen. Ist die Frequenz zu hoch, kann sich innerhalb einer halben Periode nur eine geringe Ladungsdichte ausbilden. Ist die Frequenz zu niedrig, wird die Ladung komplett aufgebaut, was das elektrische Feld abschirmt. In beiden Fällen geht die Fluidgeschwindigkeit gegen Null. Dieses Phänomen der AC Elektroosmose wurde in [30, 31, 32] umfassend theoretisch und experimentell untersucht. Abb. 5.3 zeigt die Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der maximalen Fluidgeschwindigkeit in einigen Elektrolyten, gemessen mit Hilfe der Videovisualisierung von Latexpartikeln nah zur Elektrodenoberfläche in einem offenen System.

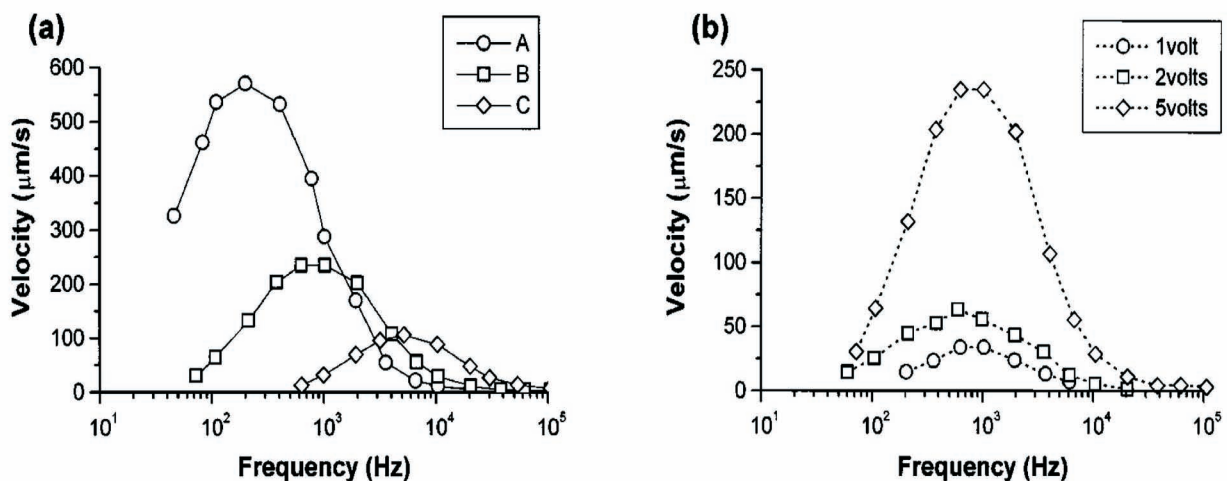


Abb. 5.3 Maximale Fluidgeschwindigkeit bei der Spannung $5 V_{pp}$ in unterschiedlichen KCl Lösungen (A: $\sigma=2,1 \cdot 10^{-3} S/m$, B: $\sigma=8,6 \cdot 10^{-3} S/m$, C: $\sigma=8,4 \cdot 10^{-2} S/m$) (a) und in der Lösung B bei unterschiedlichen Spannungen (b) in Abhängigkeit der Spannungsfrequenz [32].

5.1.2 Die asymmetrischen Elektroden

Werden im Folgenden die asymmetrischen Elektroden verwendet, so entsteht ein gerichteter Fluss von den schmalen zu den breiten Elektroden. Die Vorgänge an den Elektroden und das Flussprofil sind entsprechend [33] in Abb. 5.4 dargestellt. Infolge der angelegten Spannung wird auf den Elektroden eine elektrische Ladung induziert. Diese ruft ein elektrisches Feld im Elektrolyten und die Bildung einer elektrischen Doppelschicht hervor. Infolge des tangentialen elektrischen Feldes entsteht eine Kraft, die auf die Flüssigkeitsionen wirkt. Die zirkuläre Strömungen über der schmalen und der breiten Elektroden überlagern sich und führen so zu einem gerichteten Fluss.

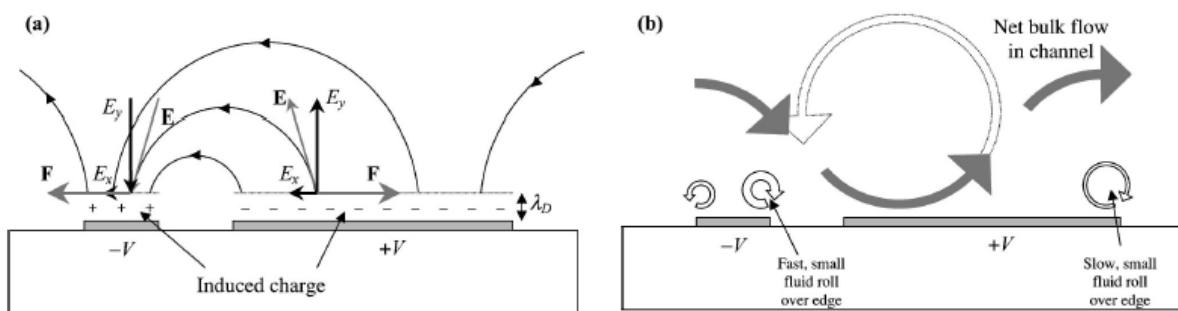


Abb. 5.4 Schematische Darstellung der Vorgänge an asymmetrischen Elektroden bei AC-Elektroosmose [33]. (a) Induzierte Oberflächenladung infolge einer angelegten Spannung, resultierendes elektrisches Feld im Elektrolyten und die wirkende Kraft. (b) Der resultierende gerichtete Fluidfluss.

5.2 Stand der Forschung

Als einer der Ersten haben Brown et al. eine AC elektrokinetische Pumpe gefertigt und charakterisiert [34]. Diese Pumpe bestand aus einer Reihe von ineinander greifenden asymmetrischen Metallelektroden auf einem Glassubstrat. Die Breite der Metallelektroden variierte von $4,2 \mu\text{m}$ (schmale Elektrode) zu $25,7 \mu\text{m}$ (breite Elektrode) mit einem $4,5 \mu\text{m}$ breiten Abstand zu einander. Dieses Elektrodenpaar wurde mit einer gesamten Schrittweite von $50 \mu\text{m}$ periodisch wiederholt. Die Gesamtanordnung beinhaltete 130 solche Elektrodenpaare. Die Strukturierung erfolgte mittels Fotolithografie. Die Elektroden bestanden aus einer 10 nm dicken Chromschicht und einer darauf liegenden 100 nm dicken Goldschicht. Das Chrom diente als Haftvermittler zwischen der Goldschicht und dem Glassubstrat. Aufgrund der edlen Eigenschaften von Gold wurde dieses als obere Metallschicht verwendet, da es keine Oxidschicht im Wasser bildet und somit die Oberflächenkapazität nicht erhöht. Die Gesamtanordnung ist in Abb. 5.5 dargestellt.

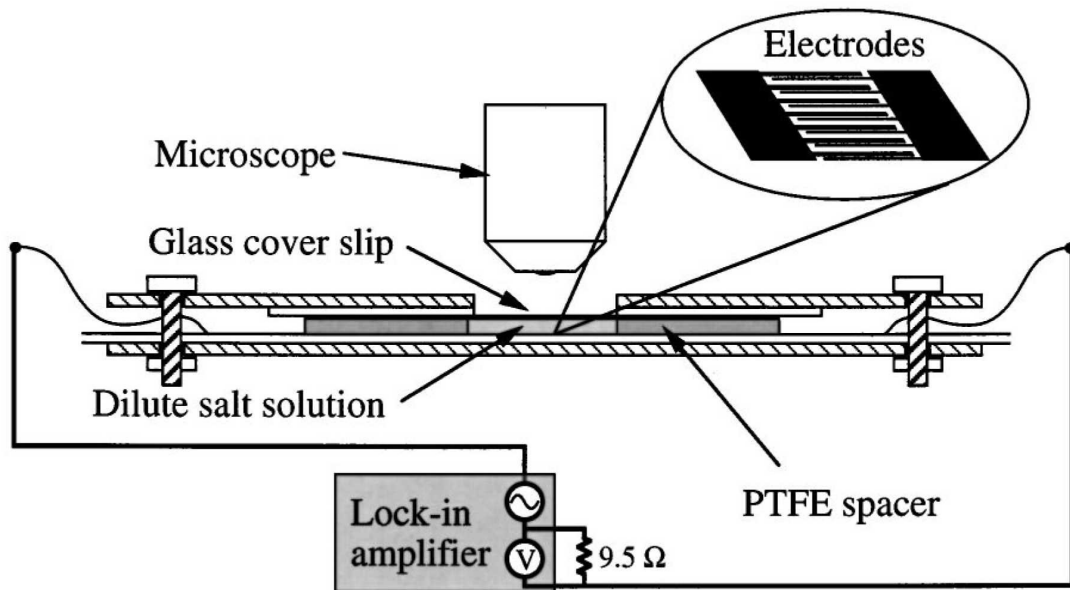


Abb. 5.5 Die AC elektrokinetische Mikropumpe von Brown et al. [34]. Gesamtansicht der Versuchsanordnung.

Die Elektroden wurden mit einem Glasdeckel versiegelt. Der Kanal aufgebaut aus PTFE weist einen Spalt zwischen den Elektroden und der Glasversiegelung von 340 μm (Kanalhöhe) auf. Die Pumpe wurde mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers angesteuert, der eine Messung der Impedanz dieser Anordnung erlaubte. Der Kanal wurde mit einer 10^{-4} M NaNO_3 Lösung, die 0,5 μm große Latexpartikel enthielt, gefüllt. Mit Hilfe der Fokuseinstellung des Mikroskops wurde festgestellt, dass die Fluidgeschwindigkeit im Kanal stark inhomogen ist. Die maximale Geschwindigkeit wird nah zur Elektrodenoberfläche beobachtet (Abb. 5.6).

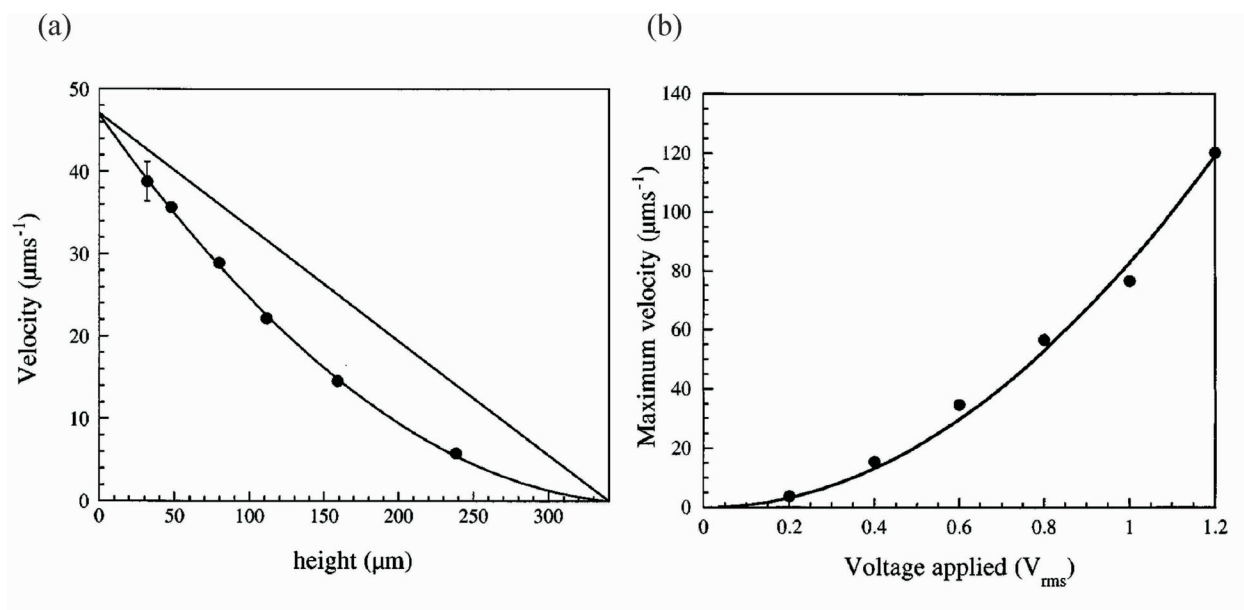


Abb. 5.6 (a) Fluidgeschwindigkeit abhängig vom Abstand der Elektrodenoberfläche. (b) Maximale Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannungsamplitude.

Eine ähnliche Konstruktion haben Studer et al. [35] hergestellt und getestet. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 5.7 abgebildet. Diese besteht aus zwei Reservoiren verbunden mit einem $20\ \mu\text{m}$ tiefen und $50\ \mu\text{m}$ breiten Mikrokanal. In der Kanalmitte wurde die Mikropumpe platziert. Die Elektroden aus $10\ \text{nm}$ Titan und $30\ \text{nm}$ Gold wurden auf ein Glassubstrat abgeschieden. Darüber kam die strukturierte mikrofluidische Schicht aus PDMS (Polydimethylsiloxan). Die Pumpe wurde mit DI-Wasser, das $290\ \text{nm}$ große Latexpartikel enthielt, getestet.

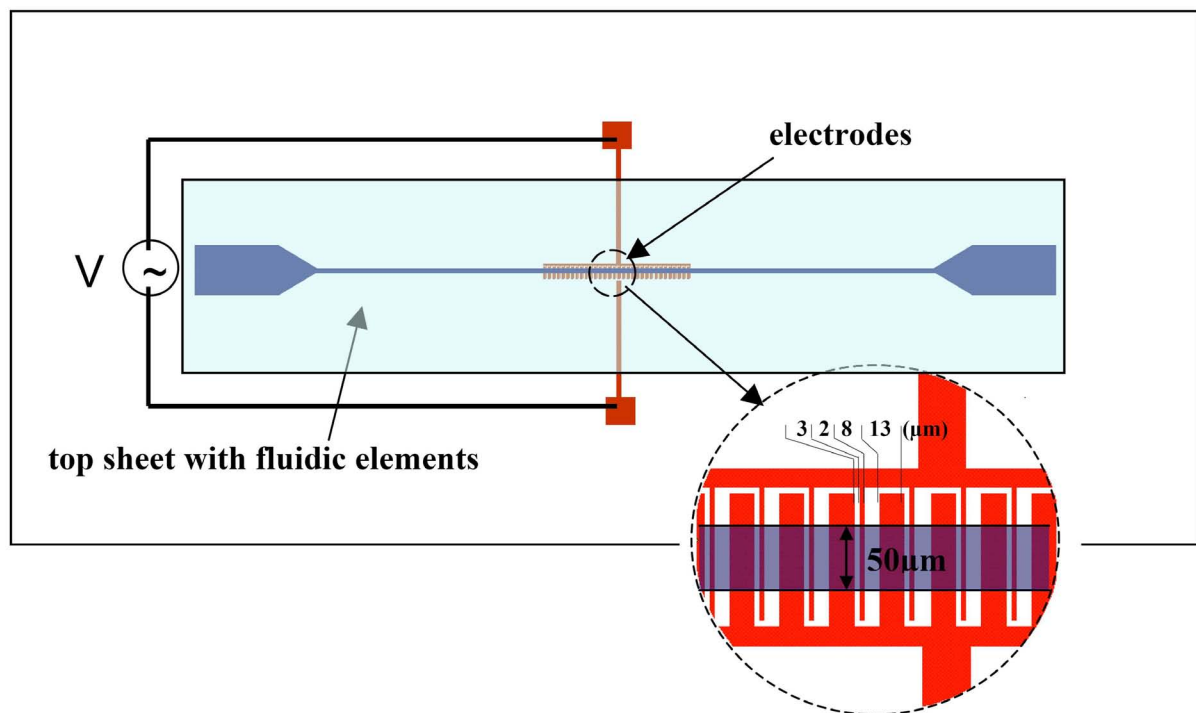


Abb. 5.7 AC elektrokinetische Mikropumpe von Studer et al. [35]. Versuchsanordnung und Elektrodenlayout.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 dargestellt. Die Pumpgeschwindigkeit erreicht ihren Maximalwert bei einer Frequenz von ca. $5\ \text{kHz}$. Die konstante Frequenz von $5\ \text{kHz}$ und Variation der Spannungsamplitude führt zu einem nichtlinearen Anstieg der Fluidgeschwindigkeit. Die maximale Geschwindigkeit von $40\ \mu\text{m/s}$ wurde bei ca. $1,5\ \text{V}$ beobachtet. Die höheren Spannungen verursachten die Zerstörung der Elektroden und die Gasblasenbildung infolge der Elektrolyse und elektrochemischen Reaktionen in der Flüssigkeit.

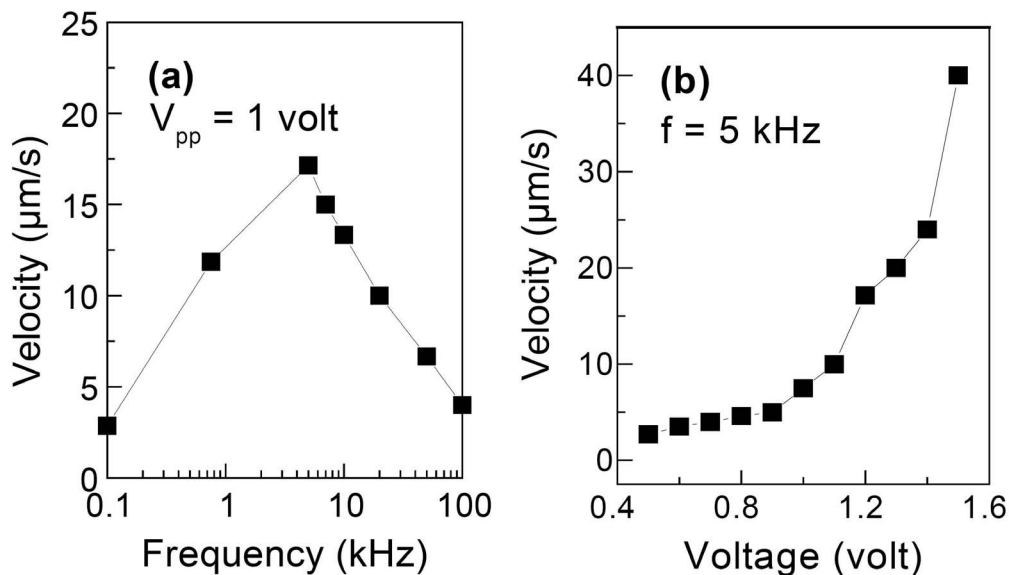


Abb. 5.8 Gemessene Fluidgeschwindigkeit als Funktion der Frequenz (a) und der Spannungsamplitude (b).

Über Druckvermögen der entwickelten Pumpen wurden in beiden Artikeln keine Angaben gegeben.

5.3 Fertigung und Charakterisierung AC elektrokinetischer Mikropumpen

Die AC elektrokinetischen Mikropumpen wurden am Institut auf einem Glassubstrat bzw. auf einem oxidierten Siliziumwafer mittels Fotolithografie realisiert und getestet [36]. Abb. 5.9 zeigt die Testanordnung, bestehend aus einer Pumpe, einem $50 \mu\text{m}$ breiten Kanal und zwei Reservoiren, sowie einen vergrößerten Ausschnitt einer Mikropumpe mit Angaben zur Elektrodengeometrie. Die Pumpenelektroden bestehen aus einer 10 nm dicken Chromschicht und darauf liegender 50 nm dicken Goldschicht. Die Chromschicht dient als Haftvermittler zwischen Gold- und Substratschicht. Die Elektrodenbreite variiert von $5 \mu\text{m}$ (breit) zu $2 \mu\text{m}$ (schmal). Der Abstand zwischen breiter und schmaler Elektrode beträgt $3 \mu\text{m}$. Diese Anordnung wird mit einer Schrittweite von $23 \mu\text{m}$ periodisch fortgesetzt. Auf die Metallisierungsebene wird eine $15 \mu\text{m}$ dicke Schicht aus dem fotoempfindlichen Polymer SU-8 aufgetragen. In dieser Schicht werden die Reservoirie und Mikrokanäle fotolithografisch erzeugt. Das Kanalsystem wird mit einem $150 \mu\text{m}$ dicken Deckglas versiegelt. Das komplette Prozessprotokoll zur Fertigung AC elektrokinetischer Mikropumpen befindet sich im Anhang D.

Die Pumpeigenschaften wurden mit DI-Wasser, das $1 \mu\text{m}$ Latexpartikel enthielt und mit Rhodamin B gefärbt war, als Arbeitsfluid getestet. Nach der Befüllung des Kanals und dem Druckausgleich zwischen den beiden Reservoiren wurde die Pumpe mit einer rechteckigen Wechsellspannung angesteuert. Der elektrokinetische Fluss und der sich ergebende Flüssigkeitstransport wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops, das mit einer CCD-Kamera und einem digitalen Videorecorder aufgerüstet war, beobachtet. Die Partikelgeschwindigkeit wurde durch die Bildrate der Videosequenz, die die Partikel brauchten, um eine bestimmte

5. AC elektrokinetische Mikropumpen

Strecke im feldfreien Bereich zurückzulegen, bestimmt. Abb. 5.10 zeigt die gemessene Fluidgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Amplitude der angelegten Spannung bei der Frequenz von 5 kHz. Bei einer festen Spannung ist die Pumpenwirkung auf den Glassubstraten höher als auf den oxidierten Siliziumwafer. Dies geht auf die kapazitive Kopplung zwischen den Elektroden und Silizium und das dadurch verminderte elektrische Feld zurück.

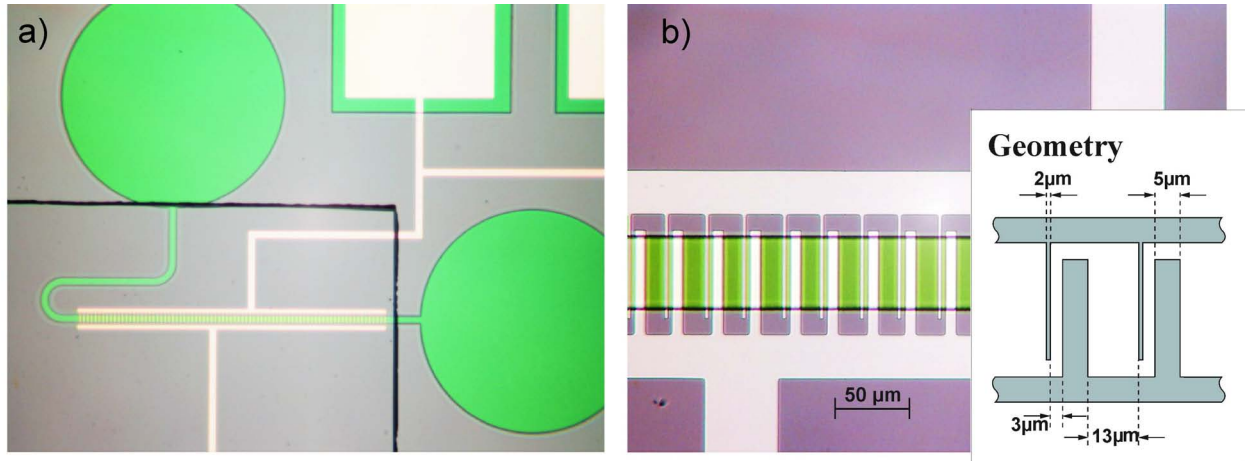


Abb. 5.9 Testanordnung für AC elektrokinetische Mikropumpe (a) und Detailvergrößerung der Elektrodenstruktur mit Angaben zur Geometrie (b).

Die Fluidgeschwindigkeit ist eine nichtlineare Funktion der angelegten Spannung. Sie erreicht ihren Maximalwert von 40-50 µm/s bei 7-9 V_{pp}. Die höheren Spannungen bewirken die Entstehung von Gasblasen und die Zerstörung der Elektroden aufgrund Elektrolyse und elektrochemischen Reaktionen in der Flüssigkeit.

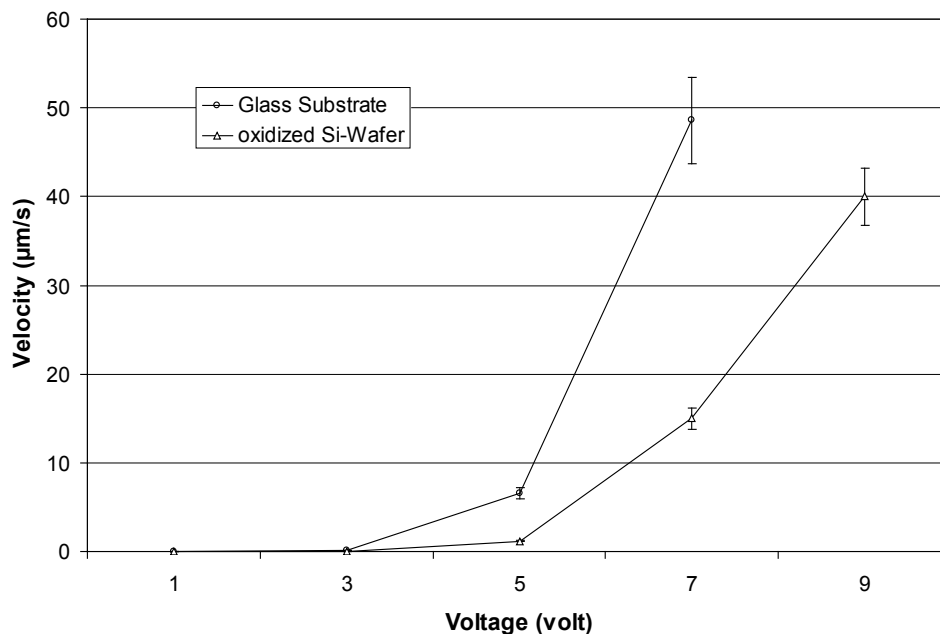


Abb. 5.10 Fluidgeschwindigkeit als Funktion der angelegten Spannung bei der Frequenz von 5 kHz auf dem Glassubstrat bzw. auf oxidiertem Siliziumwafer.

Es wurde festgestellt, dass die Pumpe äußerst empfindlich gegenüber Druckdifferenzen ist. Vor dem Test muss ein idealer Druckausgleich im Kanal eingestellt werden. Bereits nach 20-30 Sekunden Pumpenbetrieb wird zwischen beiden Reservoiren, infolge von ändernden Flüssigkeitsniveaus, ein hydrostatischer Gegendruck erzeugt, der die Flüssigkeitsbewegung stoppt. Dies entspricht einer Druckdifferenz zwischen den beiden Reservoiren von nur 0,01 Pa. Dies bedeutet, dass das Druckvermögen solcher AC elektrokinetischer Mikropumpen sehr gering ist, was folgende Veröffentlichungen [37, 38] bestätigt haben. AC elektrokinetische Mikropumpen können nur für einige spezielle Anwendungen eingesetzt werden, bei denen das Fluid im isolierten zirkulären Kanal ohne jegliche Druckdifferenz gepumpt wird.

5.4 Zusammenfassung

Obwohl die AC elektrokinetischen Pumpen eine einfache Konstruktion besitzen und leicht herzustellen sind, ist ihr Einsatz in ALMs mit Schwierigkeiten verbunden.

- Die AC elektrokinetischen Pumpen können so gut wie keinen Druck erzeugen. Bereits beim geringsten Gegendruck geht die Pumpenleistung gegen Null.
- Die AC elektrokinetischen Pumpen benötigen, da sie keinen Druck erzeugen können, einen perfekten Druckausgleich zwischen den Reservoiren. Dieser ist nur durch die hochgenaue Befüllung beider Reservoirre erreichbar, oder man muss eine lange Zeit warten, bis der Druckausgleich durch Rückströmung erfolgt.
- Die Pumpgeschwindigkeit ist bei Spannungen von 5-6 V sehr gering. Bei Spannungen höher als 7-9 V beginnt die Elektrolyse und infolge dessen die Gasblasenbildung an den Elektroden. Die Gasblasen unterbrechen den Flüssigkeitstransport durch die Mikrokanäle. Neben Blasenbildung findet parallel eine Zerstörung der Elektroden durch die elektrochemischen Reaktionen statt.

Fazit: **Die AC elektrokinetischen Mikropumpen sind für den Einsatz in ALMs ungeeignet.** Sie eignen sich daher nur zu Studien- oder Demonstrationszwecke.

6 DC elektroosmotische Mikropumpen

6.1 Pumpen für Off-Chip-Anwendungen

Die einfachste DC elektroosmotische Pumpe stellt die klassische Elektrophorese-Anordnung dar, die in Abb. 6.1 skizziert ist. Der elektroosmotische Fluss tritt als Folge des Grenzflächenphänomens zwischen Kapillarwand und der Elektrolytlösung beim Anlegen eines elektrischen Feldes auf (siehe Kapitel 3.4).

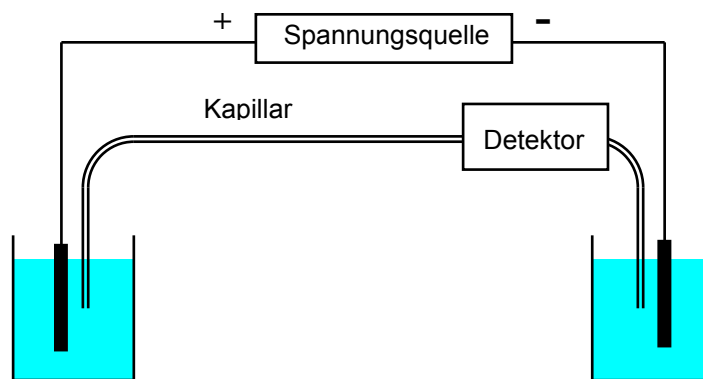


Abb. 6.1 Anordnung für die Kapillarelektrophorese.

Die maximale Flussrate in Abwesenheit des hydrostatischen Gegendrucks (Pegelniveaus in beiden Pufferbehälter sind gleich) wird durch die elektroosmotische Geschwindigkeit (Gl. 3.25) und den Kapillarquerschnitt bestimmt:

$$Q_{\max} = v_{EO} \cdot A = \mu_{EO} E \cdot \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi}{\eta} \cdot \frac{V}{L} \cdot \frac{\pi d^2}{4}, \quad (6.1)$$

wobei L die Kapillarlänge, d der Kapillarinne Durchmesser und V die angelegte Spannung ist. Wenn einen Gegendruck ΔP entsteht, z. B. durch Anheben des rechten Behälters, verringert sich die Flussrate zu

$$Q = Q_{\max} - \frac{\Delta P}{R_{hydr.}}. \quad (6.2)$$

Der Gegendruck kann weiter erhöht werden, so dass der hydraulische Fluss den elektroosmotischen Fluss vollkommen kompensiert und die Flussrate gegen Null geht. Dieser Gegendruck entspricht dem maximalen Arbeitsdruck der Pumpe:

$$\Delta P_{\max} = Q_{\max} \cdot R_{hydr.}. \quad (6.3)$$

Aus Gleichungen (6.2) und (6.3) folgt der Ausdruck für ein lineares Verhältnis zwischen Flussrate und Druck in der elektroosmotischen Pumpe:

$$\frac{Q}{Q_{\max}} = 1 - \frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}} \quad (6.4)$$

Dieses lineare Verhältnis ist die Folge der linearen Superposition des elektroosmotischen und des hydraulischen Flusses.

Für typische Kapillarparameter ($L=30$ cm, $d=100$ μm) und Wasser als Arbeitsfluid beträgt der hydraulische Widerstand $1,2 \cdot 10^{14}$ Pa·s/m³. Bei einer Spannung von 30 kV, was einer typischen Feldstärke von 1000 V/cm für elektrophoretische Anordnungen entspricht, entsteht ein elektroosmotischer Fluss mit der Geschwindigkeit von 3,4 mm/s ($\varepsilon=78$, $\zeta=50$ mV) und der Flussrate von 1,6 $\mu\text{l}/\text{min}$. Der maximale Arbeitsdruck bei diesen Bedingungen beträgt 3 kPa bzw. 0,3 m Wassersäule.

Für eine runde Kapillare mit einem Innendurchmesser d und einer Länge L ist der maximale Arbeitsdruck entsprechend Gl. 6.3 und dem Ausdruck für den hydraulischen Widerstand aus Tab. 3.1 gleich

$$\Delta P_{\max} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{128 \eta L}{\pi d^4} = \frac{32 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{d^2} \cdot V \quad (6.5)$$

Maximaler Pumpendruck ist damit proportional zur angelegten Spannung. Der Proportionalitätsfaktor beträgt für unsere Musterkapillare 0,1 Pa/V, erhöht sich bei den Kapillardurchmessern 10 μm und 1 μm auf 10 Pa/V bzw. auf 1000 Pa/V. Diese starke Abhängigkeit des Druckes vom Kapillardurchmesser stellt eine Lösung zur Entwicklung elektroosmotischer Mikropumpen mit hohem Arbeitsdruck dar. Der Kapillardurchmesser muss so klein wie möglich, aber noch viel größer als die Debye-Länge in der elektrischen Doppelschicht an der Kapillarwand gewählt werden. In typischen wässrigen Elektrolyten beträgt die Debye-Länge maximal einige 100 nm, wodurch diese Bedingung für Kapillardurchmesser ab 1 μm erfüllt ist.

Bei der Verkleinerung des Kapillardurchmessers sinkt die Flussrate proportional zum Kapillarquerschnitt. Zur Beseitigung dieser negativen Auswirkung muss die Pumpe durch eine parallele Anordnung mit vielen Mikrokapillaren und dadurch vergrößerten Gesamtquerschnitt ersetzt werden. Eine mögliche Lösung hierfür ist die dichte Bepackung des Pumpenbereiches mit 2-3 μm großen Glaspartikeln [39, 40]. Dabei bilden die Zwischenräume die Mikrokanäle mit den Abmessungen im μm -Bereich. Zwei Polymer- oder Glasfrittefilter halten die gepackten Partikel in der Pumpe fest. Solche Pumpen erzeugen einen Arbeitsdruck bis zu 10 bar bei angelegten Spannungen von einigen kV. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines porösen Mediums aus einer Glassfritte [41, 42] oder aus einem Polymer [43, 44] als Pumpenkörper. Nachteil solcher Pumpen ist ein komplizierter Herstellungsprozess, was eine monolithische On-Chip-Integration nicht zulässt.

6.2 Planare elektroosmotische Mikropumpen

Für einen rechteckigen Pumpenkanal mit der Breite w , Höhe h und Länge L können die Gleichungen 6.1 und 6.5 für die maximale Pumprate und den maximalen Arbeitsdruck folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$Q_{\max} = v_{EO} \cdot A = \mu_{EO} E w h = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \cdot \frac{V}{L} \cdot w h \quad \Delta P_{\max} = \frac{12 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{h^2} \cdot V. \quad (6.6)$$

Der Ausdruck für ΔP_{\max} ist gültig im Fall $w \gg h$ (schon für $w/h=3$ beträgt der Fehler ca. 20 %). Wichtig ist, dass die Kanalabmessungen noch deutlich größer als die Debye-Länge der elektrischen Doppelschicht an den Kanalwänden sind. Für wässrige Lösungen liegt die untere Grenze für die Kanalabmessungen im Bereich 0,5-1 μm .

Die erste planare elektroosmotische Mikropumpe wurde an der Stanford Universität entwickelt [45]. Sie hat einen 38 mm breiten, 1 μm tiefen und 1 mm langen Pumpenkanal, geätzt in einem Glassubstrat entsprechend Abb. 6.2.

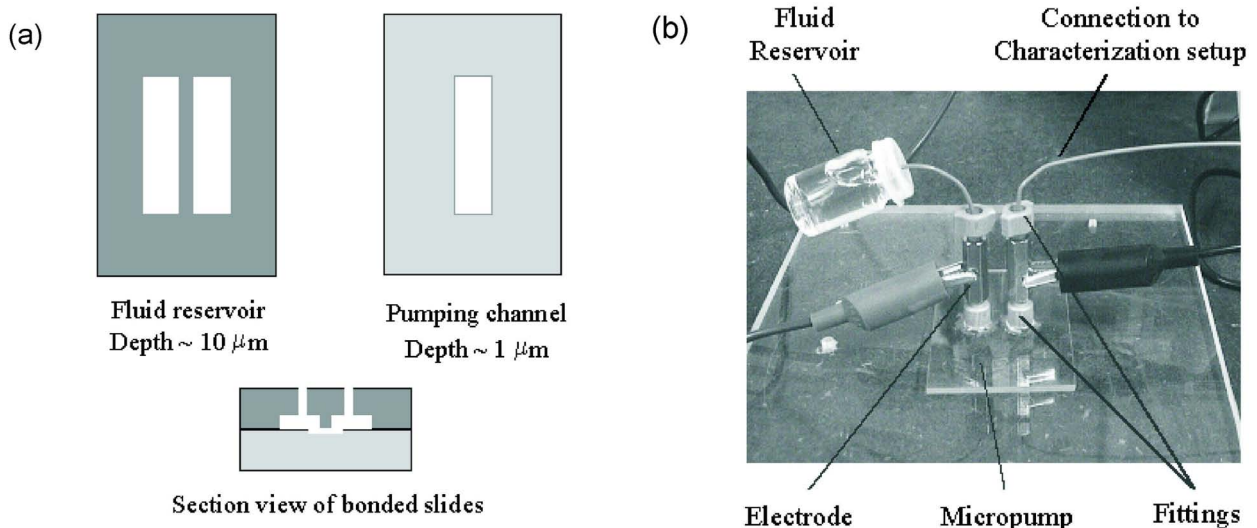


Abb. 6.2 Planare elektroosmotische Pumpe der Stanford Universität [45]. (a): Layout und Querschnitt, (b): Gesamtansicht.

Die Pumpe wurde mit DI-Wasser als Arbeitsfluid getestet und hat eine maximale Pumprate von 2,5 $\mu\text{l}/\text{min}$ und einen maximalen Arbeitsdruck von 1,5 bar bei einer Arbeitsspannung von 3 kV erreicht. Die Simulation der Feldverteilung hat gezeigt, dass nur 21 % der angelegten Spannung über dem Pumpenkanal abfällt. Wegen des kleinen Stromes ($< 10 \mu\text{A}$) und der großen Elektrodenfläche wurde die Wasserelektrolyse und die Blasenbildung an den Elektroden nicht berücksichtigt.

Diese planare Mikropumpe benötigt eine große Fläche, da der breite und flache Pumpenkanal horizontal angeordnet ist. Die Pumpenfläche kann drastisch reduziert werden, wenn der Pumpenkanal in mehrere vertikal angeordnete schmale Mikrokanäle aufgeteilt wird.

Diese Konstruktion wurde bei der Entwicklung einer elektroosmotischen Mikropumpe zur Abkühlung von integrierten Schaltungen verwendet [46] und ist in Abb. 6.3 dargestellt.

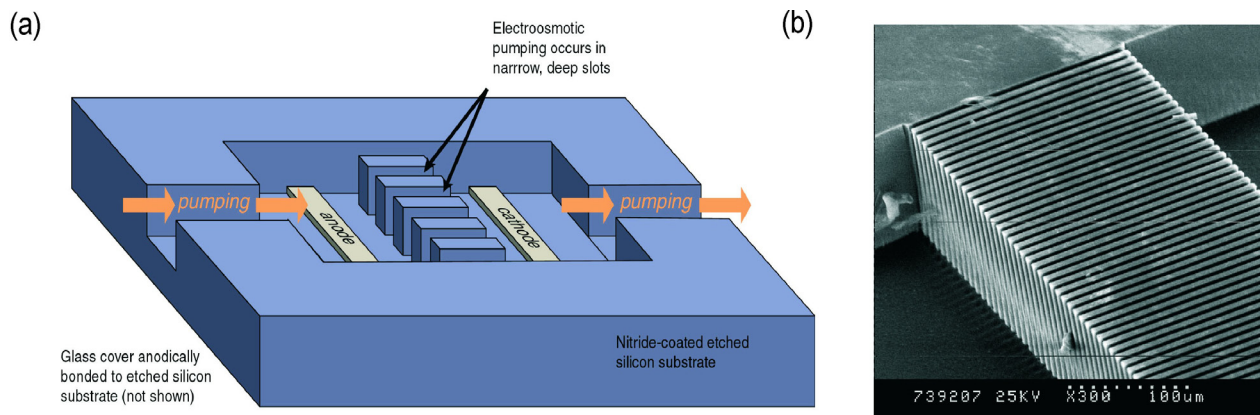


Abb. 6.3 Elektroosmotische Mikropumpe mit vertikaler Anordnung von mehreren schmalen pumpenden Mikrokanälen. (a) Das Funktionsprinzip. (b) SEM Mikrofotografie der Mikrokanäle, trocken geätzt in Silizium.

Der Pumpenkörper einer elektroosmotischen Mikropumpe muss ein guter elektrischer Isolator sein, damit das über ihm anliegende elektrische Feld nicht einbricht. Deswegen wurde die Siliziumoberfläche thermisch oxidiert. Diese Behandlung ist aufgrund der hohen Prozesstemperatur mit der Post-CMOS-Bearbeitung nicht kompatibel.

Die Pumpe, bestehend aus 500 Mikrokanälen mit einer gesamten Breite von 1 cm und einer Länge von 100 μm , wurde mit der 0,2 mM Boratpufferlösung als Arbeitsfluid getestet und hat folgende Ergebnisse gezeigt: maximale Pumprate von 170 $\mu\text{l}/\text{min}$ und einen maximalen Arbeitsdruck von 10 kPa bei einer Arbeitsspannung von 400 V. Ebenfalls wurde Elektrolyse und Blasenbildung an den Elektroden unberücksichtigt.

6.3 Elektrolyse

Wenn in einer Kapillare unter Einwirkung eines elektrischen Feldes ein elektroosmotischer Fluss entsteht, fließt ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit, welcher durch die Bewegung der Ionen in der diffusen Schicht hervorgerufen wird. Das elektrische Feld wird zwischen zwei Metallelektroden erzeugt, welche in die Flüssigkeit eingetaucht sind und extern an eine Spannungsquelle angeschlossen sind. Dabei fließt im externen Kreis aufgrund des 1. Kirchhoff'schen Gesetzes ein Elektronenstrom, der gleich dem Ionenstrom im Fluid ist. Um diesen Vorgang kontinuierlich gewährleisten zu können, muss an den Metallelektrodenoberflächen die Umwandlung des Ionenstroms in den Elektronenstrom stattfinden. Diese Umwandlung geschieht durch Elektrolyse. Somit sind DC Elektroosmose und Elektrolyse zusammenhängende Effekte.

6.3.1 Die Wasserelektrolyse

Die folgende Beschreibung der Elektrolysegrundlagen ist aus [47] übernommen. Unter Elektrolyse versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms. Im einfachsten Fall (nur DI-Wasser im System) spricht man von Wasserelektrolyse. Während der Elektrolyse laufen jeweils zwei verschiedene chemische Prozesse ab. An der Kathode erfolgt eine Oxidation, wobei Elektronen abgegeben, an der Anode eine Reduktion, wobei Elektronen aufgenommen werden. Betrachtet man zum Beispiel die Elektrolyse von Wasser, so ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:

Positiv geladene Oxonium-Ionen (H_3O^+) wandern im elektrischen Feld zu der negativ geladenen Elektrode (Kathode), wo sie jeweils ein Elektron aufnehmen. Dabei entstehen Wasserstoff-Atome, die sich mit einem weiteren, durch Reduktion entstandenen H-Atom zu einem Wasserstoffmolekül vereinigen. Übrig bleiben Wassermoleküle:

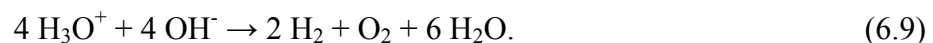


Der abgeschiedene, gasförmige Wasserstoff steigt an der Kathode auf.

Zur positiv geladenen Elektrode (Anode) wandern die negativ geladenen Hydroxid-Ionen. Jedes Hydroxid-Ion gibt ein Elektron an den Plus-Pol ab, sodass Sauerstoffatome entstehen, die sich zu Sauerstoffmolekülen vereinigen. Die übrig bleibenden H^+ -Ionen werden umgehend von Hydroxid-Ionen zu Wassermolekülen neutralisiert:



Auch hier steigt der abgeschiedene Sauerstoff als Gas an der Anode auf. Die Gesamtreaktionsgleichung der Elektrolyse von Wasser lautet:



Die Spannung, die zur Elektrolyse mindestens angelegt werden muss, bezeichnet man als Zersetzungsspannung. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt stattfindet. Für jede Umwandlung von Ionen zu zwei oder mehratomigen Molekülen kann die Zersetzungsspannung anhand des Redoxpotentials ermittelt werden. Aus dem Redoxpotential erhält man noch weitere Hinweise, wie es zur elektrolytischen Zersetzung von Metallelektroden in Säure oder zur Verminderung von Zersetzungsspannungen durch Änderung des pH-Wertes kommt. Neben dem Redoxpotential ist noch die Überspannung (das Überpotential) von Bedeutung. Auf Grund von kinetischen Auswirkungen an Elektroden benötigt man häufig eine deutlich höhere Spannung als sich dies aus der Berechnung der Redoxpotentiale errechnet. Die Überspannungseffekte können - je nach Materialbeschaffenheit der Elektroden - auch die Redoxreihe ändern, so dass andere Ionen oxidiert oder reduziert werden als dies nach dem Redoxpotential zu erwarten gewesen wäre.

Für die Wasserelektrolyse beträgt die Zersetzungsspannung 1,23 V. Die effektive Schwellspannung ist einschließlich der Überspannung deutlich höher und kann experimentell aus den Strom-Spannungs-Messungen bestimmt werden.

6.3.2 Die Bestimmung der Schwellspannungen bei der Wasserelektrolyse

Zur Bestimmung der Schwellspannung wurden Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen zwei Goldelektroden in einem mit dem Arbeitsfluid befüllten Kanal gemessen [63]. Während der Messung wurde die gemessene Teststruktur mit einem Mikroskop kontrolliert, sodass die Gasblasenbildung visuell beobachtet werden konnte. Abb. 6.4 zeigt typische Kennlinien für DI Wasser und KCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Ab einer bestimmten Spannung zwischen den Elektroden steigt der Strom linear an. Dieser Stromanstieg wird von unregelmäßigen, plötzlichen Stromeinbrüchen unterbrochen. Die visuelle Kontrolle hat gezeigt, dass bei jedem Stromeinbruch die Gasblasen an einer der Elektroden entstanden sind. Die entstehenden Gasblasen ändern den elektrischen Widerstand des Elektrolyten, was zur starken Schwankungen des Stromes zwischen Elektroden führt. Während der Messungen mit großer Salzkonzentration im Wasser ($>10^{-2}$ M) konnte oft auch die Zerstörung der Goldelektroden beobachtet werden.

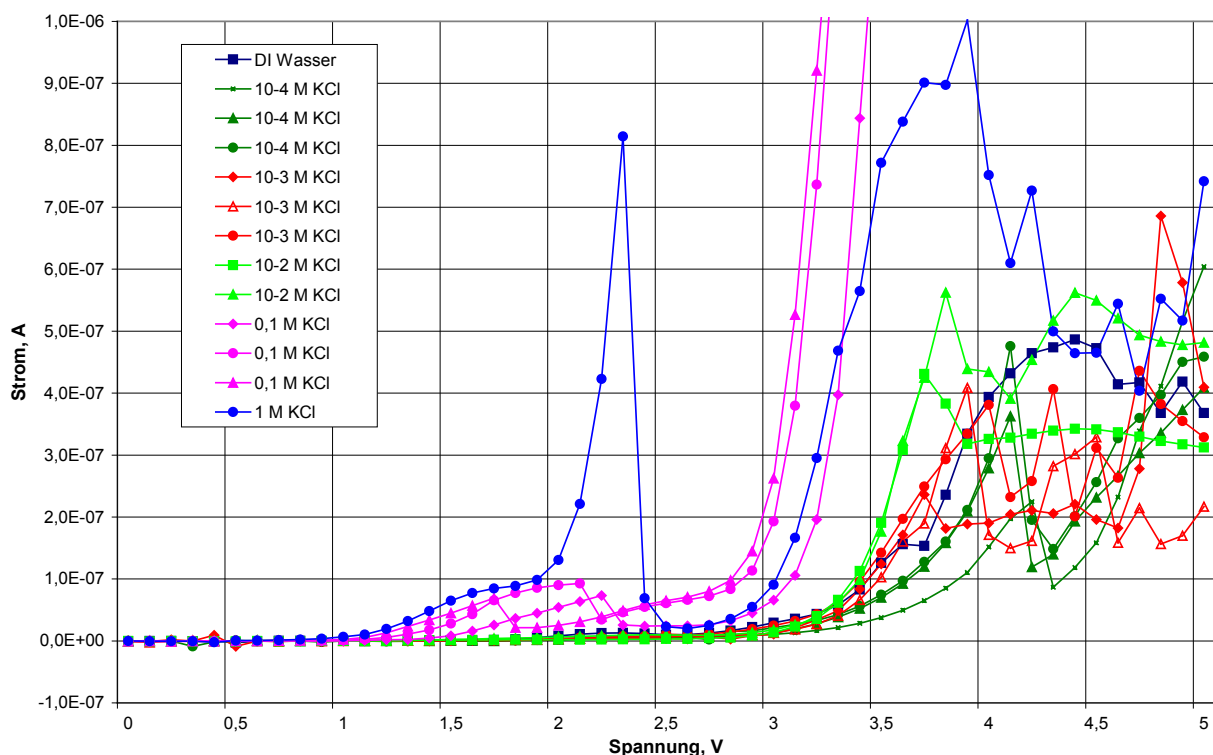


Abb. 6.4 Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen zwei Goldelektroden im Kanal, befüllt mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen.

Die Messungen haben gezeigt, dass der Stromverlauf von der Salzkonzentration in der Lösung und vom Material der Elektroden abhängt. Darüber hinaus ist in Abb. 6.4 zu sehen, dass die Elektrolyseschwellspannungen für DI-Wasser und Salzlösungen mit Konzentrationen bis zu 0,1 M im Bereich von 3-3,5 V liegen.

6.3.3 Die Nachteile der Elektrolyse

Bei Spannungen unterhalb der Schwellspannungsgrenze (3-4 V, abhängig von dem Elektrodenmaterial und Arbeitsfluid) fließt zwischen Metallelektroden kein elektrischer Strom und damit ist auch kein elektroosmotischen Fluss möglich. Die zur Elektrodenoberfläche angezogenen Gegenionen schirmen das elektrische Feld komplett ab. Beim Überschreiten dieser Grenze trägt der Überschuss zur Elektroosmose bei. Parallel entstehen Gasblasen an den Elektroden, Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. Die Gasgenerationsrate kann anhand des Faraday'schen Gesetzes berechnet werden. An der negativen Elektrode entsteht aus zwei H_3O^+ -Ionen ein H_2 -Molekül. Bei einer Stromstärke I fließt in einer Zeit t eine Ladungsmenge $Q=I \cdot t$ durch den Elektrolyten. Wenn die Ladung eines Ions z Elementarladungen q beträgt, so werden $Q/z \cdot q$ Ionen abgeschieden. Da bei H_3O^+ -Ionen $z=1$ gilt, werden $Q/2q$ Wasserstoffmoleküle gebildet. Zur Abscheidung von n Mol H_2 ist demgemäß die Ladung

$$Q=I \cdot t=2q \cdot N_A \cdot n=2 \cdot F \cdot n \quad (6.10)$$

erforderlich. $F=q \cdot N_A=9,6 \cdot 10^4$ C/mol ist die Faraday-Konstante. Das Volumen V des abgeschiedenen Gases kann aus der Zustandsgleichung des idealen Gases entnommen werden:

$$P \cdot V=n \cdot R \cdot T. \quad (6.11)$$

Hierbei ist P der Druck, T die absolute Temperatur und $R=8,3$ Jmol⁻¹K⁻¹ die universelle Gaskonstante. Aus diesen zwei letzten Gleichungen kann die Wasserstoffgenerationsrate an der Kathode bestimmt werden:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{IRT}{2FP}. \quad (6.12)$$

Bei normalen Bedingungen ($P=1$ bar, $T=295$ K) folgt daraus eine Wasserstoffgenerationsrate von 7,5 nl/min für einen Strom von 1 μA . Die Generationsrate von Sauerstoff an der Anode ist um den Faktor 2 kleiner.

Die durch Wasserelektrolyse generierten Gase bilden Bläschen und entweichen in die Atmosphäre, wenn die Elektroden sich in offenen Reservoirien befinden. In einem gasdichten System werden Gasblasen durch die gepumpte Flüssigkeit aus dem Elektrodenbereich verdrängt und können den Kanal komplett „verstopfen“. Ein weiterer negativer Effekt bei der Elektrolyse ist die irreversible Beschädigung der Metallelektroden aufgrund der chemischen Zersetzungsreaktionen. Deswegen ist die Wasserelektrolyse ein nicht zu unterschätzender Faktor bei der Entwicklung elektroosmotischen Mikropumpen.

6.4 Lösungen des Elektrolyseproblems

Die einfachste Lösung besteht in der Unterbringung der Metallelektroden in offenen Reservoirien wie im Fall der Kapillarelektrophorese (Abb. 6.1). Diese Möglichkeit beinhaltet aber einige Nachteile. Wegen des großen Abstandes zwischen den Reservoirien wird eine Arbeitsspannung im kV-Bereich benötigt. Im Fall eines verzweigten Kanalsystems sind mehrere Hochspannungsquellen erforderlich. Die Steuerung der Flüsse in den Kanälen ist dabei nicht einfach zu kontrollieren, besonders wenn Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten gepumpt werden müssen. Für eine lokale Fluidkontrolle müssen die Pumpenelektroden direkt im zu kontrollierendem Kanal implementiert werden. Zwischen den Elektroden wird ein hydraulischer Druck erzeugt, der das Fluid im feldfreien Teil des Kanals weiter pumpt. Ein kleinerer Elektrodenabstand ermöglicht niedrigere Arbeitsspannungen.

Eine Möglichkeit, die negative Wirkung der Blasenbildung zu vermeiden, ist die Herstellung von Pumpenkörper und Kanälen aus einem gasdurchlässigen Material, wie z. B. aus Polydimethylsiloxan. Bei veröffentlichten elektroosmotischen Mikropumpen [35, 37, 38, 48, 49] wurden Deckel aus PDMS verwendet. Diese Lösung hat den Nachteil, dass die Balance zwischen Gasgenerationsrate und Gasdurchlässigkeitsrate ständig kontrolliert werden muss. Zur Erhöhung der Pumprate oder des Arbeitsdrucks, muss die Arbeitsspannung erhöht werden. Dies erhöht auch den elektrischen Strom und einhergehend damit die Gasmenge im System. In diesem Fall kann der Pumpenvorgang plötzlich durch die Bildung einer großen Gasblase vollkommen unterbrochen werden.

Eine optimale Lösung des Problems bietet die Unterbringung der Pumpenmetallelektroden außerhalb des Hauptkanals in offenen Hilfsreservoirien. Die Verbindung zwischen den Hilfsreservoirien und dem Hauptkanal muss elektrisch ionenleitend und für die Flüssigkeit nicht durchlässig sein. Diese Aufgabe erledigen Ionenaustauschmembranen aus porösen Polymeren, wie z. B. die Nafion-Membran. Eine Konstruktion solcher Mikropumpe [42] ist in Abb. 6.5 dargestellt.

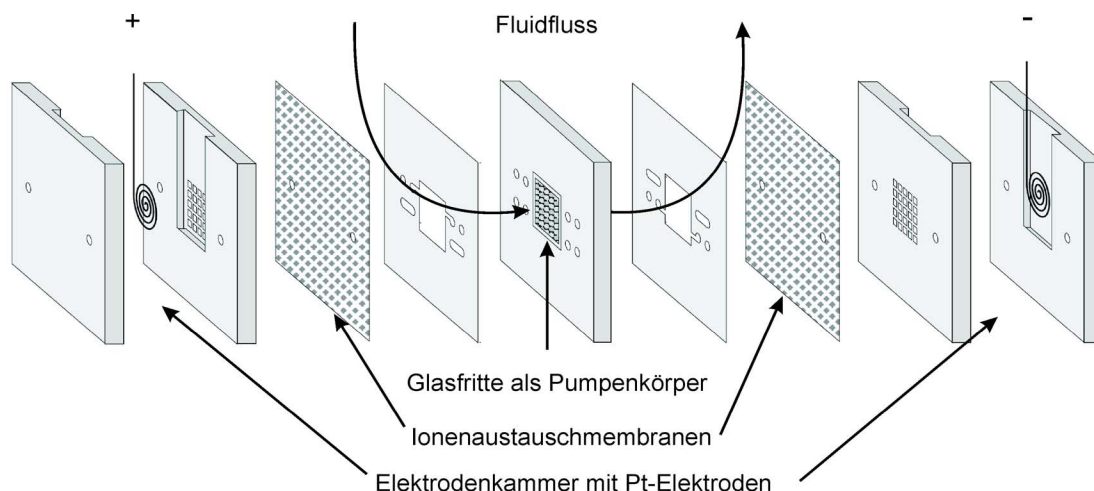


Abb. 6.5 Konstruktion elektroosmotischer Mikropumpe mit Ionenaustauschmembranen und separaten Elektrodenreservoirien [42].

Es besteht auch die Möglichkeit die Ionenaustauschmembran oder die Glasfritte nur in einem Reservoir an der Hochdruckseite einzubauen [50, 51], wie Abb. 6.6 zeigt. Der Nachteil beider Lösungen besteht darin, dass sie für eine monolithische Integration ungeeignet sind.

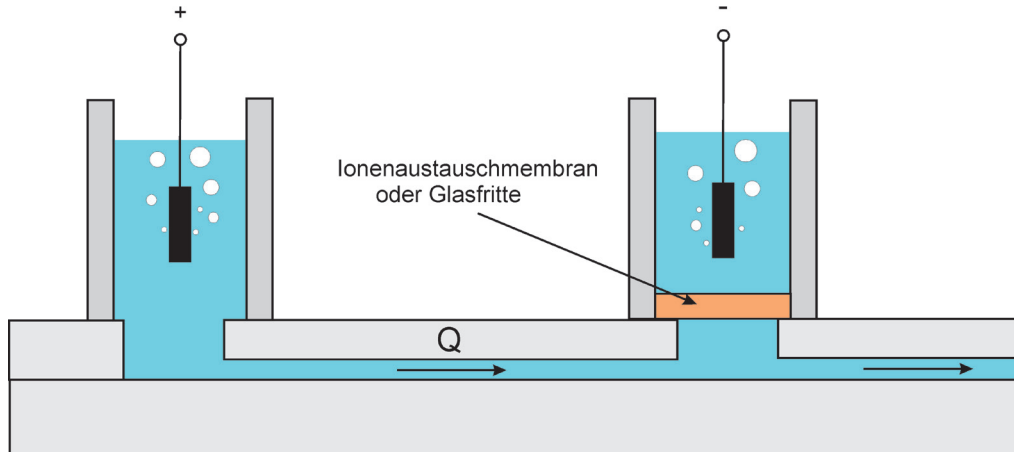


Abb. 6.6 Einbau einer Ionenaustauschmembran oder Glasfritte ins Reservoir.

Takamura et al. [52, 53] haben als ionenleitendes Material Polyacrylamidgel verwendet. Abb. 6.7 zeigt das Pumpenlayout (a) und die Druckleistung der entwickelten Pumpe (b). Diese Lösung hat den Vorteil, dass die Gelelektrode sich fotolithografisch in Planartechnik fertigen lässt.

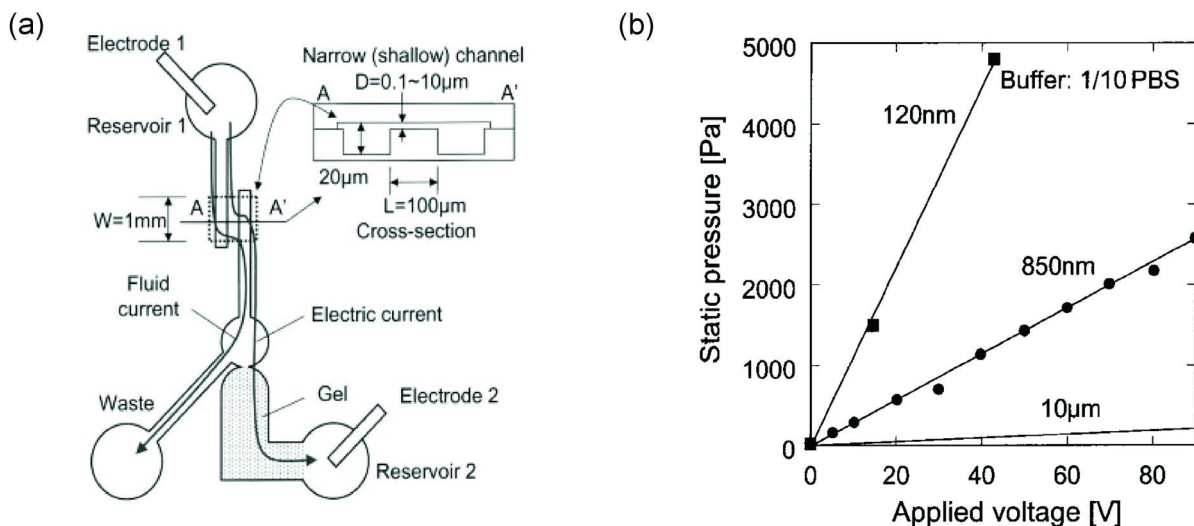


Abb. 6.7 Planare elektroosmotische Mikropumpe mit einer Gelelektrode [53]. (a) Layout und Querschnitt des Pumpenbereiches. (b) Maximaler Arbeitsdruck bei unterschiedlichen Kanalhöhen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Eine andere Lösung des Elektrolyseproblems wurde in [54] präsentiert. Wie in Abb. 6.8 (a) zu sehen ist, bestehen beide „flüssigen Brücken“ zu den Hilfsreservoirien und auch der

Pumpenkörper aus in einem Prozessschritt gefertigten porösen Polymerplugs. Die Mikropumpe wurde in einem 4-Masken Prozess gefertigt und besitzt ein aus Parylene gefertigtes Kanalsystem.

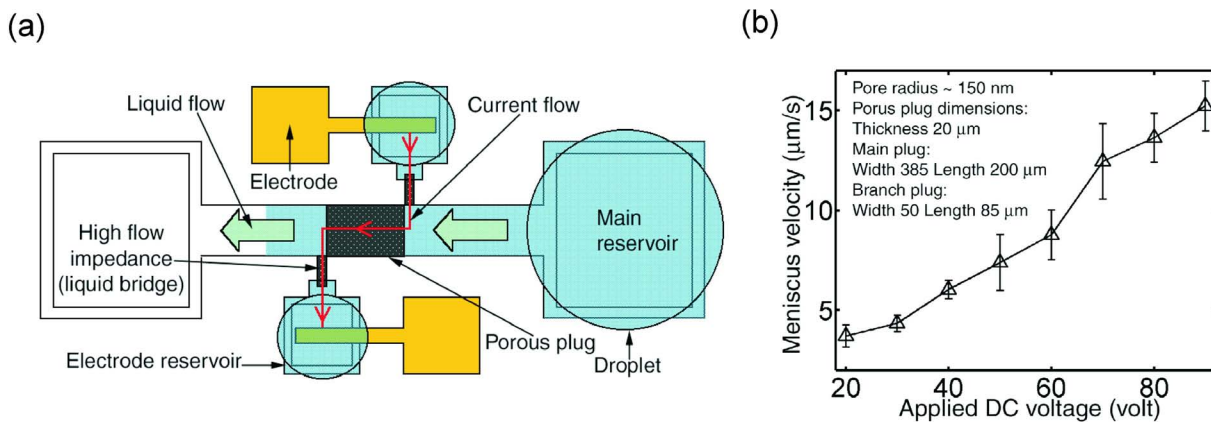


Abb. 6.8 Mikropumpe mit porösen Polymerplugs [54]. (a) Layout und Funktionsprinzip. (b) Pumpgeschwindigkeit im Hauptkanal abhängig von der Arbeitsspannung.

Die in Abb. 6.8 (b) dargestellten Testergebnisse zeigen maximale Pumpraten bis $1,8\ \text{nl/min}$ und einen maximalen Arbeitsdruck von etwa $3000\ \text{Pa}$ bei einer Spannung von $50\ \text{V}$. Hierbei wurde keine Angabe über die Hydrophilie des benutzten porösen Polymers und damit über die Eigenschaft der Selbstbefüllung der Mikropumpe gemacht.

6.5 Zusammenfassung

Die beiden wichtigsten Parameter einer DC elektroosmotischen Mikropumpe, der maximale Arbeitsdruck und die maximale Pumprate, können unabhängig voneinander durch die Dimensionierung der Pumpenkanäle optimiert werden.

Der maximale Pumpendruck ist proportional zur angelegten Spannung. Der Proportionalitätsfaktor erreicht seinen maximalen Wert von etwa $1\ \text{kPa/V}$ bei Reduzierung der minimalen Kanalabmessung auf $0,5\text{--}1\ \mu\text{m}$. Eine weitere Reduzierung verschlechtert die Druckeigenschaften der Mikropumpe aufgrund von Überlappungen der elektrischen Doppelschichten an den Kanalwänden.

Die maximale Pumprate ist proportional zum Querschnitt des Pumpenkanals und kann durch parallele Schaltung mehrerer Mikrokanäle erhöht werden. Die planare Ausführung mit horizontaler Anordnung eines flachen Pumpenkanals nimmt viel Chipfläche in Anspruch, deswegen ist eine vertikale Anordnung mehrerer schmaler Mikrokanäle sinnvoller. Hiermit kann eine große Pumprate bei relativ kleinen Pumpenabmessungen erreicht werden.

Wasserelektrolyse an den Elektroden ist ein nicht zu unterschätzender Faktor bei der Entwicklung elektroosmotischer Mikropumpen, da die DC Elektroosmose und die Elektrolyse zusammenhängende Effekte sind. Die negative Wirkung der Gasgeneration an den Metallelektroden infolge der Elektrolyse kann reduziert werden, wenn der Pumpenkörper und die Mikrokanäle aus einem gasdurchlässigen Material hergestellt werden. Eine optimale Lösung

des Elektrolyseproblems bietet die Unterbringung der Metallelektroden außerhalb des Hauptkanals in offenen Hilfsreservoirien. Die Verbindung zwischen den Hilfsreservoirien und dem Hauptkanal kann durch ein ionenleitendes poröses Material erfolgen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die DC elektroosmotische Mikropumpe mit vertikal angeordneten schmalen Mikrokanälen und zusätzlichen Hilfsreservoirien die optimale Konstruktion für die monolithische Integration einer Mikropumpe auf dem Lab-on-Mikrochip darstellt.

7 Entwicklung und Charakterisierung DC elektroosmotischer Mikropumpen

7.1 Theoretische Grundlagen einer optimalen Pumpenkonstruktion

Die Rahmenbedingungen für eine optimale DC elektroosmotische Mikropumpe legt Gl. 6.6 fest. Für einen hohen Arbeitsdruck muss der Pumpenkanal in einer Dimension eine minimal mögliche Abmessung aufweisen, aber noch deutlich größer als die Debye-Länge sein. Das Optimum liegt bei ca. 0,5-1 μm . Die andere Dimension bestimmt die Pumpenquerschnittsfläche und muss so dimensioniert werden, dass die benötigte Pumprate gewährleistet wird. Aus diesem Grunde muss bei der planaren Anordnung der Pumpenkanal sehr flach und sehr breit sein. Solch eine Konstruktion benötigt eine große Chipfläche. Deswegen ist die Konstruktion mit vertikaler Anordnung mehrerer schmalen Mikrokanälen optimal für die planare Integration einer elektroosmotischen Mikropumpe. Das Layout einer solchen Mikropumpe zusammen mit dem Lastkanal und Querschnitt des Pumpenbereiches ist in Abb. 7.1 dargestellt.

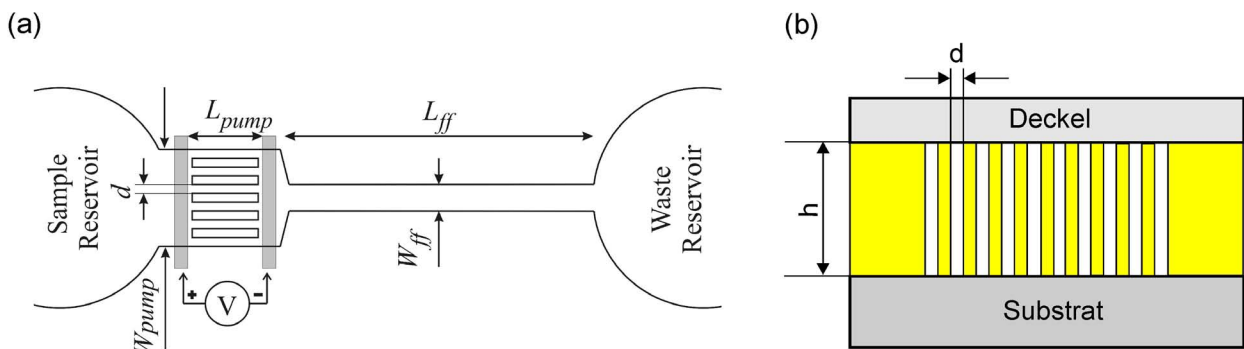


Abb. 7.1 Layout der Mikropumpe (a) und Querschnitt des Pumpenbereiches (b).

Die Querschnittsfläche der Pumpe beträgt $A_{pump} = n \cdot h \cdot d = w_{pump}^* \cdot d$, wobei n die Zahl der Mikrokanäle und w_{pump}^* der effektiven Pumpenbreite entspricht. Für realistische Werte von $n=100$, $h=20 \mu\text{m}$, $d=2 \mu\text{m}$ und einen Abstand zwischen Rippen von $2 \mu\text{m}$ weist die Pumpe eine Breite von $0,4 \text{ mm}$ auf. Bei der lateralen Anordnung des Pumpenkanals mit der Höhe $2 \mu\text{m}$ und gleicher Querschnittsfläche würde die Pumpe 2 mm breit sein, also um Faktor 5 größer.

Entsprechend [55] ist die Fluidgeschwindigkeit für einen gemeinsamen elektroosmotischen und hydraulischen Fluss in einem rechteckigen Kanal mit der Breite w und Höhe h gleich:

$$v = v_{EO} + v_{hydr} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} + \left(\frac{dP}{dx} \right) \frac{h^2}{\eta} \left[\frac{1}{12} - \frac{16h}{\pi^5 w} \tanh\left(\frac{\pi w}{2h} \right) \right]. \quad (7.1)$$

dP/dx ist der Druckgradient in Flussrichtung für den Kanal der Länge ΔL und kann durch $\Delta P/\Delta L$ ersetzt werden. Im Fall $w > h$ kann diese Gleichung zu

$$v = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta} + \frac{\Delta P}{\Delta L} \frac{h^2}{12\eta} \left(1 - 0,6 \frac{h}{w}\right) \quad (7.2)$$

angenähert werden. Für den Fall $w \gg h$ kann der Klammerausdruck durch 1 ersetzt werden. Bei $w/h=10$ beträgt der absolute Fehler dabei 6 %.

Wird Gl. 7.2 zur Beschreibung der Fluidgeschwindigkeit im Pumpenbereich angewendet, muss h durch d ersetzt werden, da der hydraulische Widerstand des stark asymmetrischen rechteckigen Kanals die kleinste Abmessung bestimmt:

$$v_{pump} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \frac{V}{L_{pump}} + \frac{\Delta P_{pump}}{L_{pump}} \frac{d^2}{12\eta} \quad (7.3)$$

Für den feldfreien Lastkanal L_{ff} wird die Geschwindigkeit nur durch den hydraulischen Fluss bestimmt und beträgt im Fall $w_{ff} \gg h$

$$v_{ff} = \frac{\Delta P_{ff}}{L_{ff}} \frac{h^2}{12\eta} \quad (7.4)$$

Unter Annahme einer inkompressiblen Flüssigkeit gilt:

$$w_{pump}^* \cdot v_{pump} = w_{ff} \cdot v_{ff} \quad (7.5)$$

Im Fall von offenen Reservoiren muss die gesamte Druckänderung gleich Null sein:

$$\Delta P_{pump} + \Delta P_{ff} = 0 \quad (7.6)$$

(Eine hydrostatische Druckdifferenz wegen eines möglichen Höhenunterschieds wurde vernachlässigt).

Mit den angegebenen Bedingungen kann aus den Gleichungen (7.3)-(7.6) die Pumpgeschwindigkeit im Lastkanal wie folgt berechnet werden:

$$v_{ff} = \mu_{EO} \frac{V}{L_{pump}} \frac{1}{\frac{w_{ff}}{w_{pump}^*} + \frac{L_{ff}}{L_{pump}} \frac{d^2}{h^2}} = \frac{v_{EO}}{\frac{w_{ff}}{w_{pump}^*} + \frac{L_{ff}}{L_{pump}} \frac{d^2}{h^2}} \quad (7.7)$$

Hier entspricht v_{EO} der elektroosmotischen Geschwindigkeit in der Mikropumpe ohne hydraulischen Gegendruck, als wäre kein Lastkanal angeschlossen. Abb. 7.2 zeigt das Verhältnis der Pumpgeschwindigkeit im Lastkanal zur elektroosmotischen Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Pumpengeometrie und Lastkanalabmessung. Wie in Abb. 7.2 zu sehen ist, ist die Pumpgeschwindigkeit für $d/h < 0,1$ kaum von der Länge des Lastkanals abhängig. Dies liegt begründet in dem größeren hydraulischen Widerstand der Pumpe im Vergleich zu dem hydraulischen Widerstand des Lastkanals.

Für eine Pumpenlänge von 100 μm entsprechen die dargestellten Ergebnisse den Lastkanallängen von 1 mm ($L_{\text{pump}}/L_{\text{ff}}=1/10$) und 1 cm ($L_{\text{pump}}/L_{\text{ff}}=1/100$). Ist die effektive Pumpenkanalbreite größer als die Lastkanalbreite, kann die Pumpgeschwindigkeit auch größer als die elektroosmotische Geschwindigkeit sein. Diese Ergebnisse für $w_{\text{pump}}^*/w_{\text{ff}}=10$ sind ebenfalls in Abb. 7.2 dargestellt.

Die elektroosmotische Geschwindigkeit in Glaskapillaren, befüllt mit wässrigen Lösungen, beträgt etwa 2-3 mm/s bei einer Feldstärke von 1000 V/cm. Diese relativ hohe Pumpgeschwindigkeit wird bei einer Arbeitsspannung von nur 10 V (die Überspannung an den Metallelektroden wird nicht berücksichtigt) ermöglicht. Abb. 7.3 verdeutlicht dieses wichtige Ergebnis. Eine einfache elektroosmotische Pumpe (vgl. Abb. 6.1) mit den Elektroden in offenen Reservoirs am Ende eines 1 cm langen Kanals braucht für diese Pumpgeschwindigkeit eine Arbeitsspannung von 1000 V. Mit der optimierten Konstruktion der Mikropumpe kann das gleiche Ergebnis schon bei Spannungen von 10-20 V erreicht werden.

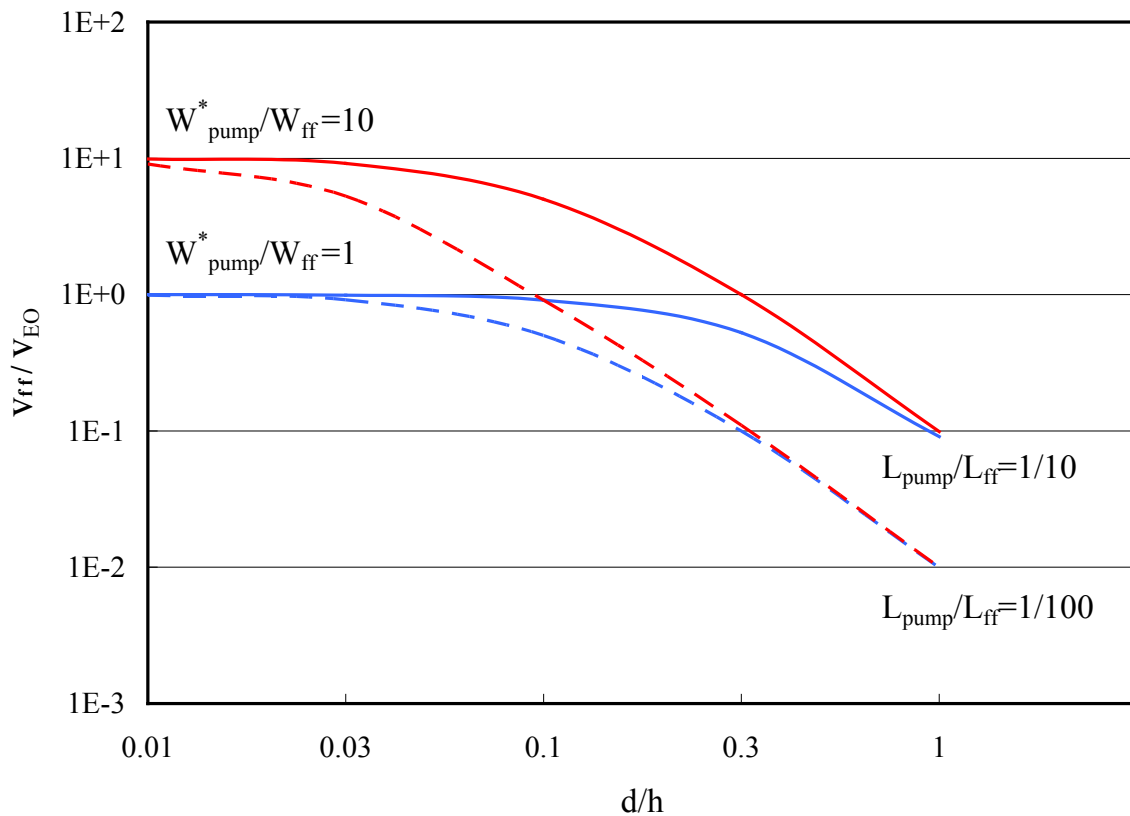


Abb. 7.2 Das Verhältnis zwischen der Pumpgeschwindigkeit im feldfreien Lastkanal und elektroosmotischer Geschwindigkeit in der Pumpe ohne hydraulische Last in Abhängigkeit von der Geometrie.

Der maximale Arbeitsdruck der Mikropumpe ist entsprechend Gl. 6.6 proportional zu der angelegten Spannung. Der Proportionalitätsfaktor ist für ein gegebenes Arbeitsfluid und den Fall $h \gg d$ nur von dem Rippenabstand abhängig. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 7.4 für Wasser als Arbeitsfluid dargestellt.

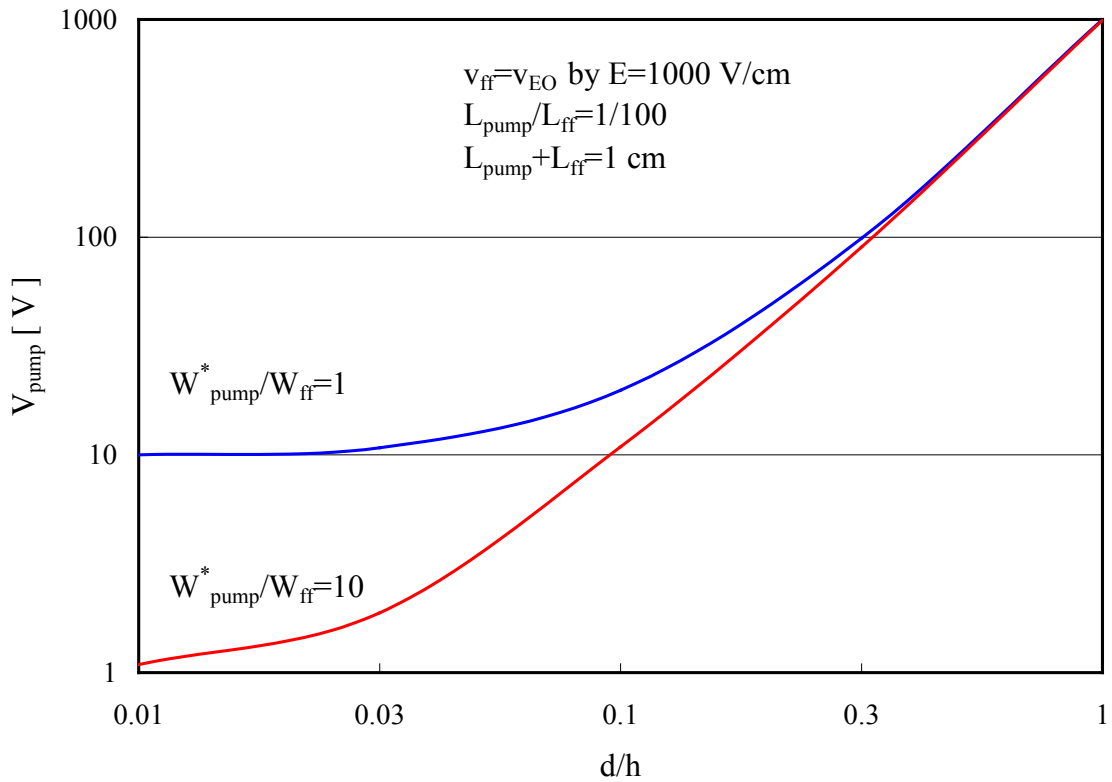


Abb. 7.3 Arbeitsspannung an der Pumpe mit $L_{\text{pump}} = 100 \mu\text{m}$, bei der die Pumpgeschwindigkeit in einem etwa 1 cm langen Lastkanal gleich der elektroosmotischen Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 V/cm, abhängig von den geometrischen Abmessungen ist.

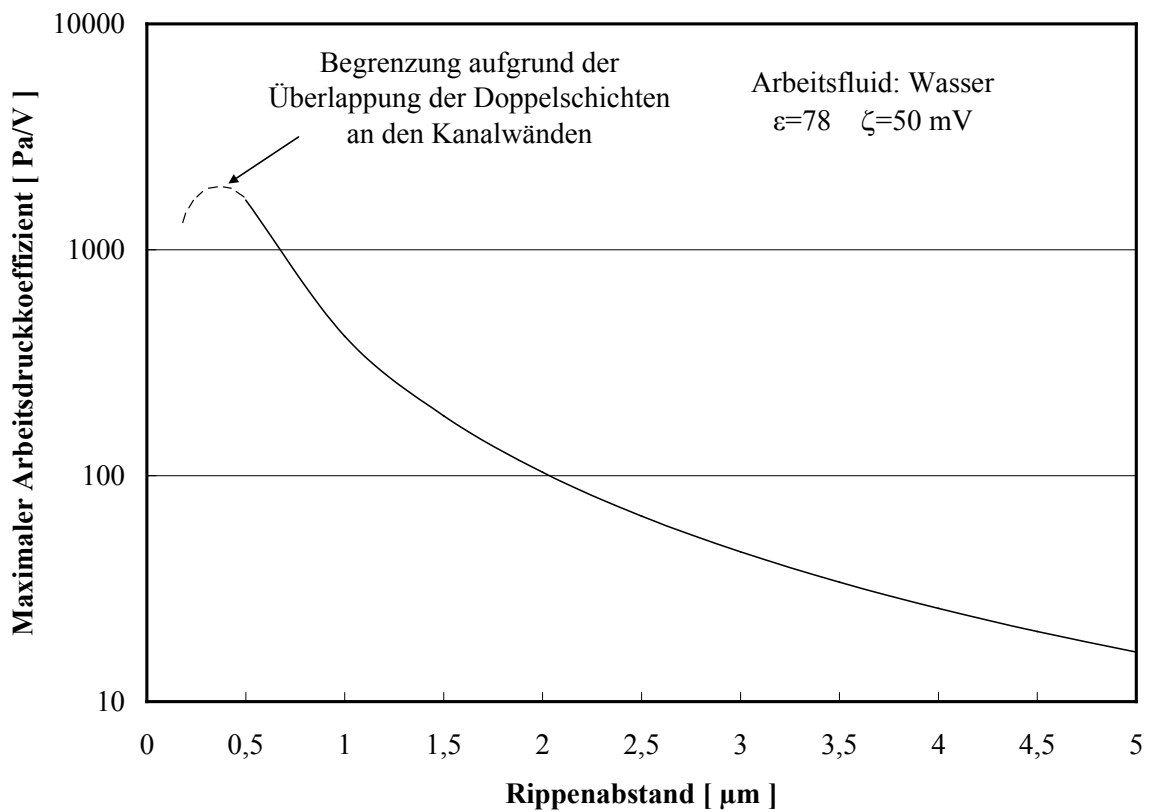


Abb. 7.4 Maximaler Arbeitsdruckkoeffizient in Abhängigkeit von dem Rippenabstand.

Das Problem bei der Entwicklung einer solchen Mikropumpe besteht in der Fertigung von Pumpenmikrokanälen mit einem Aspektverhältnis von 10-30. Das Ätzen solcher Strukturen in einem Glassubstrat ist eine schwierige Aufgabe, die bei Verwendung anderer Materialien umgangen werden kann. Der negative Fotolack SU-8 ermöglicht die Fertigung von rechteckigen Strukturen mit einem Aspektverhältnis bis zu 30 [56] bei Strukturhöhen von 1 µm bis zu 1 mm in einem planaren fotolithografischen Prozess. Nach der Fertigung ist SU-8 chemisch und mechanisch stabil, transparent im sichtbaren Spektrum und, was für mikrofluidische Anwendungen sehr wichtig ist, unterstützt den elektroosmotischen Fluss von wässrigen Elektrolyten. Nach der Untersuchung von Sikanen et al. [57] ist die elektroosmotische Beweglichkeit in SU-8 Kanälen für Lösungen mit $\text{pH} > 3$ gleich wie die in Glaskapillaren. Die Langzeitstabilität des elektroosmotischen Flusses in SU-8 Kanälen war sogar besser als in Glaskapillaren. Ähnliche Ergebnisse wurden in [58, 59] während der Untersuchung der Plugverzerrung in einem Hybridkanal beobachtet. Hierbei wurde bestätigt, dass das Zetapotential an der SU-8 Wand sich geringfügig vom Zetapotential an der Glaskapillarwand unterscheidet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Entwicklung von DC elektroosmotischen Mikropumpen ist die Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Wasserelektrolyse an den Pumpenelektroden.

7.2 Elektroosmotische Mikropumpe mit PDMS-Deckel

7.2.1 Das Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxan gehört zur Gruppe von polymeren Verbindungen² auf Basis von Si-O-Si-Bindungen. Ihren organischen Charakter erhalten diese Silikone durch die an die Siliziumatome gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen. Moleküle, die aus mehreren Siloxaneinheiten bestehen, werden Polysiloxan oder Silikon genannt. Bei Silikonen werden die Siliziumatome über Sauerstoffatome verknüpft; hierbei werden die übrigen Valenzen der Siliziumatome von organischen Resten (z.B. Methylgruppen, chem.: CH_3 -) besetzt. An jedes zentrale Siliziumatom können zusätzlich zwei (griechisch: di) Kohlenstoffatome gebunden werden. Typischerweise treten diese Kohlenstoffatome beim Silikon in Methylgruppen auf. Das so entstandene Molekül wird als Polydimethylsiloxan (PDMS) bezeichnet und ist in Abb. 7.5 dargestellt.

² Polymere sind Verbindungen, die aus vielen gleichen oder ähnlichen Grundbausteinen (Monomeren) aufgebaut sind. Es gibt natürlich vorkommende Polymere (Biopolymere, z.B. Zellulose) und synthetisch hergestellte Polymere (Kunststoffe, z.B. PVC oder Polyester).

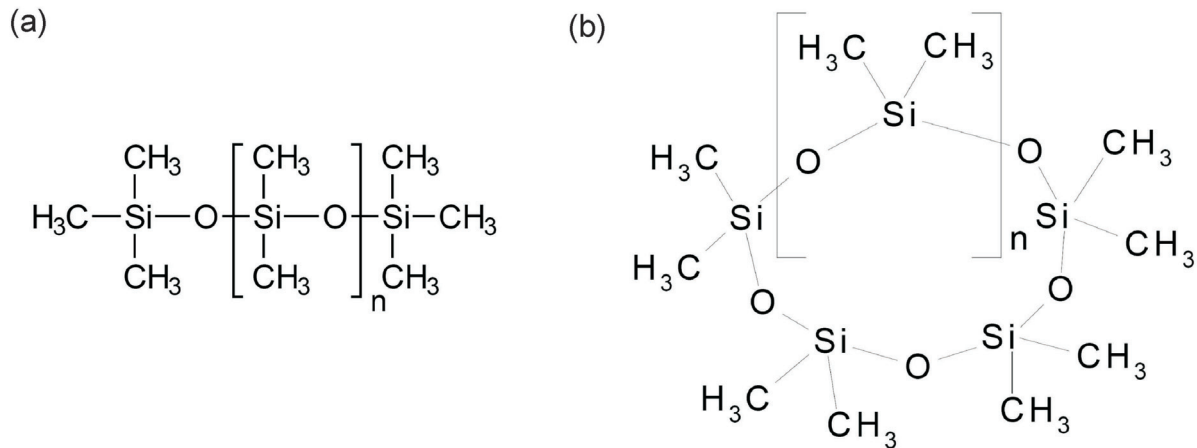


Abb. 7.5 Lineares (a) und zyklisches (b) Polydimethylsiloxan [60].

Abhängig vom Vernetzungsgrad unterscheidet man bei Silikonen zwischen Ölen, Kautschuk und Harzen. Sind die Ketten in geringen Maßen untereinander vernetzt, so entsteht gummiartiger Kautschuk, welcher auch als Silikongel bezeichnet wird. Die Zwischenräume des Netzwerks sind beim Silikongel mit Silikonöl gefüllt. Silikonharze oder Silikonelastomere sind dagegen sehr stark vernetzte Makromolekülketten ohne größere Freiräume zwischen den Ketten. Die Anreicherung von amorphem Silikat³ erhöht die mechanische Stabilität. Die Zugabe von sehr feinem Silikat resultiert in transparenten Silikonelastomeren. Aufgrund des Größenunterschieds zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen und der hohen Rotationsfreiheit der Sauerstoff-Siliziumbindungen haben Silikone eine außergewöhnliche Kettenbeweglichkeit. Dies ist auch der Grund dafür, dass Silikone die höchste Gasdurchlässigkeit für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und andere Gase besitzen.

Im Vergleich zu Silizium und Glas hat PDMS als Material für Lab-on-Chip Anwendungen eine Reihe von Vorteilen. Es ist preisgünstig, flexibel, optisch transparent, chemisch beständig, biokompatibel und kann mit anderen Materialien, wie zum Beispiel Glas oder Plexiglas, fest verbunden werden [61]. Für die Herstellung von PDMS-Chips wird die so genannte Soft-Lithographie eingesetzt [62]. Sobald ein Master hergestellt wurde, können mit dessen Hilfe wie bei der LIGA⁴-Technik eine Vielzahl von Abdrücken in PDMS gefertigt werden.

In Anbetracht der vielen Vorteile besitzt PDMS aber bezüglich Lab-on-Chip-Anwendungen auch einige Nachteile. PDMS ist extrem hydrophob, was das Befüllen von Kanälen mit wässrigen Lösungen erschwert. Eine Modifikation der PDMS-Oberfläche ist schwierig. Aufgrund der großen Hydrophobie adsorbiert PDMS einige organische Flüssigkeiten und andere hydrophobe Analyten können auf dem PDMS verkrusten. Diese Nachteile schränken die Einsatzmöglichkeiten von PDMS ein.

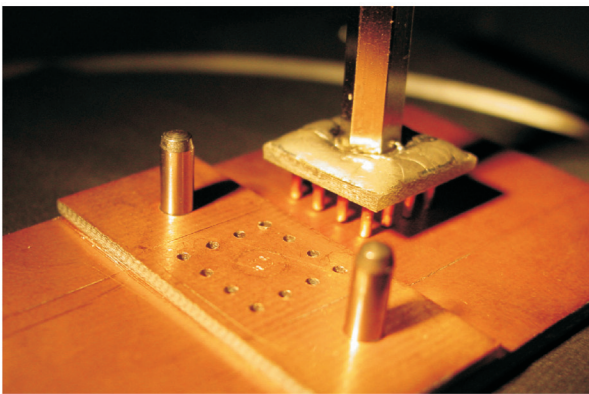
³ Silikat = Kieselerde, engl.: silica, chem.: Siliziumdioxid, SiO₂.

⁴ Unter dem Begriff LIGA-Technik versteht man die Abfolge der Prozessschritte Lithografie, Galvanik und Abformung.

7.2.2 Die Fertigung von PDMS-Deckeln

Für die Fertigung von Silikonfolie wurde das PDMS *Sylgard 184* der Dow Corning Corp. verwendet. Hergestellt wird PDMS durch eine 10:1-Mischung von Silicone-Elastomer Base mit dem Silicone-Elastomer Curing Agent. Um eine gleichmäßig dünne PDMS-Schicht zu erreichen, wird ein gereinigter Siliziumwafer mit dem zähflüssigen PDMS begossen und abgeschleudert. Je nach Geschwindigkeit beim Schleudern wird eine unterschiedliche Schichtdicke erreicht. Da PDMS nur sehr langsam aushärtet, bei Raumtemperatur innerhalb von 48 Stunden, ist es wichtig, die mit PDMS beschichteten Substrate waagrecht zu lagern, da das PDMS auch nach dem Schleudern noch flüssig ist. Will man die Dicke der PDMS-Schicht sehr genau bestimmen oder sehr große Schichtdicken ($>500\ \mu\text{m}$) erzielen, sollte man die Aushärtung beschleunigen. Bei einer Temperatur von 60°C ist das PDMS nach zwei Stunden ausgehärtet. Für eine möglichst gleichmäßige Erwärmung legt man das Substrat für diese Zeit auf eine Hotplate. Nach der Aushärtung wurde die etwa 0,5 mm dicke Folie vom Siliziumwafer abgetrennt, in einer speziellen Vorrichtung gestanzt und in 15 mm x 15 mm große Deckel geschnitten (Abb. 7.6).

(a)



(b)

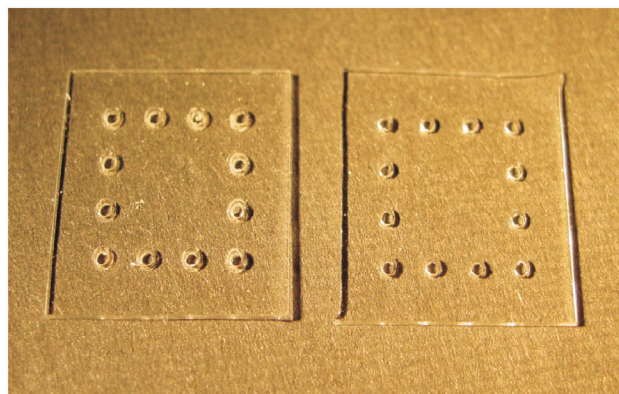


Abb. 7.6 Stanzvorrichtung (a) und fertige PDMS-Deckel (b).

7.2.3 Das Bonden von PDMS-Deckeln

Das für Glasdeckel verwendete Bondverfahren erwies sich bei den PDMS-Deckeln als ungeeignet. Es mussten daher die passenden Parameter für das Bonden von PDMS gefunden werden. Hierzu wurden mehrere PDMS-Deckel vorbereitet und mit unterschiedlichen Parametern gebondet. Eine Auflistung der verschiedenen Bondversuche und anschließender Auswertung befindet sich in [63].

Das Bonden von PDMS-Deckeln erwies sich als schwierig, da PDMS zwar an anderen Oberflächen spontan haftet, es aber wegen der hydrophoben Oberfläche keine wirklich feste Bindung mit anderen Stoffen eingeht. Mit einer O_2 -Plasma-Behandlung kann dies immerhin zum Teil geändert werden, wobei es so gut wie keinen Unterschied macht, ob die PDMS-Oberfläche der Deckel oder die SU-8-Oberfläche des Substrats mit O_2 -Plasma behandelt wird. Wichtig ist,

dass auch nur eine von beiden Oberflächen dem O₂-Plasma ausgesetzt wird. Allerdings ist die Klebekraft von PDMS-Deckeln schlechter als die von Glasdeckeln. Auch die hohe Flexibilität von PDMS erweist sich beim Bonden als Problem. So sind sehr dünne PDMS-Deckel (<200 µm) weich und flexibel und lassen sich nur schwer positionieren. Dazu kommt, dass sich unter Druck sehr leicht Strukturen in das PDMS einprägen. So besitzt jeder PDMS-Deckel nach dem Bonden in der Mitte eine kleine Kreisstruktur, die von der Bondvorrichtung eingepreßt wurde.

7.2.4 Die Fertigung der Mikropumpen

Mikropumpen mit einer Konstruktion entsprechend Abb. 7.1 und gasdurchlässigen PDMS-Deckeln wurden auf oxidierten Siliziumsubstraten in einem 2-Masken-Prozess gefertigt [63]. Die einzelnen Prozessschritte sind in Abb. 7.7 dargestellt.

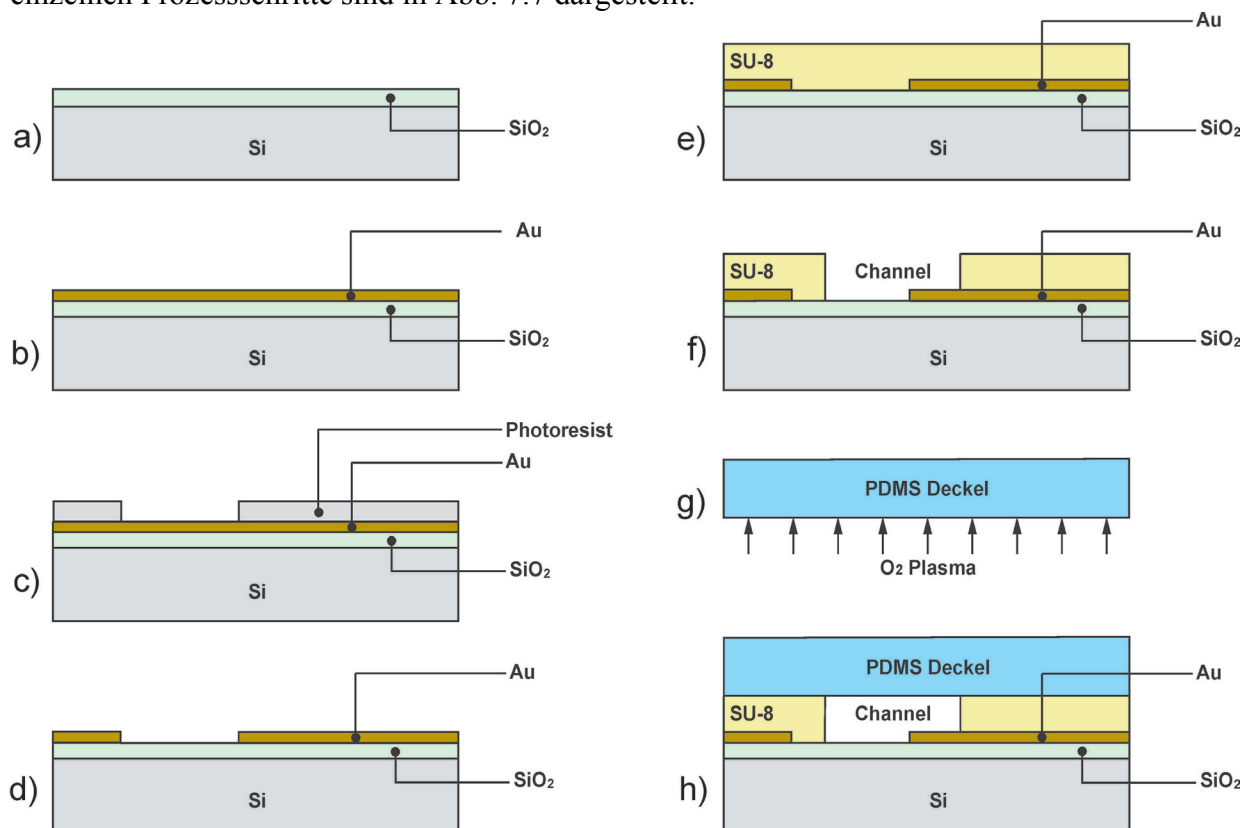


Abb. 7.7 Herstellungsprozess der elektroosmotischen Mikropumpe mit gasdurchlässigen PDMS-Deckeln.

In den Prozessschritten b)-d) werden die Goldelektroden mit einer Dicke von etwa 80 nm in einem fotolithografischen Prozess nasschemisch strukturiert. Die Pumpenmikrokanäle und das gesamte Kanalsystem werden in den Schritten e)-f) aus SU-8 lithografisch hergestellt. Die Kanalhöhe beträgt 15 µm. In den letzten Schritten g)-h) werden die Kanäle mit vier 15 mm x 15 mm großen PDMS-Deckeln verschlossen. Die Deckel werden hierzu mit Sauerstoffplasma vorbehandelt und unter Druckeinwirkung bei 100°C mit der SU-8-Schicht verklebt. Im Anhang E befindet sich ein Protokoll mit allen Prozessschritten zur Fertigung der Mikropumpe. Abb. 7.8 zeigt einen fertig prozessierten ALM mit PDMS-Deckeln, das Mikroskopbild einer Mikropumpe und eine REM-Aufnahme der Pumpenmikrokanäle.

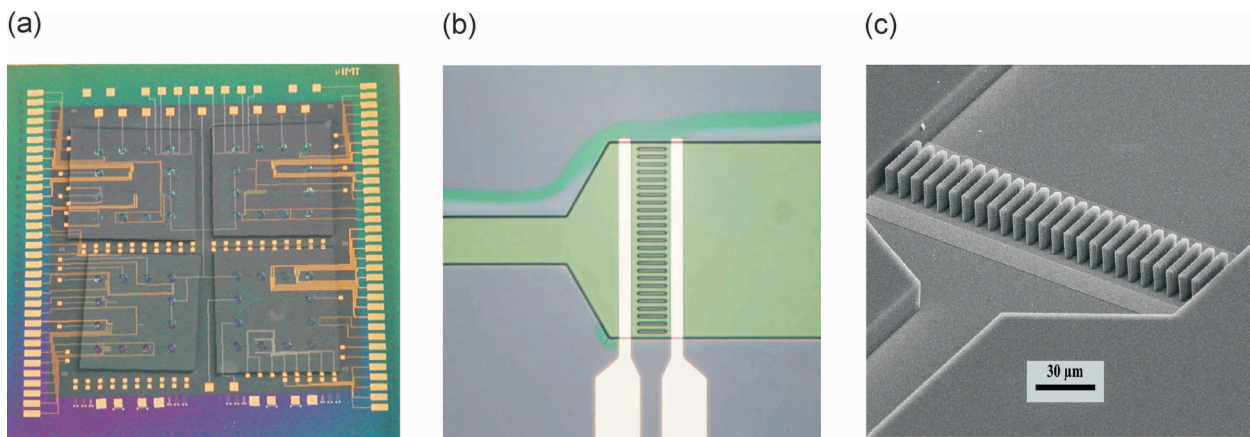


Abb. 7.8 ALM mit PDMS-Deckel auf einem oxidierten Siliziumwafer (a), das Mikroskopbild einer Mikropumpe (b) und REM-Aufnahme der Pumpenmikrokanäle (c).

Bei den ersten Untersuchungen stellte sich heraus, dass aufgrund der PDMS-Deckel keine Selbstbefüllung der Kanalstruktur mehr möglich war. Bei den Proben mit Glasdeckeln reichte es aus, einen Tropfen der Arbeitsflüssigkeit (DI-Wasser oder eine Salzlösung) in ein Reservoir zu geben. Durch die Kapillarkraft wurde die Flüssigkeit in alle mit dem Reservoir verbundenen Kanäle gezogen. Bei den Proben mit PDMS-Deckeln konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Stattdessen blieben die Tropfen komplett im oder auf dem Reservoir zurück oder befüllten nur einen kleinen Teil des Kanals. Eine zusätzliche O_2 -Plasma-Behandlung wirkte nur begrenzt in den Kanal hinein, so dass dies für die kurzen Kanäle noch ausreichend war, für die langen aber nicht. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Selbstbefüllung auch nach einer zusätzlichen Oxidation des PDMS bei langen Kanälen schlechter als die von Glasdeckeln ist. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die positiven Eigenschaften der PDMS-Oxidation nicht dauerhaft sind und schon nach einer kurzen Zeit nachlassen. Genauer wird dieser Effekt in Unterkapitel 7.2.6 beschrieben.

7.2.5 Die Untersuchung der Pumpeigenschaften

Um die Untersuchungen der EO-Pumpen durchführen zu können, wurden die Kanäle manuell mit einer Arbeitsflüssigkeit befüllt. Hierfür wurde ein Reservoir mit einem Tropfen der Flüssigkeit befüllt und auf der gegenüberliegenden Kanalseite mit einer Handvakuumpumpe hineingezogen. Durch das Befüllen des zweiten Reservoirs mit einem weiteren Flüssigkeitstropfen wurde der Druckausgleich zwischen den beiden Reservoirs hergestellt. Bei dieser Methode der Kanalbefüllung füllt sich der Kanal jedoch meistens nicht vollständig. Insbesondere in der Nähe der Pumpenrippen bleiben oft Luftblasen zurück. Diese Luftblasen, die nicht durch Elektrolyse entstanden sind, sondern bei der Befüllung auftreten, bleiben auch bei PDMS-Deckeln bis zur Austrocknung im Kanal vorhanden.

Als Arbeitsflüssigkeit wurde DI-Wasser mit Latexbeads verwendet. Die einzelnen Beads sind $1 \mu\text{m}$ groß und lassen sich gut mit dem Mikroskop beobachten. Bei allen Untersuchungen konnte niemals die Bewegung der Flüssigkeit selbst, sondern nur die Bewegung der darin enthaltenen Beads beobachtet werden. Um eine Pumpenwirkung von einem Ausgleichfluss

zwischen den Reservoiren unterscheiden zu können, ist es wichtig, dass dieser Ausgleichfluss gleich Null ist. Des Weiteren dürfen auch keine Blasen entstehen, da anderenfalls die Bewegung der Flüssigkeit durch die Verdrängung der Blasen stark beeinflusst wird.

Es wurde Mikropumpe mit folgenden Parametern untersucht:

$$L_{\text{pump}}=40 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{ff}}=8 \text{ mm}$$

$$h=15 \mu\text{m}$$

$$d=4 \mu\text{m}$$

$$w^*_{\text{pump}}=26 \cdot 4 \mu\text{m}=104 \mu\text{m}$$

$$w_{\text{ff}}=50 \mu\text{m}$$

Mit diesen geometrischen Angaben wird das Verhältnis der Pumprate im Lastkanal zur elektroosmotischen Geschwindigkeit entsprechend Gl. 7.7 auf 0,068 bestimmt. Die entsprechende Messergebnisse sind in Tab. 7.1 zusammengefasst.

Tab. 7.1 Ergebnisse der Pumpenuntersuchung.

Arbeitsspannung, V	3,5	4	4,5	5	6
Betriebsdauer bis Elektrolyse, s	>1 Min.	40	14	9	5
Pumpgeschwindigkeit, $\mu\text{m/s}$	10	65	85	130	150

Die Feldstärke in der Pumpenregion wird durch die Differenz zwischen angelegter Spannung und Überspannung bestimmt. Bei der Wasserelektrolyse liegt die Überspannung im Bereich 3,0-3,2 V. Damit beträgt die Feldstärke in den Pumpenkanälen bei einer Arbeitsspannung von 5 V etwa 500 V/cm. Die gemessene Pumpgeschwindigkeit im Lastkanal von 130 $\mu\text{m/s}$ entspricht einer elektroosmotischen Geschwindigkeit von 1,9 mm/s. Anhand der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gl. 3.25) kann nun die elektroosmotische Beweglichkeit berechnet werden:

$$\mu_{EO} = \frac{v_{EO}}{E} = \frac{1,9 \text{ mm/s}}{500 \text{ V/cm}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (7.8)$$

Dieser Wert stimmt mit den bekannten elektroosmotischen Beweglichkeiten von wässrigen Lösungen in Glaskapillaren überein und bestätigt nochmals, dass die Zetapotentiale von SU-8 und Glas sich kaum von einander unterscheiden.

7.2.6 Die Hydrophilisierung der PDMS- Oberfläche

Bei Pumpentests der ALMs mit PDMS-Deckeln fiel auf, dass diese sich nicht aufgrund des Kapillareffektes selbst befüllten. Dies liegt an der hydrophoben Oberfläche des PDMS. Die

Eigenschaften der PDMS-Oberfläche können durch eine Oberflächenbehandlung geändert werden. Die Vorteile einer Oberflächenbehandlung liegen in einer verbesserten Kontrolle über das Zetapotential und der Benetzungseigenschaft. Zur Oberflächenmodifikation von PDMS existieren verschiedene Beschichtungs- und Behandlungsmethoden [64]. Das einfachste Verfahren ist die Oxidation im Sauerstoffplasma. Dabei werden die an der Oberfläche befindlichen Methylgruppen (-CH₃) durch Hydroxylgruppen (-OH) ersetzt. Das ursprünglich hydrophobe PDMS zeigt sich hydrophil, messbar in einem erheblich reduzierten Kontaktwinkel. Bei der Oxidation der PDMS-Oberfläche mit O₂-Plasma wird diese allerdings temporär hydrophil. Es ist von Bedeutung festzustellen, wie lange die Oxidation der PDMS-Oberfläche anhält. Da die Kanäle des ALMs neben den PDMS-Deckeln Wände aus SU-8 und einen Glasboden besitzen, wurde parallel untersucht, wie sich diese Materialien nach einer O₂-Plasma-Behandlung verhalten [63].

Abb. 7.9 zeigt die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens nach der O₂-Plasma-Behandlung (150 W, 1 Min.) während der Lagerung bei Raumtemperatur.

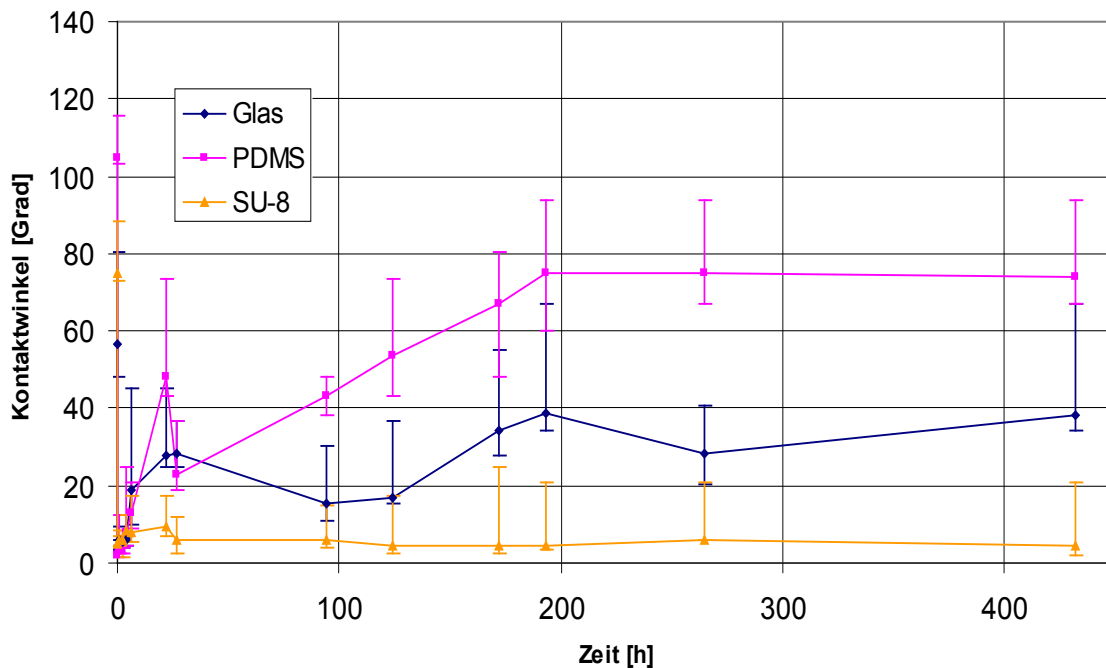


Abb. 7.9 Änderung des Kontaktwinkels bei Raumtemperatur.

Unmittelbar nach der O₂-Plasma-Behandlung besitzen alle drei Materialien einen Kontaktwinkel unterhalb von 10°. Dies erklärt, warum die Selbstbefüllung nach der Oxidation deutlich besser ablief. Jedoch schon nach wenigen Stunden veränderte sich der Kontaktwinkel nachweislich. Anzumerken ist, dass nicht nur beim PDMS, sondern auch beim Glas der Kontaktwinkel sich vergrößerte. Nur beim SU-8 blieb die hydrophile Oberfläche über den gesamten Zeitraum von 18 Tagen konstant. Der Kontaktwinkel von PDMS und Glas relaxierte selbst nach 18 Tagen nicht zum Ausgangswert.

Diese Untersuchung wurde mit Proben, welche bei einer konstanten Temperatur von 100°C zwischen den Kontaktwinkelmessungen gelagert wurden, wiederholt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 7.10 dargestellt.

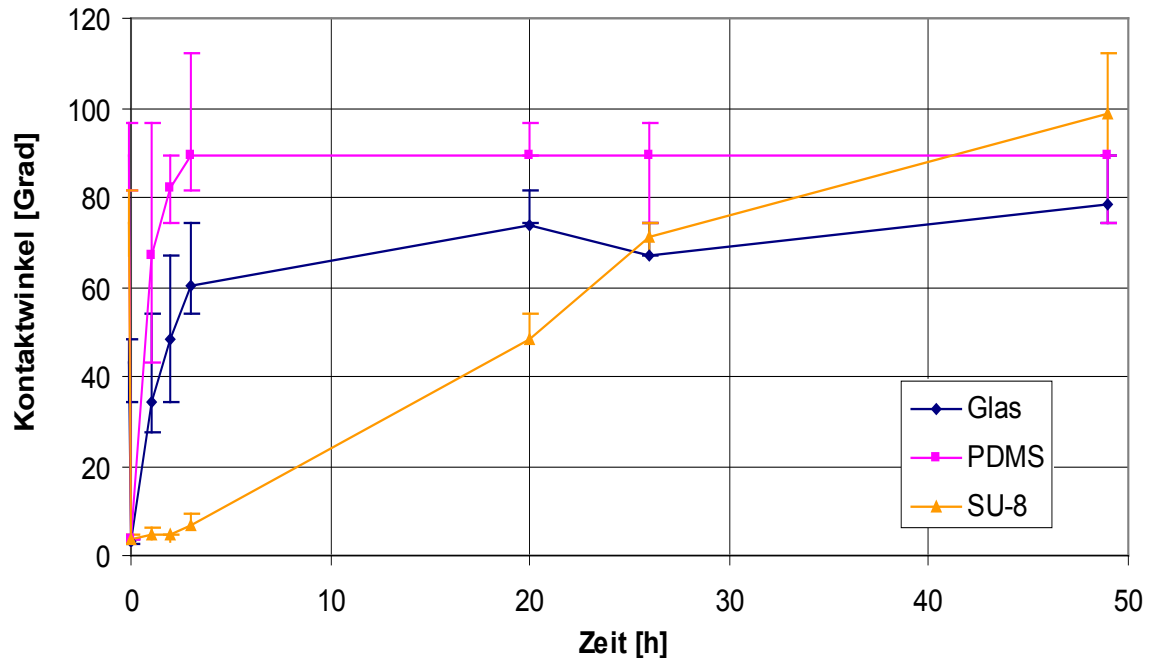


Abb. 7.10 Änderung des Kontaktwinkels bei 100°C.

Alle drei Materialien hatten zu Beginn der Messungen, nach erfolgter O₂-Plasma-Behandlung (150 W, 3 Min.), eine hydrophile Oberfläche. Beim PDMS trat jedoch bereits nach drei Stunden der Übergang von hydrophil nach hydrophob auf. Beim Glas kam es nach drei Stunden zu einem wesentlichen Anstieg des Kontaktwinkels von 3° auf über 60°. Im Gegensatz zu den beiden betrachteten Materialien, zeigt der Verlauf des Kontaktwinkels von SU-8 keinen abrupten Anstieg innerhalb des gesamten Untersuchungszeitraumes von zwei Tagen, sondern verläuft stetig linear. Am Ende der Messung besaß SU-8 einen Kontaktwinkel von ca. 100°, welcher größer als der von Glas und PDMS war und bereits im hydrophoben Bereich lag.

7.2.7 Zusammenfassung

Die Pumpuntersuchungen haben das theoretische Modell der DC elektroosmotischen Mikropumpe mit vertikaler Anordnung von schmalen Kanälen prinzipiell bestätigt. Allerdings sind die Pumpenparameter stark durch die Wasserelektrolyse an den Metallelektroden begrenzt. Bei einer Arbeitsspannung im Bereich zwischen 3-4 V ist die Pumpgeschwindigkeit sehr gering, bei 5-6 V ist die Pumpfunktion durch Blasenbildung gestört. Bei einer optimalen Spannung von 4,5 V erreicht die Pumpgeschwindigkeit im Lastkanal ca. 100 µm/s, was einer elektroosmotischen Beweglichkeit von $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht. Dieser Wert ist vergleichbar

mit der elektroosmotischen Beweglichkeit in Glasskapillaren und bestätigt somit vergleichbare Zetapotentiale von Glas und SU-8.

Der größte Nachteil dieser Mikropumpe besteht in einer schlechten Selbstbefüllung der Kanäle aufgrund der hydrophoben PDMS-Oberfläche. Diese lässt sich mit einer Sauerstoffplasmabehandlung temporär hydrophilisieren, was die Langzeitstabilität der Mikropumpe stark einschränkt.

Abschließend kann gesagt werden, dass die beschriebene Mikropumpe mit integrierten Metallelektroden und PDMS-Deckel zwar eine Weiterentwicklung der elektroosmotischen Mikropumpen darstellt, aber für die Integration in ALMs aufgrund der aufgezählten Einschränkungen weiterhin ungeeignet ist.

7.3 DC elektroosmotische Mikropumpe mit Gelelektroden

7.3.1 Das Layout und Funktionsprinzip

Die Konstruktion und das Funktionsprinzip einer elektroosmotischen Mikropumpe mit Gelelektroden wird näher in Abb. 7.11 erläutert. In der Strukturmitte befinden sich vertikal angeordnete schmale Mikrokanäle. Der Abstand zwischen diesen Rippenstrukturen bestimmt den maximalen Arbeitsdruck der Pumpe. Anhand von theoretischen Analysen aus Kapitel 7.1 konnte gezeigt werden, dass die Pumpgeschwindigkeit im feldfreien Kanal eine Funktion der Pumpengeometrie ist. Bei einem Verhältnis der Kanalhöhe zum Rippenabstand von 10-30 erreicht die Pumpgeschwindigkeit den Maximalwert der elektroosmotischen Geschwindigkeit. Für typische Kanalabmessungen von $100\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ und einer elektrischen Feldstärke von $1000\ \text{V/cm}$ entspricht diese Fluidgeschwindigkeit einer Pumprate von $0,5\ \mu\text{l/min}$. Diese Parameter können bei einer Pumpenspannung von 20-30 V erreicht werden, wenn der Elektrodenabstand bis auf $100\ \mu\text{m}$ reduziert wird.

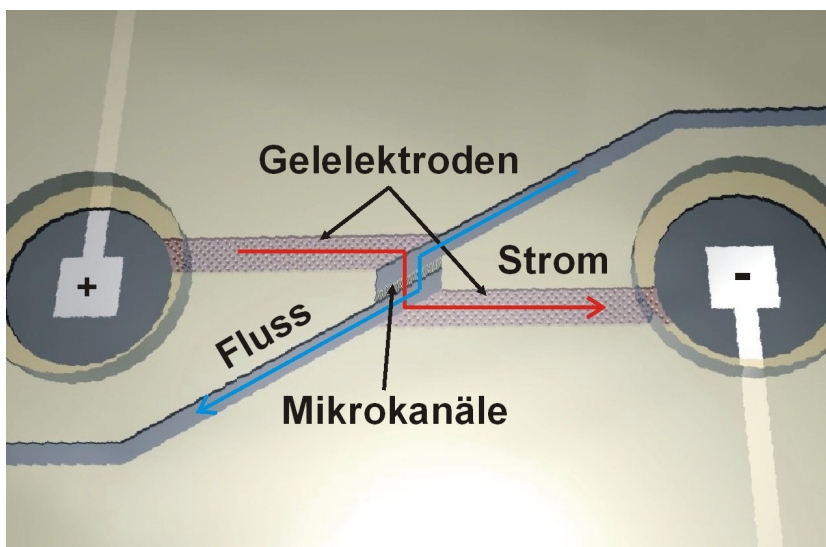


Abb. 7.11 Konstruktion einer elektroosmotischen Mikropumpe und deren Funktionsprinzip.

Zur Lösung des Blasenproblems werden die Metallelektroden in offenen Hilfsreservoirien außerhalb des Hauptkanals angeordnet. Dabei sollen poröse Gelstrukturen in den seitlichen Kanälen als Strombrücken zwischen dem Hauptkanal und den Hilfsreservoirien fungieren. Gele aus Polyacrylamid und Agarose sind Standardmaterialien bei der DNA Gelelektrophorese. Nach der Polymerisation sind die strukturbildenden Nanoporen des Gels mit Wasser befüllt, und es ist damit eine Ionenstromleitung durch das Gel möglich. Andererseits sind die Gelelektroden wegen kleinen Porenabmessungen (ca. 10 nm) für die Flüssigkeit im Hauptkanal kaum durchlässig. Für einen planaren Herstellungsprozess muss das Gel fotostrukturiert werden.

7.3.2 Das Polyacrylamidgel

Das Acrylamid (C_3H_5NO) gehört zur chemischen Gruppe der Amide. In reiner Form ist es ein weißes, geruchloses, kristallines Pulver, das in Wasser, Ethanol und Ether löslich ist. Das Acrylamid ist in der unpolymerisierten Form ein Nervengift, in der polymerisierten Form ist es gesundheitlich unbedenklich [65].

Die chemische Polymerisation von Acrylamid zu Polyacrylamid wird durch eine Kettenreaktion mit dem Quervernetzer *N,N'*-methylenebisacrylamid ($C_7H_{10}N_2O_2$) hervorgerufen. Diese Reaktion (Abb. 7.12) kann z. B. von Ammoniumpersulfat (APS) als Radikal gestartet und von TEMED (Tetramethylethylendiamin) katalysiert werden [66]. Es entsteht eine gelartige Matrix, deren Poren mit dem Lösungsmittel gefüllt sind. Die Konsistenz ist mit handelsüblicher Götterspeise vergleichbar.

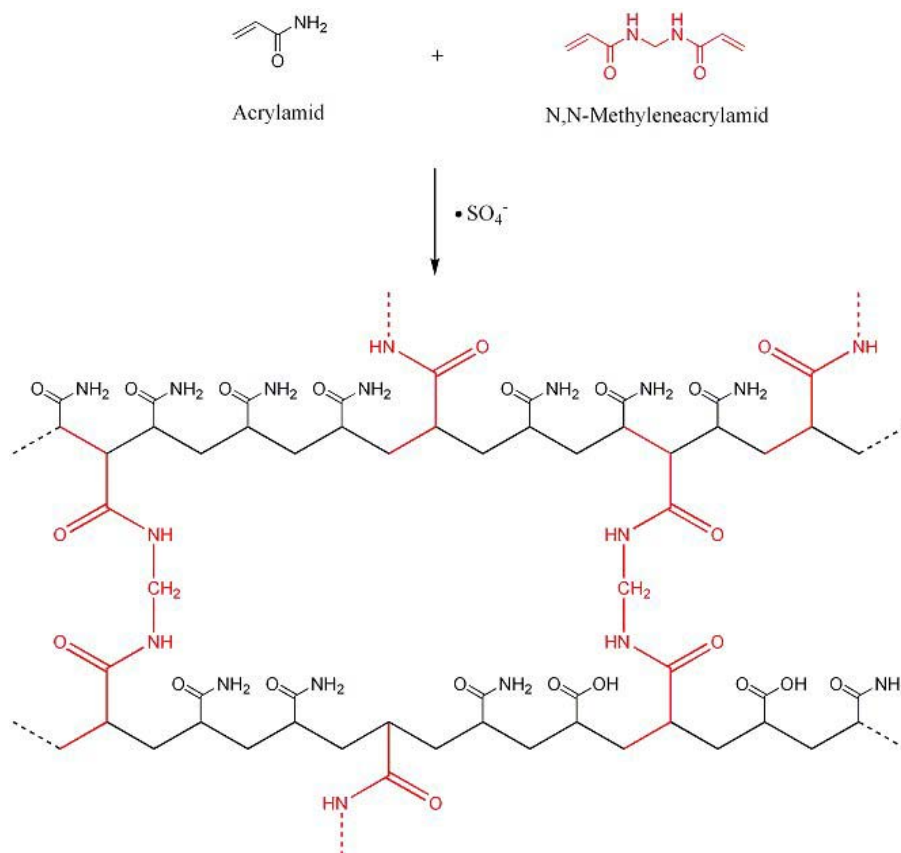


Abb. 7.12 Polymerisation von Acrylamid und *N,N'*-methylenebisacrylamid zu Polyacrylamid [66].

Die Porengrößen werden durch die Konzentration von Acrylamid (typisch 10-20 %) und den Grad der Vernetzung bestimmt und liegen im Bereich von 10-100 nm.

Für eine lokale Polymerisation des Gels wurde die Fotopolymerisation der Acrylamidlösung verwendet. Statt TEMED als Katalysator wurde dabei ein fotoempfindliches Material 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (PAP) benutzt [53]. Der Fertigungsprozess der Gelelektroden wurde in [67] optimiert. Die Rezeptur einer optimalen Monomerlösung für die fotolithografische Polymerisation des Polyacrylamidgels ist in der Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tab. 7.2 Rezeptur der Monomerlösung für die Fotopolymerisation des Polyacrylamidgels.

30 % Acrylamidmonomerlösung ⁵	2,5 ml
DI-Wasser (evtl. gefärbt mit Rhodamin, sonst ist das Gel farblos)	2,5 ml
10 % Ammoniumpersulfat (APS) in DI Wasser	100 μ l
10 % 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (PAP) in Propanol	50 μ l

Die Lösung muss kurz vor der Fotolithografie vorbereitet werden, da sonst chemische Polymerisation stattfinden kann. Die Belichtungszeit beträgt 2 Min. (MJB-3, Quecksilberlampe, Leistungsdichte 10 mW/cm²).

7.3.3 Die Leitfähigkeit der Gelelektroden

Die elektrischen Eigenschaften des Polyacrylamidgels als Ionenleiter wurden anhand Strom-Spannungs-Messungen untersucht. Das Messgerät 236 SMU von Keithley wurde zu Pt-Elektroden in zwei Reservoiren angeschlossen, die mit einem 2,5 mm langen Kanal verbunden sind. Nach der Fertigung des Gels im Kanal entsprechend Tab. 7.2 wurden Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen. Dabei wurden beide Reservoiren mit dem Arbeitsfluid befüllt, beginnend mit Reinstwasser, danach mit 1 mM KCl-Wasserlösung und zum Schluss mit 0,5 M KCl-Wasserlösung. Die Messergebnisse sind in Abb. 7.13 dargestellt.

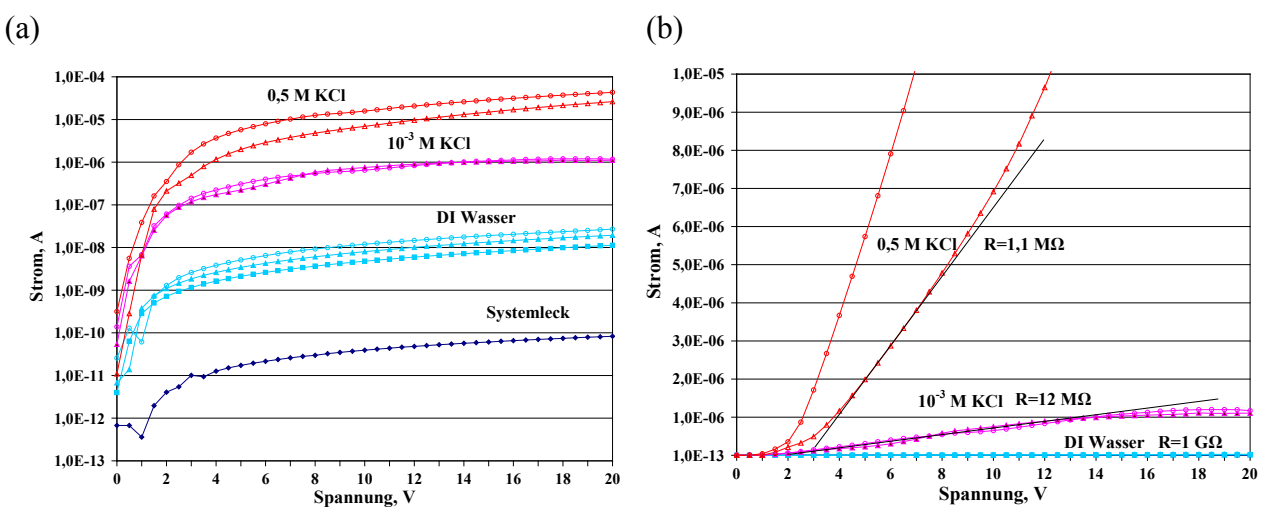


Abb. 7.13 Strom-Spannungs-Kennlinien von Polyacrylamidgel mit unterschiedlichen Flüssigkeiten in den Reservoiren. (a) logarithmische Darstellung. (b) lineare Darstellung.

⁵ Besteht aus 29 g Acrylamid und 1 g N,N'-methylenebisacrylamid gelöst in 100 ml DI-Wasser.

Ab etwa 2 V (Zersetzungsspannung für Wasserelektrolyse) sind die gemessenen Kennlinien einigermaßen linear, so dass daraus der elektrische Widerstand berechnet werden kann. Die Leitfähigkeit des Gels ist stark abhängig von der Ionenkonzentration im Arbeitsfluid. Allerdings besteht eine starke Streuung zwischen den nacheinander folgenden Messungen.

Entsprechend [68] werden die porösen Strukturen durch die Gewundenheit und Porosität charakterisiert. Die Gewundenheit wird als $\tau=(L_e/L)^2$ definiert, wobei L_e dem mittleren Weg der Ionen durch die Poren und L der tatsächlichen Länge der Struktur entspricht. Die Porosität ist das Verhältnis des Porenvolumens V_p zum geometrischen Volumen der porösen Struktur: $\psi=V_p/V$. Wenn die Poren mit einer Flüssigkeit, der Leitfähigkeit σ_F , befüllt sind, ergibt sich die Leitfähigkeit der porösen Struktur zu:

$$\sigma = \sigma_F \cdot \frac{\sqrt{\tau}L}{\psi A} . \quad (7.9)$$

Hierbei ist A die Querschnittsfläche und L die Länge der Struktur.

7.3.4 Die Fertigung der Mikropumpen

Mikropumpen mit einem Layout entsprechend Abb. 7.11 wurden auf Glassubstraten (Corning 7059) in einem 5-Masken Prozess gefertigt. Im ersten Schritt wurden Platinelektroden im Lift-Off-Verfahren abgeschieden. Im zweiten Schritt folgte die nasschemische Strukturierung der Gold-Zuleitungen. Die Schichtdicke der Metallstrukturen betrug etwa 80 nm. Danach wurden Metallstrukturen mit einer 2- μm dicken Isolationsschicht bestehend aus SU-8 bedeckt und anschließend fotostrukturiert, so dass die Pt-Elektroden in den Hilfsreservoirien geöffnet wurden. Bei den übrigen Strukturen isoliert die dünne SU-8 Schicht die Metallelektroden vom Arbeitsfluid. Außerdem verbessert die Isolationsschicht die Haftung von Strukturen aus dickem SU-8 zum Substrat. Die Pumpenmikrokanäle und das gesamte Kanalsystem wurden im vierten Schritt aus SU-8 lithografisch hergestellt. Die Kanalhöhe betrug 15 μm und der Rippenabstand im Pumpenbereich etwa 3,5 μm . Danach folgte die Versiegelung der Kanäle mit vier 15 mm x 15 mm großen Glas-Deckeln. Diese Deckel wurden hierzu mit Sauerstoffplasma behandelt und unter Druckeinwirkung bei 100°C mit der SU-8-Schicht verklebt. Die Dicke der Deckel wurde auf 1,2 mm erhöht, damit das Reservoirvolumen zunahm. Abb. 7.14 zeigt die Mikropumpe vor der Fertigung der Gelelektroden.

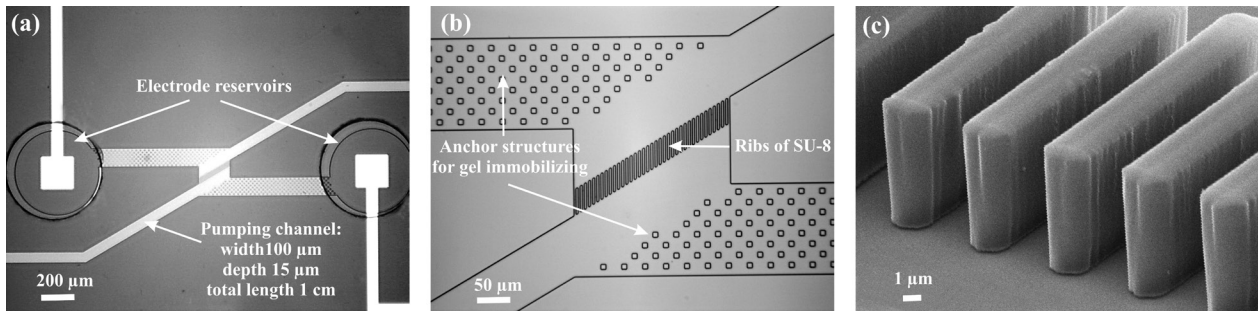


Abb.7.14 (a) Mikropumpe vor der Gel-Lithografie. (b) Vergrößerte Ansicht des Pumpenbereichs und der Nebenkanäle für Gelelektroden mit Ankerstrukturen. (c) REM-Aufnahme von SU-8 Rippenstrukturen.

Die Gelelektroden in den seitlichen Nebenkanälen wurden durch Fotopolymerisation der Acrylamidmonomerlösung erzeugt. Dazu wurde die Monomerlösung entsprechend Tab. 7.2 kurz vor der Lithografie gemischt und einen Tropfen in ein Elektrodenreservoir gegeben. Die Kapillarkraft zog die Flüssigkeit in alle mit dem Reservoir verbundenen Kanäle. Danach wurde ebenfalls das zweite Elektrodenreservoir befüllt. Nach der Justierung wurden die Bereiche der Gelelektroden 2 Min. mit UV-Strahlung durch eine Maske belichtet. Dabei polymerisierte die Monomerlösung zu Gel innerhalb der belichteten Bereiche. Die nichtpolymerisierte Lösung wurde aus dem Hauptkanal mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt. Zum Schluss wurde der Hauptkanal durch 3-maliges Befüllen und Absaugen mit DI-Wasser gespült. Diesen Vorgang und die gefertigte Mikropumpe zeigt Abb. 7.15.

Nach der Fertigung waren die Poren im Gel mit Wasser gefüllt. Bei entleerten Reservoiren und dem Hauptkanal, begann die Verdunstung des Wassers aus dem Gel, was in Abb. 7.15 (b) zu sehen ist. Dabei schrumpfte das Gel und es entstanden unerwünschte Lücken zwischen dem Gelkörper und den Kanalwänden. Deswegen müssen die Mikropumpen mit Gelelektroden ständig mit Wasser befüllt sein oder in einer gesättigten Wasserdampfatmosfera aufbewahrt werden.

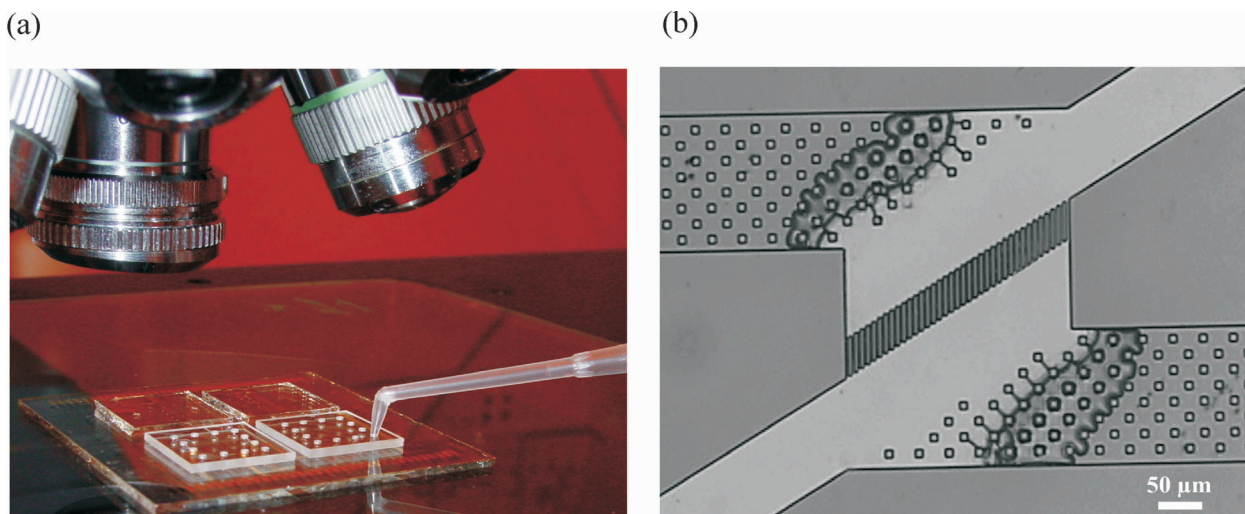


Abb. 7.15 (a) Absaugen der nichtpolymerisierten Acrylamidlösung aus dem Hauptkanal. (b) Fertige Gelelektroden.

Im Anhang F befindet sich ein Protokoll mit allen Prozessschritten zur Fertigung des Chips mit Mikropumpen.

7.3.5 Die Pumpeigenschaften der Mikropumpe mit Gelelektroden

Es wurde die Mikropumpe mit folgenden Parametern untersucht:

$L_{\text{pump}}=50 \mu\text{m}$ (Länge der Rippenstrukturen)

$n=38$ (Anzahl der Pumpenmikrokanäle)

$h=15 \mu\text{m}$ (Kanalhöhe)

$d=3,5 \mu\text{m}$ (Rippenabstand)

$w^*_{\text{pump}}=38 \cdot 3,5 \mu\text{m}=133 \mu\text{m}$ (effektive Pumpenbreite)

$L_{\text{ff}}=1 \text{ cm}$ (Länge des Hauptkanals)

$w_{\text{ff}}=100 \mu\text{m}$ (Breite des Hauptkanals)

Diese geometrischen Angaben geben das theoretische Verhältnis der Pumpgeschwindigkeit im Hauptkanal zur elektroosmotischen Geschwindigkeit entsprechend Gl. 7.7 auf 0,086 an.

Die Untersuchungen der Mikropumpe wurden sofort nach der Fertigung durchgeführt. Als Arbeitsflüssigkeit wurde DI-Wasser mit Latexbeads verwendet. Die einzelnen Beads sind $1 \mu\text{m}$ groß und lassen sich gut unter dem Mikroskop beobachten. Zunächst wurde ein Reservoir des Hauptkanals mit etwa $1 \mu\text{l}$ des Arbeitsfluids befüllt. Die Kapillarkraft zog die Flüssigkeit in den Kanal. Mit dem Füllen des zweiten Reservoirs wurde der Druckausgleich zwischen den beiden Reservoirs hergestellt. Danach wurden die Elektrodenreservoirs mit 10 mM Phosphat Pufferlösung befüllt, um die Überspannung an den Pt-Elektroden zu reduzieren und den pH-Wert in den Elektrodenreservoirs konstant zu halten. Eine DC Spannung wurde an die Pt-Elektroden angelegt, um die Pumpgeschwindigkeit im feldfreien Bereich des Hauptkanals anhand der mittleren Geschwindigkeit der Beads bestimmen zu können.

Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abb. 7.16 dargestellt und zeigen, dass die Fluidgeschwindigkeit eine lineare Funktion der angelegten Spannung im Bereich bis zu $\pm 40 \text{ V}$ ist. Die Geschwindigkeit beträgt etwa $120 \mu\text{m/s}$ bei einer angelegten Spannung von 40 V , was einer Pumprate von 10 nl/min entspricht. Der hydrodynamische Fluss mit einer solchen Flussrate im Lastkanal mit einem hydraulischen Widerstand von $3,5 \cdot 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s/m}^3$ benötigt eine Druckdifferenz von 65 Pa . Diese Druckdifferenz ist gleich dem maximalen Arbeitsdruck der Mikropumpe bei der Arbeitsspannung von 40 V . Entsprechend Gl. 6.6 sollte der maximale Arbeitsdruck für die Pumpe mit einem Rippenabstand von $3,5 \mu\text{m}$ etwa 34 Pa/V betragen. Dies bedeutet, dass nur etwa 2 V der angelegten Spannung von 40 V direkt zum Pumpen ausgenutzt wird. Der größte Teil geht durch die Überspannung an den Pt-Elektroden und den Abfall an den Gelelektroden verloren.

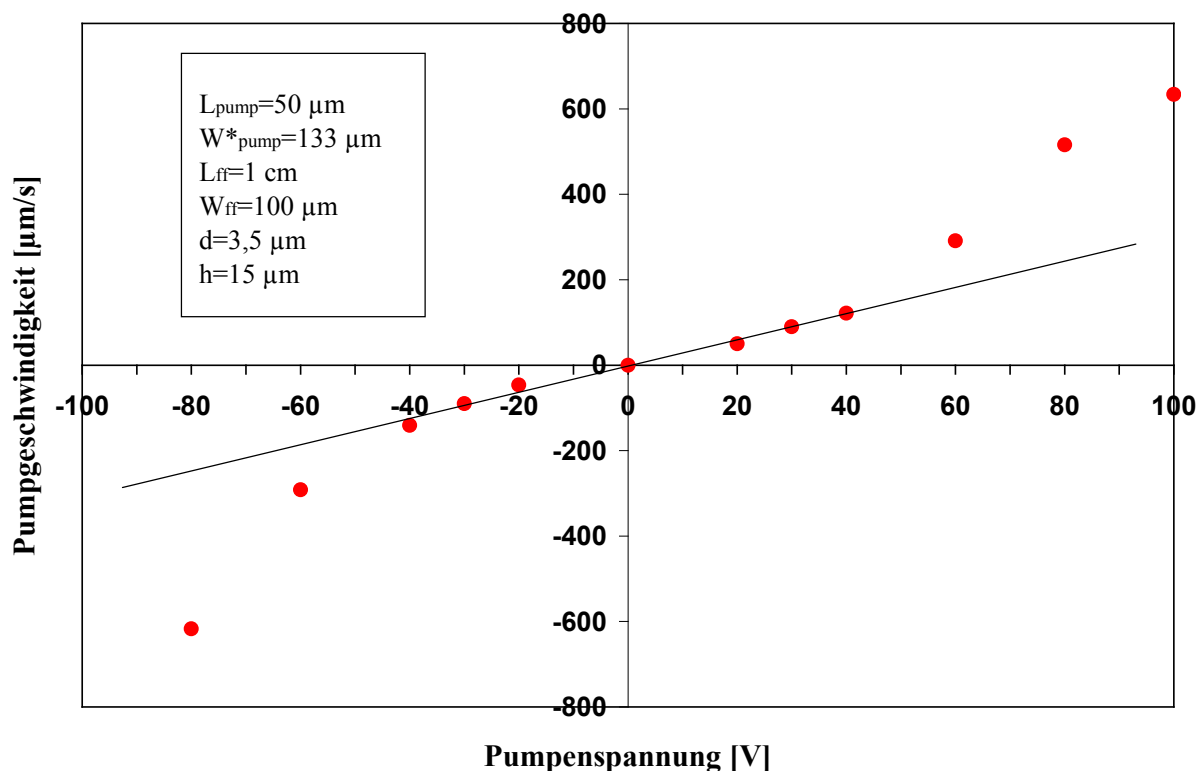


Abb. 7.16 Pumpgeschwindigkeit im Hauptkanal abhängig von der Spannung an den Pt-Elektroden.

Bei Spannungen höher als 40 V weist das Diagramm in Abb. 7.16 deutliche Nichtlinearitäten auf, was den theoretischen Überlegungen widerspricht. Die Pumpgeschwindigkeit ist proportional der Stärke des elektrischen Feldes in der Pumpenregion, die anhand des Ohm'schen Gesetzes berechnet werden kann:

$$E_{pump} = \frac{\Delta V_{pump}}{L_{pump}} = \frac{V}{L_{pump}} \cdot \frac{R_{pump}}{2R_{Gel} + R_{pump}} \quad (7.10)$$

Hier bezeichnet V die angelegte Spannung (Minderung durch die Schwellspannungen an den Metallelektroden aufgrund der Wasserelektrolyse wird vernachlässigt), R_{pump} und R_{Gel} die entsprechenden elektrischen Widerstände des Arbeitsfluid in der Pumpenregion und der Gelelektrode. Bedingt durch die geometrischen Abmessungen der Pumpenmikrokanäle und der Gelelektroden bei der Annahme einer Gelporosität von 50 %, ist das Verhältnis R_{Gel}/R_{pump} etwa 10/1. Damit beträgt der Abschwächungsfaktor in Gl. 7.10 einem Wert von 1/21. Dies bedeutet, dass weniger als 5 % der angelegten Spannung direkt zum elektroosmotischen Pumpen ausgenutzt wird.

Der Widerstand R_{pump} wird durch die Pumpengeometrie und die Leitfähigkeit des Arbeitsfluids bestimmt und muss während der Pumpencharakterisierung konstant bleiben. Der Widerstand der Gelelektroden ist entsprechend Gl. 7.9 von der Gelstruktur und der Leitfähigkeit der Flüssigkeit, mit der die Gelporen gefüllt sind, abhängig. Nach der Fertigung sind die Gelporen mit DI-Wasser gefüllt, welches eine sehr niedrige Leitfähigkeit besitzt. Bei der Pumpenuntersuchung wurden die Elektrodenreservoirs mit einer Pufferlösung befüllt, die eine

hohe Ionenkonzentration enthält. Die Pumpeigenschaften wurden folgendermaßen untersucht: Anlegen +20 V, Pumpen (etwa 10 s), Spannung ausschalten, Anlegen -20 V, Pumpen, Spannung ausschalten, Anlegen +30 V usw. Bei dieser Testmethode wird DI-Wasser in den Gelporen allmählich durch die Pufferlösung mit einer höheren Leitfähigkeit ersetzt. Dabei sinkt der Widerstand der Gelelektroden und aufgrund dessen steigt die Feldstärke in der Pumpenregion und entsprechend die Pumpgeschwindigkeit. Diese Erklärung der Nichtlinearität in Abb. 7.16 gibt auch die Lösung zur Verbesserung der Pumpeigenschaften an, indem das Gel niederohmig gefertigt werden muss. Dazu wird in der Monomerlösung entsprechend Tab. 7.2 DI-Wasser durch die Pufferlösung ersetzt. Aufgrund dieser Wahl werden die Poren im Gel schon nach der Fertigung mit der Pufferlösung gefüllt und deswegen sinkt der Widerstand der Gelelektroden und Messschwankungen werden dadurch reduziert.

7.3.6 Zusammenfassung

Die entwickelte DC elektroosmotische Mikropumpe mit Gelelektroden erfüllt die meisten Anforderungen zur Integration in einem ALM:

- Zur Fertigung wird ein planarer photolithographischer Prozess benutzt. Die maximale Prozesstemperatur beträgt 180°C, weswegen die Fertigung der Mikropumpe mit einer CMOS-Nachbearbeitung kompatibel ist. Zu den nicht standardisierten, aber unkomplizierten Zusatzschritten gehören das Befüllen des Kanalsystems mit der Gelmonomerlösung und das Absaugen der nichtpolymerisierten Lösung.
- Die Mikropumpe hat eine einfache Konstruktion mit einer minimalen Anzahl von technologischen Schichten. Die vertikal angeordneten schmalen Pumpenmikrokanäle und das gesamte Kanalsystem werden in einer SU-8 Schicht in einem fotolithografischen Prozess strukturiert.
- Durch die hydrophilen Eigenschaften der Kanalwände aus SU-8 und Glas ist die Mikropumpe selbstbefüllend aufgrund der Kapillarkraft.
- Die Mikropumpe selbst hat kleine Abmessungen, etwa 100 µm x 100 µm. Allerdings benötigt jede Mikropumpe zwei Elektrodenreservoirs, was den Platzbedarf erhöht.
- Die entwickelte Mikropumpe funktioniert bei relativ niedrigen Arbeitsspannungen von 30-40 V. Diese Spannung kann bis zu 10 V durch eine Optimierung der Gelelektroden reduziert werden.
- Der Arbeitsstrom beträgt 10-100 µA, weshalb die Verbrauchsleistung im Bereich von einigen mW liegt.
- Die Mikropumpe ist unempfindlich gegenüber Blasenbildung aufgrund der Wasserelektrolyse, da die Metallelektroden sich in offenen Hilfsreservoirs befinden.
- Die Pumpenmikrokanäle sind gegenüber einem breiten Spektrum von Flüssigkeiten beständig. Allerdings können nur wässrige Elektrolyten gepumpt werden.

-
- Die Mikropumpe ermöglicht ein pulsationsfreies Pumpen der wässrigen Lösungen, bedingt durch ihr Funktionsprinzip. Die Pumprate kann durch die Pumpengeometrie und die Arbeitsspannung im Bereich von einigen nl/min bis zu einigen $\mu\text{l}/\text{min}$ eingestellt werden.
 - Der maximale Arbeitsdruck wird durch den Rippenabstand und die Arbeitsspannung bestimmt. Bei den untersuchten Mikropumpen mit dem Rippenabstand von $3,5\ \mu\text{m}$ beträgt der maximale Arbeitsdruckkoeffizient etwa $34\ \text{Pa}/\text{V}$. Mit Reduzierung des Rippenabstandes auf $1\ \mu\text{m}$ kann der gewünschte maximale Arbeitsdruck von $0,1\ \text{bar}$ bei einer Arbeitsspannung von $30\text{-}40\ \text{V}$ erreicht werden (auch eine Optimierung der Gelelektroden ist notwendig).

Die entwickelte Mikropumpe hat einen Nachteil, der die Arbeit mit dieser Mikropumpe erschwert. Bei den entleerten Hilfsreservoirien und dem Hauptkanal beginnt Wasser aus den Gelporen zu verdunsten. Dabei schrumpft das Gel zusammen und es entstehen Spalten zwischen dem Gelkörper und den Kanalwänden. Nach einem erneuten Befüllen bleiben diese Spalte und führen zum Ausfallen der Pumpe. Um dies zu vermeiden, muss die Verdunstung aus den Gelporen ausgeschlossen werden. Dazu muss der Chip z. B. in einer gesättigten Wasserdampfatmosfera aufbewahrt werden.

8 Programmierbare Mikropumpe

Eine programmierbare Mikropumpe entsteht bei der Kombination einer regelbaren Pumpe mit einem Massenflusssensor, dessen Ausgangssignal der Flussrate im Kanal proportional ist und zur Ansteuerung der Pumpe benutzt wird.

8.1 Blockschaltbild

Wie in Abb. 8.1 zu sehen ist, besteht eine programmierbare Mikropumpe für Lab-on-Chip-Anwendungen aus einer bidirektionalen, regelbaren Mikropumpe mit Gelelektroden, einem im pumpenden Kanal integrierten Massenflusssensor und einer elektronischen Steuerschaltung. Die Mikropumpe ermöglicht das Pumpen in beiden Richtungen dank bipolarer Ansteuerung. Die Pumprate im Kanal wird mit dem Massenflusssensor gemessen. Zur Vereinfachung der Pumpensteuerung muss dessen Ausgangssignal linear proportional der Flussrate sein. Die Steuerelektronik vergleicht die aktuelle Flussrate mit dem eingestellten Wert und regelt entsprechend die Spannung an den Pumpenelektroden, um die vorgegebene Pumprate konstant zu halten.

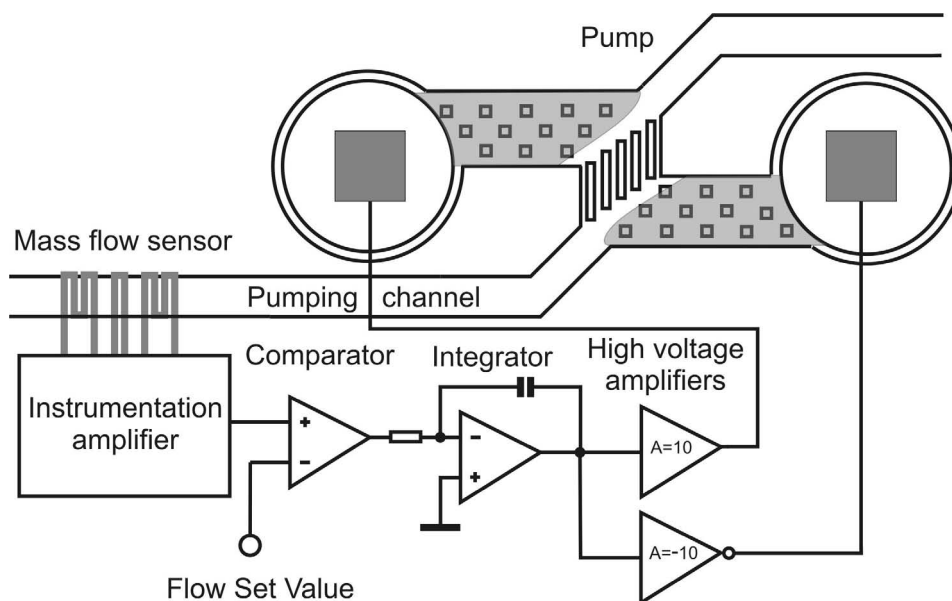


Abb. 8.1 Blockschaltbild einer programmierbaren Mikropumpe.

8.2 Massenflusssensor

Der Massenflusssensor für die monolithische Integration in einem ALM wurde entwickelt, mit dem Simulationstool CFDRC simuliert [15], hergestellt und getestet [69, 70]. Der Sensor selbst besteht aus drei mäanderförmigen Leiterbahnen aus Platin, platziert auf dem Kanalboden (Abb. 8.2 (a)). Der mittlere Widerstand wirkt als Heizer, während die beiden äußeren als Temperatursensoren genutzt werden. Die Zuleitungen bestehen aus Gold, um einen geringen Widerstand zu erhalten.

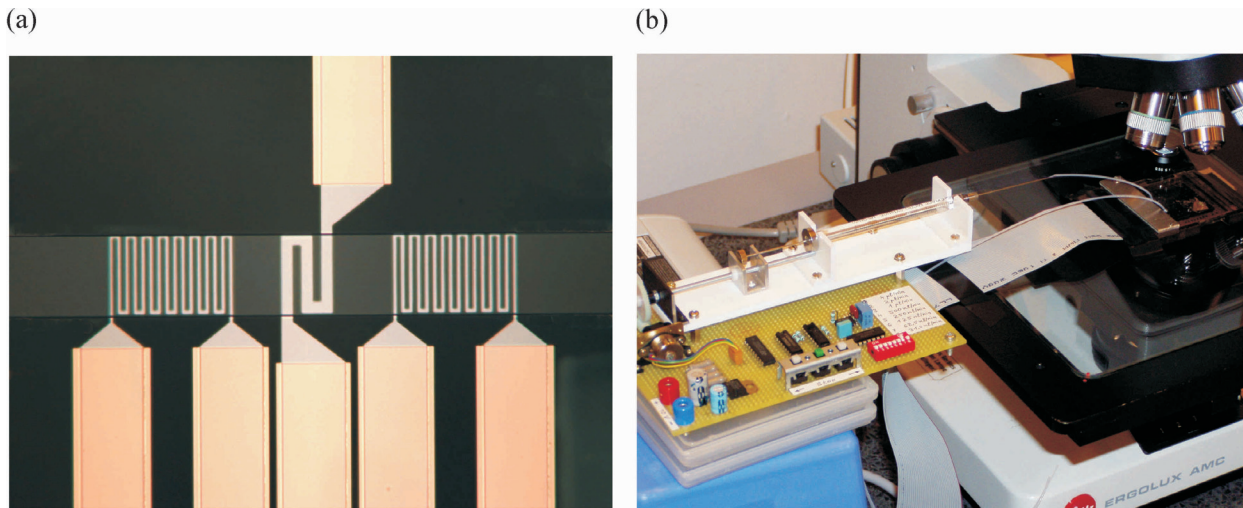


Abb. 8.2 (a) Massenflusssensor mit Pt-Sensorelementen und Au-Zuleitungen, integriert im pumpenden Kanal. (b) Kalibrierung des Massenflusssensors mit Hilfe einer Mikrospritzenpumpe.

Die Widerstandsdifferenz der Temperatursensoren, hervorgerufen durch die Temperaturänderung aufgrund eines Fluidstroms im Kanal, wird anhand eines Instrumentenverstärkers bestimmt. Der Massenflusssensor wurde mit Hilfe einer Mikrospritzenpumpe mit Wasser als Arbeitsfluid kalibriert (Abb. 8.2 (b)). Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 8.3 dargestellt. Bidirektionale Volumenströme von 10 nl/min bis 4 $\mu\text{l}/\text{min}$ konnten auf einem Glassubstrat detektiert werden. Das Ausgangssignal ist linear bis zu einer Flussrate von 2 $\mu\text{l}/\text{min}$. Für die minimale Pumprate von 10 nl/min beträgt die Ausgangsspannung etwa 100 mV. Die experimentellen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit der Simulation.

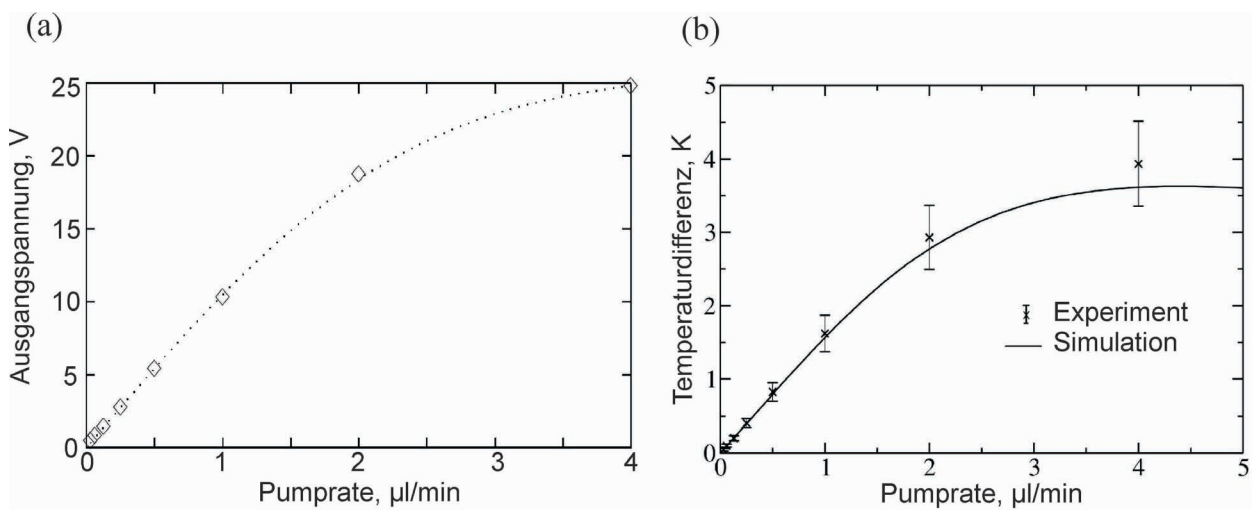


Abb. 8.3 (a) Ausgangsspannung des Instrumentenverstärkers ($A=5000$) in Abhängigkeit von der Pumprate. (b) Temperaturdifferenz zwischen den Sensorwiderständen als Funktion der Flussrate.

8.3 Steuerelektronik

Die elektronische Schaltung zur Steuerung einer programmierbaren Mikropumpe enthält folgende Module:

- Instrumentenverstärker zur Messung der Flussrate im Kanal.
- Komparator, der die aktuelle Flussrate mit dem vorgegebenen Wert vergleicht.
- Integrator, der die Ausgangsstufe steuert.
- Symmetrischer Hochspannungsverstärker zur Erzeugung der Pumpenspannung.

Der komplette Schaltungsplan ist im Anhang F dargestellt. Diese Schaltung ist in zwei separaten Geräten ausgeführt. Im Ersten befindet sich der Instrumentenverstärker mit einem einstellbaren Verstärkungsfaktor bis zu 5000. Der RC-Filter am Eingang reduziert die Grenzfrequenz bis zu 10 Hz. Die Rauschspannung am Ausgang beträgt dabei etwa 10 mV bei maximaler Verstärkung. Das bedeutet eine minimal messbare Pumprate von etwa 1 nl/min. Das Ausgangssignal ist linear proportional der Flussrate im Bereich von 10 nl/min bis 2 μ l/min und beträgt ca. 100 mV bei einer Flussrate von 10 nl/min mit Wasser als Arbeitsfluid.

Im zweiten Gerät befinden sich die restlichen Module zusammen mit einem Hochspannungsnetzteil. Der Komparator auf Basis eines nichtinvertierenden Schmitt-Triggers vergleicht die Ausgangsspannung des Massenflusssensors mit dem vorgegebenen Wert. Der Sollwert kann in 5 Schritten von 100 mV in beiden Richtungen eingestellt werden. Durch die Rückkopplung entstehen für die Eingangsspannung zwei Schwellen, die ein Umschalten der Ausgangsspannung bewirken. Nach dem Durchlaufen einer Schwelle muss erst die andere Schwelle durchlaufen werden, um ein erneutes Umschalten zu erreichen. Diese Hysterese von 20 mV am Eingang wurde eingefügt, um ein Mehrfachumschalten bei gestörten Eingangssignalen zu vermeiden.

Die Ausgangsspannung des Komparators, begrenzt durch zwei LEDs, dient als Eingangssignal für den Integrator. Außerdem zeigt eine Leuchtdiode, ob die aktuelle Flussrate größer oder kleiner des eingestellten Sollwertes ist. Der Integrator mit einer Integrationszeitkonstante von 1 s fungiert als I-Regler in dem rückgekoppelten System. Dessen direktes und invertierendes Ausgangssignal wird mit zwei gleichen Hochspannungsverstärkern um den Faktor 10 verstärkt. Die maximale Differenzspannung an den Pumpenelektroden erreicht 290 V, bleibt aber immer symmetrisch gegenüber Masse. Damit hat das Fluid in der Pumpe und im Kanal ein niedriges Potential, was die Elektrolyse an den Sensor- und Detektorelektroden verhindert. Beim Kurzschließen des Integrationskondensators mit einem dazu vorgesehenen Schalter geht die Ausgangsspannung des Integrators und auch beider Hochspannungsverstärker sofort auf Null. Dieser inaktive Zustand wird während dem Abgleich benötigt.

8.4 Testergebnisse

Die programmierbare Mikropumpe wurde in einer Messanordnung entsprechend Abb. 8.4 mit 1 mM Phosphatpufferlösung als Arbeitsfluid getestet [71]. Die Fluidgeschwindigkeit wurde anhand der Bewegung von Beads kontrolliert. Die Ausgangssignale des Instrumentenverstärkers (Pumprate) und des Integrators (Pumpenspannung) wurden mit einem zweikanaligen X-t-Schreiber aufgezeichnet. Nach dem Befüllen des Kanals und aller Reservoire soll zunächst der hydrodynamische Ausgleich erreicht werden, nachdem die Flussgeschwindigkeit im Kanal kleiner als $10 \mu\text{m/s}$ ist. Danach wird die Ausgangsspannung des Instrumentenverstärkers durch Feinjustierung auf Null gesetzt, Sollwert auf Null eingestellt und der Integrator in den aktiven Betrieb umgeschaltet. Nach der Aufzeichnung dieses Zustandes (Flussrate=0) wurde die Sollwertspannung des Komparators schrittweise in beiden Richtungen für die Zeit von ungefähr 1 Min. geändert. Ein Schritt von 100 mV entspricht dabei einer Pumpratenänderung von 10 nl/min.

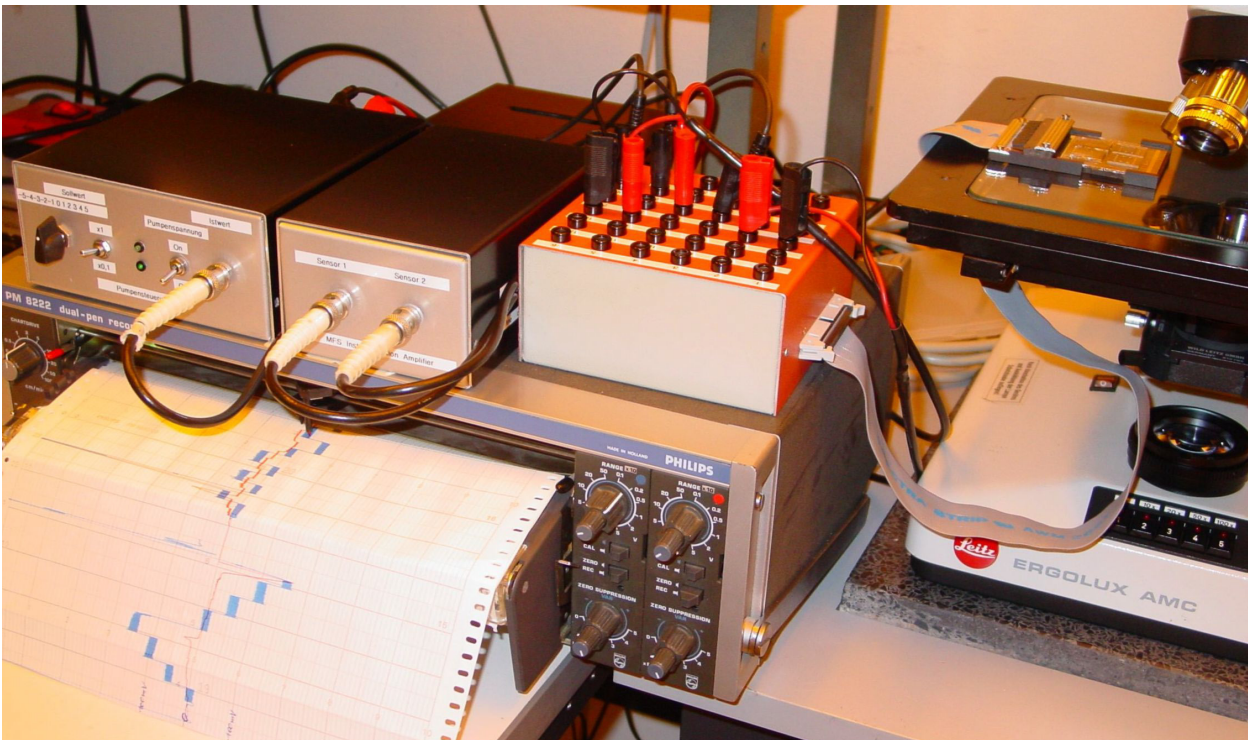


Abb. 8.4 Messanordnung zur Untersuchung programmierbarer Mikropumpen.

Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 8.5 dargestellt. Wie im Diagramm zu sehen ist, bleibt die Pumprate während eines Schrittes konstant, die Pumpenspannung aber steigt an, da beim Pumpen der hydrodynamische Gegendruck steigt und deswegen muss die Pumpenspannung erhöht werden, um diesen Gegendruck zu kompensieren. Das Ausgangssignal des Instrumentenverstärkers zeigt Schwankungen mit einer Amplitude von 20 mV bei einer Periodendauer von 1 s (Zeitkonstante des Integrators) aufgrund der Hysterese im Komparator. Der transiente Vorgang bei einer schrittweisen Änderung der Pumprate ist kürzer als 1 s. Laut

8. Programmierbare Mikropumpe

[72] liegt die transiente Zeit für die Entwicklung des elektroosmotischen Flusses in Mikrokanälen mit Abmessungen von etwa $10\ \mu\text{m}$ im Bereich von $1\ \text{ms}$. Die gesamte Testdauer einer Mikropumpe beträgt ca. 5-6 Min. und wird durch die Verdunstung der Arbeitsflüssigkeit aus den Reservoirs begrenzt.

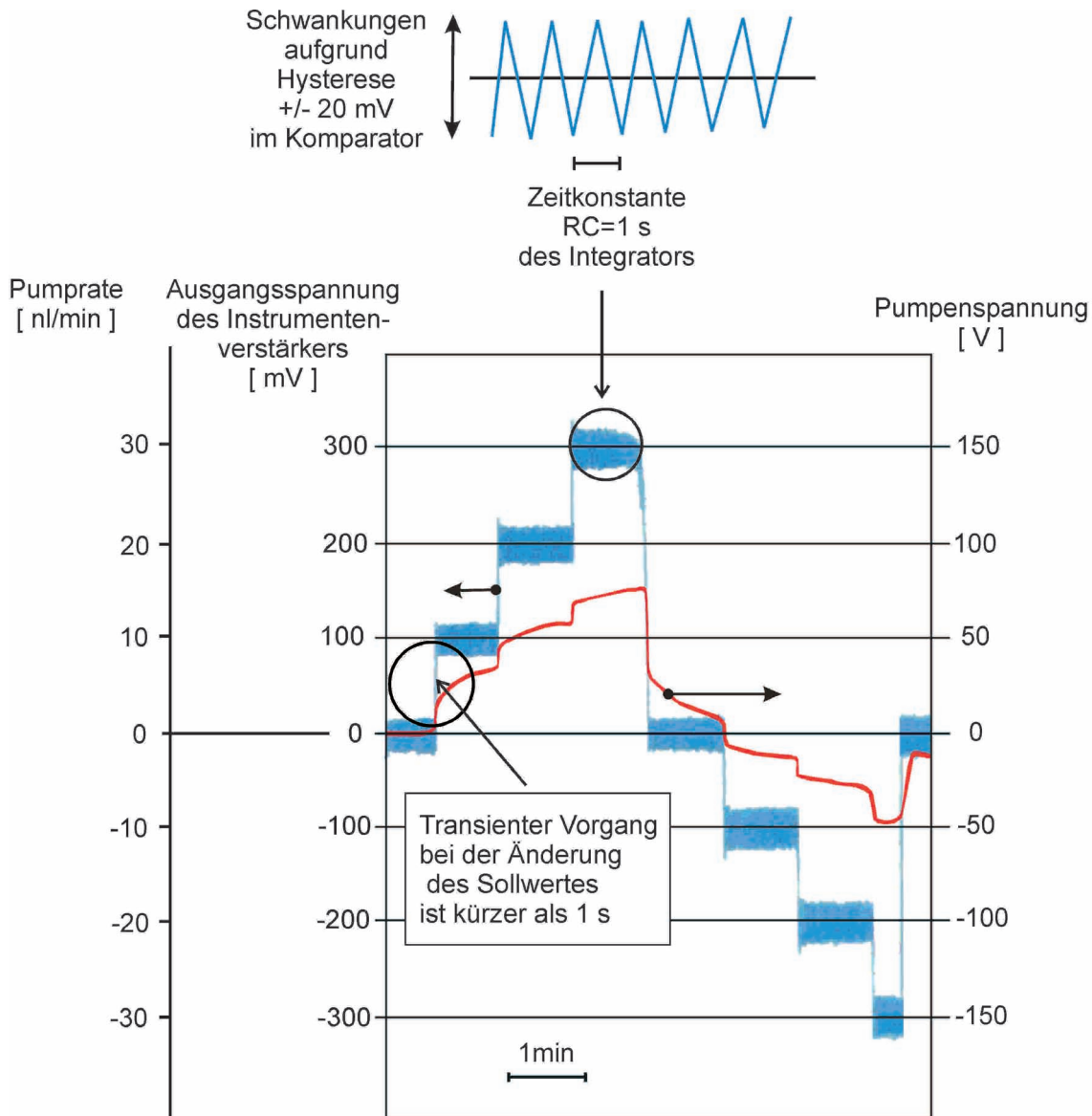


Abb. 8.5 Messtechnische Charakterisierung einer programmierbaren Mikropumpe. Die aktuelle Pumprate und entsprechende Pumpenspannung bei einer schrittweisen Änderung des Sollwertes.

Die programmierbare Mikropumpe lässt sich als ein aktives Ventil in einem Kanal einsetzen. Mit dem eingestellten Wert für die Pumprate von 0 entspricht dieser Betrieb dem geschlossenen Ventilzustand. Dieser Betriebsmodus zeigt das Diagramm in Abb. 8.6. Zwischen den Pumpphasen mit einer Pumprate von $10\ \text{nl/min}$ gibt es keinen Fluss im Kanal, als wäre dieser durch ein geschlossenes Ventil unterbrochen. Die Mikropumpe kompensiert während dieser

Phase einen möglichen hydrostatischen Gegendruck. Dieses Verhalten ist besonders deutlich zwischen den Pumpphasen mit einer Pumprate von -10 nl/min zu erkennen. Hierbei liegt an der Pumpe eine Spannung von ca. -20 V an, wodurch aber im Kanal kein Fluss hervorgerufen wird. Die so betriebene Mikropumpe als sperrendes Ventil hält einen Gegendruck, der dem maximalen Arbeitsdruck der Mikropumpe entspricht, aus.

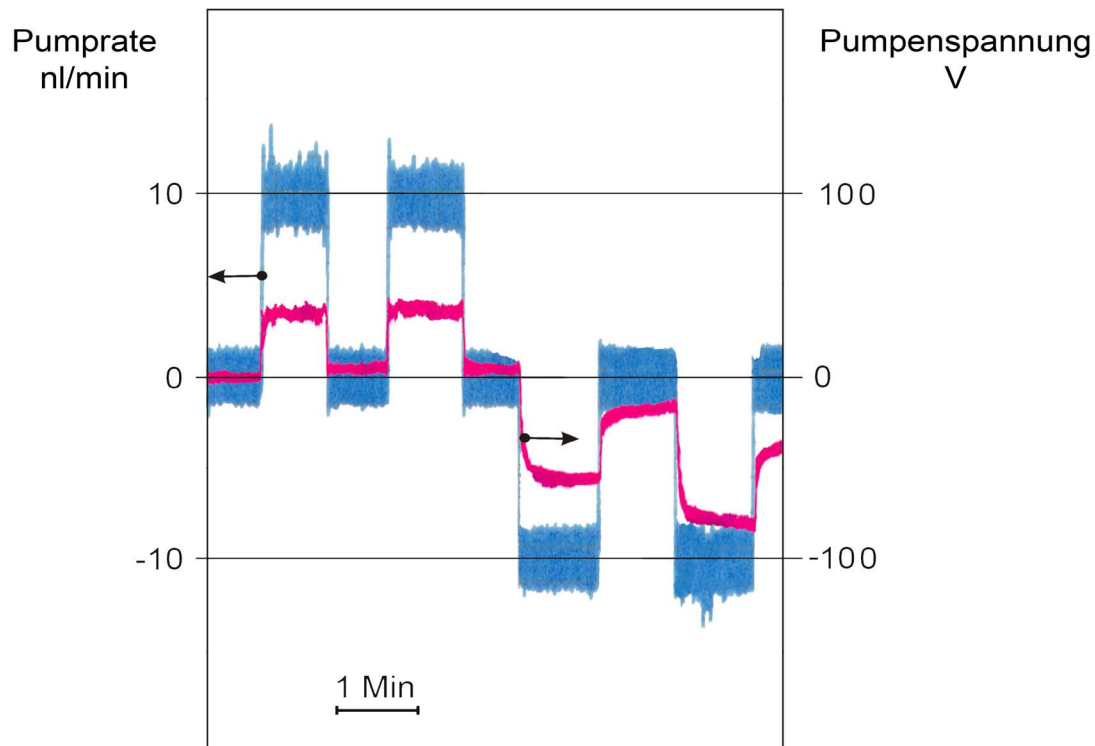


Abb. 8.6 Einsatz der programmierbaren Mikropumpe als aktives Ventil. Zwischen den Pumpphasen mit einer Pumprate von 10 nl/min gibt es keinen Fluss im Kanal, was einem geschlossenen Zustand des Ventils entspricht.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Mikropumpen gehören zu den wichtigsten Komponenten der Lab-on-Chip-Systeme. Der Fluidtransport und die Fluiddosierung sind die Grundfunktionen aller mikrofluidischen Technologieplattformen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung elektroosmotischer Mikropumpen für die Integration in einen ALM. Im Zuge der Entwicklung und Optimierung wurden ca. 130 Proben prozessiert und experimentell charakterisiert.

Mechanische Mikropumpen wurden aufgrund ihrer komplexen Funktions- und Herstellungsweise für den Einsatz in ALMs von Anfang an ausgeschlossen. Wie in Kapitel 3 beschrieben ist, beeinflussen Oberflächeneffekte das Fluidverhalten in Mikrokanälen. Bei der Reduzierung der Kanalabmessungen in den μm -Bereich dominiert der elektroosmotische Fluss zunehmend gegenüber dem druckgetriebenen Fluss, weil dabei der hydraulische Widerstand enorm ansteigt. Von den nichtmechanischen Mikropumpen mit elektrischer Ansteuerung sind elektroosmotische Pumpen von Bedeutung, da nach diesem Funktionsprinzip wässrige Lösungen mit sehr unterschiedlichen Leitfähigkeiten und pH-Werten gepumpt werden können. Der elektrokinetische Effekt der Elektroosmose ermöglicht einen gerichteten Fluidtransport ohne jegliche Steuerventile und bewegte Teile einfach durch die Ladungsverschiebung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Die AC elektrokinetische Mikropumpe, deren Konstruktion, Funktionsprinzip und Pumpeigenschaften in Kapitel 5 beschrieben sind, besteht aus auf dem Kanalboden angeordneten asymmetrischen Elektroden. Diese Mikropumpe ist einfach herzustellen, hat aber einen wesentlichen Nachteil: sie kann kaum einen Arbeitsdruck erzeugen und ist deswegen für den Einsatz in Labchips ungeeignet. Aus diesem Grunde konzentrierte sich die Entwicklung auf DC elektroosmotische Mikropumpen.

Wie in Kapitel 6 aufgezeigt wurde, werden die beiden wichtigsten Parameter der DC elektroosmotischen Mikropumpe, die maximale Pumprate und der maximale Arbeitsdruck, durch die Geometrie des Pumpenkanals bestimmt. Für einen hohen Arbeitsdruck muss der Pumpenkanal in einer Dimension eine minimal mögliche Abmessung aufweisen, aber noch deutlich größer als die Debye-Länge in der Doppelschicht an den Kanalwänden sein. Für wässrige Lösungen als Arbeitsfluid liegt das Optimum im Bereich $0,5\text{-}1\ \mu\text{m}$. Die andere Dimension bestimmt die Pumpenquerschnittsfläche und muss so dimensioniert werden, dass die benötigte Pumprate gewährleistet wird. Die Pumpenfläche kann durch die vertikale Anordnung mehrerer schmaler Pumpenmikrokanäle drastisch reduziert werden.

Kapitel 7 stellt die ausführliche Beschreibung der Entwicklung, Fertigung und Untersuchung DC elektroosmotischer Mikropumpen vor. Ein einfaches analytisches Modell zur Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit im feldfreien Lastkanal wurde entwickelt und erläutert.

Ein wesentliches Problem elektroosmotischer Mikropumpen ist die Wasserelektrolyse an den Metallelektroden. Die nachteilige Gasblasenbildung kann durch die Verwendung von gasdurchlässigen Deckeln aus Polydimethylsiloxan reduziert werden. Diese Lösung hat aber folgende Nachteile: die Arbeitsspannung wird auf einen schmalen Bereich von $4\text{-}5\ \text{V}$ begrenzt und die hydrophobe Oberfläche von PDMS verhindert die Selbstbefüllung der Kanäle.

Eine optimale Lösung des Gasblasenproblems bietet die Positionierung der Metallelektroden in offenen Hilfsreservoirien außerhalb des Hauptkanals. Der Ionenstromfluss von Elektroden in den Hilfsreservoirien zum Pumpenbereich erfolgt durch die Gelelektroden. Mikropumpen mit den Gelelektroden aus fotopolymerisiertem Polyacrylamid wurden gefertigt und untersucht. Die Pumprate ist bidirektional linear und beträgt etwa 10 nl/min in einem 1 cm langen Lastkanal bei einer angelegten Spannung von 40 V, was einem maximalen Arbeitsdruck von 65 Pa entspricht. Zur weiteren Steigerung der Pumpleistungen muss das Aspektverhältnis von den Pumpenmikrokanälen durch die Reduzierung des Rippenabstandes erhöht werden.

Zur Messung der Pumprate und damit zur Steuerung der Mikropumpe wurde ein monolithisch integrierter Massenflusssensor entworfen, realisiert und untersucht. Eine programmierbare Pumpe als Kombination der elektroosmotischen Mikropumpe, des Massenflusssensors und einer externen Steuerelektronik wurde erfolgreich getestet. Hierbei konnten Pumpraten bis zu ± 30 nl/min eingestellt werden. Die programmierbare Mikropumpe kann auch als aktives Ventil in Labchips eingesetzt werden.

Die entwickelte DC elektroosmotische Mikropumpe mit Gelelektroden erfüllt die meisten Anforderungen zur Integration in einen ALM. Allerdings hat sie einen Nachteil, der die Arbeit mit dem Chip erschwert. Beim entleerten Kanalsystem verdunstet das Fluid auch aus den Gelporen, was ein Schrumpfen des Gels verursacht. Dabei entstehen Spalte zwischen dem Gelkörper und den Kanalwänden. Nach einem erneuten Befüllen bleiben diese Spalte bestehen und führen somit zum Ausfall der Mikropumpe. Um dies zu vermeiden, muss die Verdunstung aus den Gelporen ausgeschlossen werden. Dazu muss der Chip z. B. in einer gesättigten Wasserdampf Atmosphäre aufbewahrt werden. Eine optimale Lösung wäre die Ersetzung des Polyacrylamidgels durch ein stabiles poröses Medium. Dieses Medium muss eine hydrophile Porenstruktur besitzen (zur Selbstbefüllung mit wässrigen Elektrolyten) und diesen strukturellen Aufbau auch nach der Fluidverdunstung beibehalten.

Anhang

A. Symbolverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Maßeinheit
A	Fläche, Kanalquerschnitt	m^2
C	Kapazität	$F=CV^{-1}=AsV^{-1}$
c	Konzentration	m^{-3}
d	Abstand, Durchmesser	m
E	elektrische Feldstärke	Vm^{-1}
F	Kraft	N
$F=9,6 \cdot 10^4$	Faraday-Konstante	$Cmol^{-1}$
h	Höhe, Kanalhöhe	m
I	elektrischer Strom	A
$k=1,38 \cdot 10^{-23}$	Boltzmann-Konstante	JK^{-1}
L	Länge	m
M	molare Konzentration	$mol \cdot l^{-1}$
m	Masse	kg
n	Anzahl	
$N_A=6,022 \cdot 10^{23}$	Avogadro-Konstante	mol^{-1}
P	Druck	$Pa=Nm^{-2}$
$q=1,6 \cdot 10^{-19}$	Elementarladung	$C=As$
Q	Flussrate, Pumprate	m^3s^{-1}
r, R	Radius	m
$R=kN_A=8,314$	universelle Gaskonstante	$JK^{-1}mol^{-1}$
R_{el}	elektrischer Widerstand	$\Omega=VA^{-1}$
R_{hydr}	hydraulischer Widerstand	$Pa \cdot s/m^3$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
w	Kanalbreite	m
W	Energie	$J=kgm^2s^{-2}=Nm=AVs$
γ	Oberflächenspannung	Nm^{-1}
δ	Abstand	m
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante	
$\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$	Permeabilitätskonstante	$Fm^{-1}=CV^{-1}m^{-1}$
ζ	Zetapotential	V
η	Viskosität	$Pa \cdot s$
θ	Kontaktwinkel	grad
λ_D	Debye-Länge	m
μ_{EO}	elektroosmotische Beweglichkeit	$m^2V^{-1}s^{-1}$

μ_{EP}	elektrophoretische Beweglichkeit	$m^2V^{-1}s^{-1}$
ρ	Dichte	kgm^{-3}
ρ_{el}	elektrische Ladungsdichte	Cm^{-3}
φ	Potential	V
ψ	Porosität	
σ	elektrische Leitfähigkeit	$AV^{-1}m^{-1}$
τ	Gewundenheit	

B. Abkürzungsverzeichnis

AC	Alternating current
ALM	Anwendungsspezifischer Lab-on-Mikrochip
APS	Ammoniumpersulfat
ASIC	Application Specific Integrated Circuit
a-Si:H	amorphes hydrogenisiertes Silizium
CCD	Charge Coupled Device
CD	Compact Disc
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
DC	Direct current
DI-Wasser	Deionized (vollentsalztes Wasser)
DNA	Deoxyribonucleic acid
EDL	Electrical Double Layer
EOF	Elektroosmotischer Fluss
LED	Light Emitting Diode
LIGA	Lithographie, Galvanoabformung und Abformung
LOC	Lab-on-a-chip
MEMS	Microelectromechanical systems
MFS	Massenflusssensor
μ TAS	Miniaturized Total Analysis System
OP	Operationsverstärker
PDMS	Polydimethylsiloxan
pH	Potential of hydrogen
PMMA	Polymethylmethacrylate (Plexiglas)
PTFE	Polytetrafluoroethylene (Teflon)
REM	Reflection Electron Microscope
SAW	Surface Acoustic Waves
TEMED	Tetramethylethyldiamine
UV	Ultraviolet

C. Physikalische Eigenschaften einiger Fluide.

Quelle: [13], [18], [19], [Fehler! Textmarke nicht definiert.].

Fluid	Temperatur T, °C	Dichte ρ , kg·m ⁻³	Oberflächen- spannung γ , N·m ⁻¹	Viskosität η , Pa·s	Leitfähigkeit σ , S·m ⁻¹	Rel. Dielektr. Konstante ϵ_r	Brech- index n
Wasser	0	999	$7,52 \cdot 10^{-2}$	$1,787 \cdot 10^{-3}$	$10^{-8} - 10^{-7} *$		
Wasser	20	998	$7,27 \cdot 10^{-2}$	$1,002 \cdot 10^{-3}$		78,5	1,33
Wasser	100		$5,89 \cdot 10^{-2}$	$0,282 \cdot 10^{-3}$			
Ethanol	0	806		$1,773 \cdot 10^{-3}$			
Ethanol	20	791	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$		25,3	1,36
Aceton	20	787	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$0,316 \cdot 10^{-3}$		20,7	1,36
Olivenöl	20	920		$8,4 \cdot 10^{-2}$			
Glycerin	20	1260		1,48			1,47
Quecksilber	20	13550	0,476	$1,554 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^2$		
Benzol	20	879	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-16}$	2,24	1,50
Hexan	20	659	$1,84 \cdot 10^{-2}$			1,89	1,38
Blut	37			$5 \cdot 10^{-3}$			
Luft	20	1,2		$1,8 \cdot 10^{-5}$		1,0	

* Destilliertes Wasser

D. Prozessprotokoll zur Fertigung AC elektrokinetischer Mikropumpen

Ausgangsmaterial ist ein oxidiertes Silizium- oder Glassubstrat (50 mm x 50 mm).

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
1.	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall und zusätzlicher mechanischer Reinigung im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
2	Tempern	T=180°C, t= mind. 2 St.	Substrat in den Ofen legen.	
Litho 1: Metallelektroden				
3	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer 1 in der Bandanlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
4	Rückspattern	t=45 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
5	Chrom sputtern	t=20 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten.	
6	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer 2 in der Bandanlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
7	Rückspattern	t=15 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
8	Gold sputtern	t= 60 s + 90 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten. Um eine Überhitzung zu vermeiden wird in zwei Durchläufen gesputtert.	
9	Kontrolle			
10	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
11	Lack aufbringen	$U_1=500$, $t_1=3$ s $U_2=4000$, $t_2=50$ s	Fotolack aufgießen. Vor dem Schleudern Substrat mit Stickstoff abblasen.	
12	Softbake	$T=100^\circ\text{C}$, $t=90$ s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
13	Belichten	$t=7$ s	Fotolack mit Goldmaske belichten.	
14	Entwickeln	$t=60$ s	Fotolack im Developer AZ 726 angegebene Zeit entwickeln. Das Substrat ins Wasserbad geben und mit DI-Wasser spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
15	Kontrolle			
16	O ₂ -Plasma-Behandlung	$T=30$ s $P=50$ W	Substrat für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
17	Hardbake	$T=115^\circ\text{C}$, $t=90$ s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
18	Gold ätzen	$t=170$ s	Goldbeschichtung in Goldätzlösung (Jod-Kaliumjodid-Lösung) für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
19	Chrom ätzen	$t=15$ s	Chrombeschichtung in Chromätzlösung für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
20	Lack entfernen	$T=60^\circ\text{C}$, $t_1=5$ Min.	Belacktes Substrat für angegebene Zeit in den Remover AZ-100 legen. Während dessen in regelmäßigen Abständen kurz Ultraschall einschalten. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
21	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
22	Kontrolle			
	SU-8-Mikrofluidiksystem			
23	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	
24	SU-8-10 aufbringen	U ₁ =300, t ₁ =15 s U ₂ =2000, t ₂ =50s.	SU-8 aufgießen. Vor dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
25	Softbake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
26	Belichten	t=12 s	Fotolack mit SU-8-Maske belichten.	
27	Postexposurebake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
28	Entwickeln	t=40 s	SU-8 im Entwickler mr-Dev 600 in angegebener Zeit entwickeln. Das Substrat ins Propanolbad geben und mit Propanol spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
29	Kontrolle			
30	Hardbake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
	Glasdeckel (ungebohrte Deckgläser 15mm x 15 mm)			
31	Reinigung der Glasdeckel	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Glasdeckel mit Ultraschall und zusätzlicher mechanischer Rückseitenreinigung im Acetonbad reinigen. Danach kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
32	Deckgläser tempern	T=180°C t= mind. 30 Min.	Deckgläser in der Halterung stehend im Ofen tempern.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
33	Substrat tempern	T=65°C t= mind. 10 Min.	Substrat auf Hotplate tempern.	
34	O ₂ -Plasma- Behandlung von Deckgläser 1&2	t=60 s P=150 W	Deckgläser für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
35	Deckgläser 1&2 positionieren		Deckglas auf dem Substrat po- sitionieren.	
36	O ₂ -Plasma- Behandlung von Deckgläser 3&4	t=60 s P=150 W	Deckgläser für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
37	Deckgläser 3&4 positionieren		Deckglas auf dem Substrat po- sitionieren.	
38	Einspannen im Schraubstock		Zwischen zwei Metallplatten durch Reinraumbücher geschützt fest in den Schraubstock einspannen.	
39	Tempern	T=100°C t=30 Min.	Substrat im Ofen tempern.	
40	Kontrolle			


E. Prozessprotokoll zur Fertigung der Mikropumpen mit PDMS-Deckel

Ausgangsmaterial ist ein oxidiertes Silizium- oder Glassubstrat (50 mm x 50 mm).

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
1.	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall und zusätzlicher mechanischer Reinigung im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
2	Tempern	T=180°C, t= mind. 2 St.	Substrat in den Ofen legen.	
Litho 1: Metallelektroden				
3	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer 1 in der Bandanlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
4	Rückspattern	t=15 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
5	Chrom sputtern	t=20 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten.	
6	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer 2 in der Bandanlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
7	Rückspattern	t=15 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
8	Gold sputtern	t= 60 s + 90 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten. Um eine Überhitzung zu vermeiden wird in zwei Durchläufen gesputtert.	
9	Kontrolle			
10	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
11	Lack aufbringen	$U_1=500$, $t_1=3$ s $U_2=4000$, $t_2=50$ s	Fotolack aufgießen. Vor dem Schleudern Substrat mit Stickstoff abblasen.	
12	Softbake	$T=100^\circ\text{C}$, $t=90$ s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
13	Belichten	$t=7$ s	Fotolack mit Goldmaske belichten.	
14	Entwickeln	$t=60$ s	Fotolack im Developer AZ 726 angegebene Zeit entwickeln. Das Substrat ins Wasserbad geben und mit DI-Wasser spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
15	Kontrolle			
16	O ₂ -Plasma-Behandlung	$T=30$ s $P=50$ W	Substrat für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
17	Hardbake	$T=115^\circ\text{C}$, $t=90$ s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
18	Gold ätzen	$t=170$ s	Goldbeschichtung in Goldätzlösung (Jod-Kaliumjodid-Lösung) für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
19	Chrom ätzen	$t=15$ s	Chrombeschichtung in Chromätzlösung für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
20	Lack entfernen	$T=60^\circ\text{C}$, $t_1=5$ Min.	Belacktes Substrat für angegebene Zeit in den Remover AZ-100 legen. Während dessen in regelmäßigen Abständen kurz Ultraschall einschalten. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
21	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
22	Kontrolle			
SU-8-Mikrofluidiksystem				
23	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	
24	SU-8-10 aufbringen	U ₁ =300, t ₁ =15 s U ₂ =2000, t ₂ =50s.	SU-8 aufgießen. Vor dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
25	Softbake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
26	Belichten	t=12 s	Fotolack mit SU-8-Maske belichten.	
27	Postexposurebake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
28	Entwickeln	t=40 s	SU-8 im Entwickler mr-Dev 600 mit angegebener Zeit entwickeln. Das Substrat ins Propanolbad geben und mit Propanol spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
29	Kontrolle			
30	Hardbake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
PDMS-Deckel				
31	4 PDMS-Deckel stanzen und schneiden		Mit Skalpell und Stanzvorrichtung Deckel schneiden und Löcher stanzen.	
32	4 PDMS-Deckel reinigen	Ethanol 3 Min.	Für gegebene Zeit im Ethanol mit Ultraschall reinigen. Dann mit DI Wasser abspülen und mit Stickstoff trocken blasen.	
33	Tempern	T=100°C, t=30 Min.	PDMS-Deckel in den Ofen legen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
34	O ₂ -Plasma-Behandlung	P=150 W t=60 s	Substrat für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
35	PDMS-Deckel positionieren		PDMS-Deckel auf dem Substrat positionieren.	
36	Substrat in Schraubstock einspannen		Mit fusselfreiem Tuch Substrat abdecken und in Schraubstock einspannen.	
37	Tempern	T=140°C, t=1 h	In den Ofen legen, danach in Flowbox abkühlen lassen.	
38	Kontrolle			

F. Prozessprotokoll zur Fertigung der Mikropumpen mit Gelelektroden

Ausgangsmaterial ist ein oxidiertes Silizium- oder Glassubstrat (50 mm x 50 mm).

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
1.	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall und zusätzlicher mechanischer Reinigung im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
2	Tempern	T=180°C, t= mind. 2 h	Substrat in den Ofen legen.	
Litho 1: Platin-Elektroden				
3	Lack aufbringen	U ₁ =500, t ₁ =3 s U ₂ =3000, t ₂ =50 s	Fotolack aufgießen. Vor dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
4	Softbake	T=120°C, t=90 s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
5	Belichten	t=1,5 s	Fotolack mit Platinmaske belichten.	
6	Delay	t=5 Min.	Warten	
7	Reversalbake	T=120°C, t=90 s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
8	Delay	t=5 Min.	Warten	
9	Belichten	t=20 s	Substrat ohne Maske belichten.	
10	Entwickeln	t=60 s	Fotolack im Developer AZ-726 angegebene Zeit entwickeln. Das Substrat ins Wasserbad geben und mit DI-Wasser spülen und dann trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
11	Kontrolle			
12	O ₂ -Plasma-Behandlung	P=50 W T=30 s	Substrat für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
13	Hardbake	T=130°C, t=90 s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
14	Evakuierung	T=45°C, t=mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer in der Sputteranlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
15	Rückspattern	t=45 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
16	Platin sputtern	t=2 Min. + 3 Min. P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten. Um eine Überhitzung zu vermeiden, wird in zwei Durchläufen gesputtert.	
17	Kontrolle			
18	Lack entfernen	T=60°C, t ₁ =24 St.	Belacktes Substrat für 24 St. in Remover AZ-100 legen. Während des Lift-Off in regelmäßigen Abständen kurz Ultraschall einschalten. Anschließend spülen und mit Stickstoff abblasen.	
19	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
20	Kontrolle			
	Litho 2: Gold-Elektroden			
21	Tempern	T=180°C, t= mind. 1 St.	Substrat in den Ofen legen.	
22	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer in der Sputteranlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
23	Rückspattern	t=15 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rückspatterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
24	Chrom sputtern	t=20 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten.	
25	Evakuierung	T=45°C, t= mind. 2 St. P=1.0 *10 ⁻⁷ mbar	Kammer in der Sputteranlage mit gegebenen Parametern evakuieren.	
26	Rücksputtern	t=15 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,055 mbar P=100 W	Den Rücksputterprozess starten. <i>(Das Substrat wird in der mit Argon gefüllten Kammer für das folgende Sputtern vorbereitet.)</i>	
27	Gold sputtern	t= 60 s + 90 s P _{Zünd} =0,055 mbar P=0,005 mbar P=50 W	Sputterprozess für angegebene Zeit starten. Um eine Überhitzung zu vermeiden wird in zwei Durchläufen gesputtert.	
28	Kontrolle			
29	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	
30	Lack aufbringen	U ₁ =500, t ₁ =3 s U ₂ =4000, t ₂ =50 s	Fotolack aufgießen. Nach dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
31	Softbake	T=100°C, t=90 s	Substrat auf der Hotplate tempern.	
32	Belichten	t=7 s	Fotolack mit Goldmaske belichten.	
33	Entwickeln	t=60 s	Fotolack im Developer AZ-726 angegebene Zeit entwickeln. Das Substrat ins Wasserbad geben und mit DI-Wasser spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
34	Kontrolle			
35	O ₂ -Plasma-Behandlung	P=50 W t=30 s	Substrat für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
36	Hardbake	T=115°C, t=90 s	Substrat auf der Hotplate tempern.	

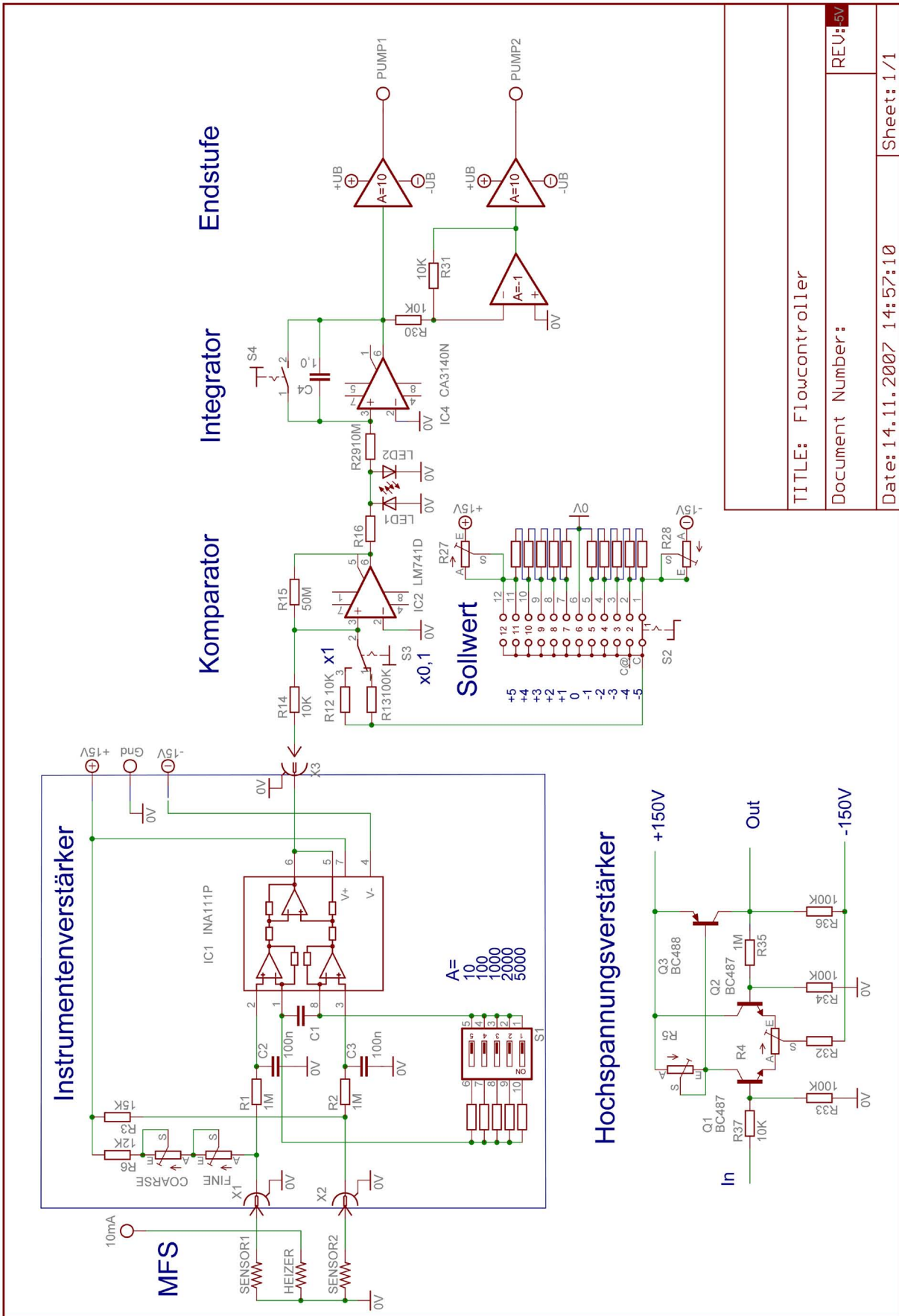
	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
37	Gold ätzen	t=170 s	Goldbeschichtung in Goldätzlösung (Jod-Kaliumjodid-Lösung) für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
38	Chrom ätzen	t=15 s	Chrombeschichtung in Chromätzlösung für angegebene Zeit ätzen. Das Substrat mit DI-Wasser spülen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
39	Lack entfernen	T=60°C, t ₁ =5 Min.	Belacktes Substrat für angegebene Zeit in den Remover AZ-100 legen. Während dessen in regelmäßigen Abständen kurz Ultraschall einschalten. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
40	Reinigung	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Substrat erst mit Ultraschall im Acetonbad reinigen. Dann kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
41	Kontrolle			
	Litho 3: SU-8-Isolation			
42	Tempern	T=180°C, t= mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	
43	SU-8-2 aufbringen	U ₁ =300, t ₁ =15 s U ₂ =3000, t ₂ =50s.	SU-8 aufgießen. Vor dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
44	Softbake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
45	Belichten	t=12 s	Fotolack mit Isolationmaske belichten.	
46	Postexposurebake	T=65°C, t=8 Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
47	Entwickeln	$t=40$ s	SU-8 im Entwickler mr-Dev 600 mit angegebener Zeit entwickeln. Das Substrat ins Propanolbad geben und mit Propanol spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
48	Kontrolle			
49	Hardbake	$T=65^{\circ}\text{C}$, $t=8$ Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
Litho 4: SU-8-Mikrofluidiksystem				
50	Tempern	$T=180^{\circ}\text{C}$, $t=$ mind. 30 Min.	Substrat in den Ofen legen.	
51	SU-8-10 aufbringen	$U_1=300$, $t_1=15$ s $U_2=2000$, $t_2=50$ s.	SU-8 aufgießen. Vor dem Schleudern mit Stickstoff abblasen.	
52	Softbake	$T=65^{\circ}\text{C}$, $t=8$ Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
53	Belichten	$t=12$ s	Fotolack mit SU-8-Maske belichten.	
54	Postexposurebake	$T=65^{\circ}\text{C}$, $t=8$ Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
55	Entwickeln	$t=30$ s	SU-8 im Entwickler mr-Dev 600 mit angegebener Zeit entwickeln. Das Substrat ins Propanolbad geben und mit Propanol spülen und trocken schleudern. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
56	Kontrolle			
57	Hardbake	$T=65^{\circ}\text{C}$, $t=8$ Min.	Substrat auf der Hotplate tempern.	
	Glasdeckel		<i>Für ALM I: 4 gebohrte Deckgläser</i> <i>Für ALM II: 4 gebohrte und strukturierte Deckgläser</i>	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
58	Reinigung der Glasdeckel	Aceton 3 Min. Ethanol 3 Min.	Glasdeckel mit Ultraschall und zusätzlicher mechanischer Rückseitenreinigung im Acetonbad reinigen. Danach kurz spülen und mit Ultraschall im Ethanolbad reinigen. Anschließend mit Stickstoff abblasen.	
59	Deckgläser tempern	T=180°C t= mind. 30 Min.	Deckgläser in der Halterung stehend im Ofen tempern.	
60	Substrat tempern	T=65°C t= 10 Min.	Substrat auf Hotplate tempern.	
61	O ₂ -Plasma-Behandlung von Deckgläser 1&2	t=60 s P=150 W	Deckgläser für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
62	Deckgläser 1&2 positionieren		Deckglas auf dem Substrat positionieren.	
63	O ₂ -Plasma-Behandlung von Deckgläser 3&4	t=60 s P=150 W	Deckgläser für angegebene Zeit und gegebene Leistung in den Swafer legen.	
64	Deckgläser 3&4 positionieren		Deckglas auf dem Substrat positionieren.	
65	Einspannen im Schraubstock		Zwischen zwei Metallplatten durch Reinraumtücher geschützt fest in den Schraubstock einspannen.	
66	Tempern	T=100°C t=30 Min.	Substrat im Ofen tempern.	
67	Kontrolle			
	Litho 5: Gelelektroden			
68	Acrylamid-monomerlösung vorbereiten		Acrylamid(29%)+bisacrylamid (1%)-Lösung: 2,5 ml DI Wasser: 2,5 ml 10 % Ammoniumpersulfat (APS) in DI Wasser: 100 µm 10 % 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (PAP) in Propanol: 50 µl	

	Prozessschritt	Parameter	Durchführung	Kommentar
69	Hilfsreservoir und Kanäle mit der Monomerlösung befüllen	1 µl/Reservoir	Mit 10 µl-Mikrospritze, Mikrospritze sofort mit Ethanol spülen	
70	Belichten	t=2 Min.	Monomerlösung mit Gelelektroden-Maske belichten.	
71	Monomerlösung absaugen		Mit Vakuumpumpe absaugen, unter Mikroskop kontrollieren	
72	Kanäle mit DI Wasser spülen	1 µl/Reservoir	3-mal Hauptkanal befüllen und absaugen	
73	Kontrolle			

G. Schaltungsplan der Steuerelektronik für programmierbaren Mikropumpen



H. Publikationsliste

1. H. Schäfer, S. Chemnitz, K. Seibel, V. Koizy, A. Fischer, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A New Technology for an Application Specific Lab-on-Microchip*” NAMIX, Nano-Micro-Interface Conference 2003, Berlin, Germany, 26-28 May, **2003**, published in H.J. Fecht, M. Werner (eds), “The Nano-Micro Interface” Wiley-VCM, Weinheim, **2004**, pp. 119-137.
2. K. Seibel, H. Schäfer, V. Koizy, D. Ehrhardt, M. Böhm “Transport Properties of AC Electrokinetic Micropumps on Labchips” presented at MNE 2003, Cambridge, UK, September 22-25, **2003**, unpublished.
3. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Lab-on-Chip with Integrated Amorphous Silicon Based Optical Detectors*” 3rd aSiNet Workshop on Thin Silicon, Bratislava, Slovakia, February 25-27, **2004**.
4. K. Seibel, B. Lange, L. Schöler, M. Walder, N. Friedrich, H. Schäfer, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, M. Böhm „*Integrated Micro Fluid Flow Sensor for Lab-on-Microchip Applications*” 10th GMM Workshop, VDI/VDE-IT, Cottbus, Germany, October 20-22, **2004**, pp. 279-284.
5. D. Ehrhardt, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, R. J. Püschl, B. Wenclawiak, M. Böhm „*Monolithische Integration von polymerbasierenden mikrofluidischen Strukturen auf applikationsspezifischen integrierten Schaltungen*” 10th GMM Workshop, VDI-VDE-IT, Cottbus, Germany, October 20-22, **2004**, pp. 239-243.
6. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, H. Ihmels, M. Schmittel, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Micro Cytometer with Monolithically Integrated Optical Detectors Based on Amorphous Silicon*” 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences 2004, Malmö, Sweden, September 26-30, **2004**, pp. 443-445.
7. L. Schöler, B. Lange, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, N. Friedrich, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, M. Böhm „*Monolithically Integrated Micro Flow Sensor For Lab-on-Chip Applications*” presented at Micro- and Nano-Engineering 2004, Rotterdam, Netherlands, September 19-22, **2004**, Microelectronic Engineering 78-79, pp. 164-170.
8. H. Schäfer, K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, B. Lange, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Novel Technology to Create Monolithic Instruments for Micro Total Analysis Systems*” submitted to SPIE International Symposium MOEMS-MEMS 2005, Micro & Nanofabrication, San José, USA, January 22-27, **2005**, accepted & withdrawn.
9. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Monolithic Integrated Optical Detection for Microfluidic Systems Using Thin-Film Photodiodes Based on Amorphous Silicon*” 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Miami, USA, January 30 - February 4, **2005**, pp. 758-761.
10. K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, H. Schäfer, A. Schäfer, T. Pletzer, R. Püschl, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Novel Technology to Create Monolithic*

- Instruments for Micro Total Analysis Systems*” presented at Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, March 28 -April 1, **2005**, MRS Vol. 869, pp. 119-124.
11. K. Seibel and M. Böhm “*Electroosmotic Micropumps for Lab-on-Microchip*” presented at Mini-Symposium “Lab-on-Microchip”, DFG-Forschergruppe FOR 516, Siegen, November 17-18, **2005**, unpublished.
 12. H. Schäfer, K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, M. Böhm “*Monolithic integrated a-Si:H based pin-diodes with orthogonally liquid light guidance structures for Lab-on-Microchip Applications*” presented at Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9 – 13, **2007**, Vol. 989-A10-04.
 13. K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer, M. Walder, M. Böhm „*A Planar Electroosmotic Micropump for Lab-on-Microchip Applications*” presented at Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9 – 13, **2007**, Vol. 1004-P03-19.
 14. L. Schöler, M. Walder, L. Storsberg, K. Seibel, H. Schäfer, M. Böhm “*Characterisation of lab-on-chip electrophoresis systems with integrated amorphous silicon based optical detectors*” presented at Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9 – 13, **2007**, Vol. 1004-P03-20.
 15. L. Storsberg, L. Schöler, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, R. J. Püschl, B. Wenclawiak, M. Böhm “*Influence of Different Capillary Geometries on the Plug Distortion in Hybrid Micro Channels*” presented at Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, USA, April 9 – 13, **2007**, Vol. 1004-P03-21.
 16. H. Schäfer, L. Schöler, K. Seibel, M. Böhm “*A monolithically integrated CMOS labchip using sensor devices*” presented at the 11th ICFSI Conference, Manaus - Amazonas, Brazil, August 19 - 24, **2007**, to be published as a special issue of Applied Surface Science by 2008.
 17. K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer, M. Böhm “*A programmable planar electroosmotic micropump for lab-on-a-chip applications*”, J. Micromech. Microeng. **18**, 2008, 025008 (7pp).

I. Betreute Studien- und Diplomarbeiten

1. Alexander Fischer, „*Entwicklung eines Verfahrens zur CMOS-kompatiblen Strukturierung von Goldelektroden*“, Studienarbeit, 2004.
2. Lars Schöler, „*Ein mikrofluidischer Massenflusssensor in Hybridtechnologie: Entwurf und Charakterisierung eines CMOS-Messverstärkers*“, Diplomarbeit, 2004.
3. André Schäfer, „*Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Mikrochip: Entwicklung und Charakterisierung elektrokinetischer Mikropumpen*“, Diplomarbeit, 2005.
4. Aliasgar Calcuttawala, „*Fabrication and testing of electroosmotic micropumps with gel electrodes*“, Studienarbeit, 2006.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Manz, N. Graber and H. Widmer, *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*, Sensors and Actuators, **B1**, 1990, pp. 244-248.
- 2 P. Aurooux, D. Iossifidis, D. Reyes and A. Manz, *Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications*, Anal. Chem., **74**, 2002, pp. 2637-2652.
- 3 T. Vilknær, D. Janásek and A. Manz, *Micro Total Analysis Systems. Recent Developments*, Anal. Chem., **76**, 2004, pp. 3373-3386.
- 4 S. Chemnitz, H. Schäfer, S. Schumacher, V. Kozij, A. Fischer, A. Meixner, D. Ehrhardt, M. Böhm, *Monolithical integration of polymer based microfluidic structures on application specific integrated circuits*, Proc. of SPIE, Vol. 5116, 2003, pp.782-789.
- 5 H. Schäfer, S. Chemnitz, K. Seibel, V. Kozij, A. Fischer, D. Ehrhardt, M. Böhm, *A new technology for an Application specific Lab-on-Microchip*, in: H. Fecht, M. Werner, *The Nano-Micro Interface*, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- 6 S. Haerberle and R. Zengerle, *Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications*, Lab Chip, **7**, 2007, pp. 1094-1110.
- 7 D. Duffy, J. MacDonald, O. Schueller and G. Whitesides, *Rapid prototyping of microfluidic systems in polydimethylsiloxane*, Anal. Chem., **70**, 1998, pp. 4974-4984.
- 8 www.gyros.com
- 9 J. Steigert, M. Grumann, T. Brenner, L. Riegger, J. Harter, R. Zengerle and J. Ducrée, *Fully integrated whole blood testing by real-time absorption measurement on a centrifugal platform*, Lab Chip, **6**, 2006, pp. 1040-1044.
- 10 M. Pollack, A. Shenderov and R. Fair, *Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics*, Lab Chip, **2**, 2002, pp. 96-101.
- 11 V. Srinivasan, V. Pamula and R. Fair, *An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids*, Lab Chip, **4**, 2004, pp. 310-315.
- 12 www.advalytix.de
- 13 H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH, Berlin, 2003.
- 14 J. H. Spurk, *Strömungslehre*, 4. Auflage, Springer, Berlin, 1996.
- 15 B. Lange, *Konzeption und Simulation eines mikrofluidischen Massenflusssensors*, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2004.
- 16 O. Geschke, H. Klank, P. Tellemann, *Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices*, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- 17 D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 22. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- 18 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 1997.

-
- 19 H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 1994.
- 20 T. Erdey-Grúz, *Kinetik der Elektrodenprozesse*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
- 21 J. Bockris, *Modern Electrochemistry*, 6. Aufgabe, Plenum Press, New York, 1977.
- 22 H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Germany, 2002.
- 23 O. Söderman and B. Jönsson, *Electro-osmosis: velocity profiles in different geometries with both temporal and spatial resolution*, J. Chem. Phys., **105**, 1996, 10300-10311.
- 24 P. Jandik, G. Bonn, *Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions*, VCH Publishers, New York, 1993.
- 25 R. Westermeier, *Electrophoresis in Practice*, WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- 26 D. Laser and J. Santiago, *A review of micropumps*, J. Micromech. Microeng., **14**, 2004, R35-R64.
- 27 E. Stemme, G. Stemme, *A valveless diffuser/nozzle-based fluid pump*, Sensors and Actuators, **A 39**, 1993, pp. 159-167.
- 28 A. Ajdari, *Pumping liquids using asymmetric electrode arrays*, PHYSICAL REVIEW E, Vol. **61**, Nr. **1**, 2000, pp. R45-R48.
- 29 A. Ajdari, *Electrokinetic "ratchet" pumps for microfluidics*, Appl. Phys., **A 75**, 2002, pp. 271-274.
- 30 A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green and A. Castellanos, *AC electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures*, J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 1998, pp. 2338-2353.
- 31 A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green and A. Castellanos, *AC Electric-Field-Induced Fluid Flow in Microelectrodes*, Journal of Colloid and Interface Science, **217**, 1999, pp. 420-422.
- 32 N. G. Green, A. Ramos, A. Gonzalez, H. Morgan, and A. Castellanos, *Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. I. Experimental measurements*, PHYSICAL REVIEW E, Vol. **61**, Nr. **4**, 2000, pp. 4011-4018.
- 33 A. Ramos, A. Gonzalez, A. Castellanos, N. G. Green, and H. Morgan, *Pumping of liquids with ac voltages applied to asymmetric pairs of microelectrodes*, PHYSICAL REVIEW E, Vol. **67**, 2003, pp. 056302-1-056302-11.
- 34 A. B. D. Brown, C. G. Smith, and A. R. Rennie, *Pumping of water with ac electric fields applied to asymmetric pairs of microelectrodes*, PHYSICAL REVIEW E, Vol. **63**, 2000, pp. 016305-1-016305-8.
- 35 V. Studer, A. Pépin, Y. Chen, A. Ajdari, *Fabrication of microfluidic devices for AC electrokinetic fluid pumping*, Microelectronic Engineering **61-62**, 2002, pp. 915-920.
- 36 K. Seibel, H. Schäfer, V. Kozij, D. Ehrhardt, M. Böhm, *Transport Properties of AC Electrokinetic Micropumps on Labchips*, presented at the 29th International Conference on Micro and Nano Engineering, September 22-25, Cambridge, UK, 2003.

-
- 37 V. Studer, A. Pépin, Y. Chen and A. Ajdari, *An integrated AC electrokinetic pump in a microfluidic loop for fast and tunable flow control*, *Analyst*, **129**, 2004, pp. 944-949.
- 38 S. Debesset, C. J. Hayden, C. Dalton, J. C. T. Eijkel and A. Manz, *An AC electroosmotic micropump for circular chromatographic applications*, *Lab Chip*, **4**, 2004, pp.396-400.
- 39 P. H. Paul, D. W. Arnold, D. J. Rakestraw, *Electrokinetic generation of high pressures using porous microstructures*, μ -TAS 98, Banff, Canada, 1998.
- 40 S. Zeng, C.-H. Chen, J. Mikkelsen, J. Santiago, *Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps*, *Sensors and Actuators*, **B 79**, 2001, pp. 107-114.
- 41 S. Yao, D. Huber, J. Mikkelsen, and J. Santiago, *A large flowrate electroosmotic pump with micron pores*, *Proceedings of IMECE 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, November 11-16, 2001, New York, NY, USA.
- 42 A. Brask, J. Kutter and H. Bruus, *Long-term stable electroosmotic pump with ion exchange membranes*, *Lab Chip*, **5**, 2005, pp. 730-738.
- 43 J. Tripp, F. Svec, J. Fréchet, S. Zeng, J. Mikkelsen, J. Santiago, *High-pressure electroosmotic pumps based on porous polymer monoliths*, *Sensor and Actuators*, **B 99**, 2004, pp. 66-73.
- 44 S. Zeng, C.-H. Chen, J. Santiago, J.-R. Chen, R. Zare, J. Tripp, F. Svec, J. Fréchet, *Electroosmotic flow pumps with polymer frits*, *Sensor and Actuators*, **B 82**, 2002, pp. 209-212.
- 45 C.-H. Chen and J. Santiago, *A planar Electroosmotic Micropump*, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. **11**, Nr. **6**, 2002, pp.672-683.
- 46 D. Laser, A. Myers, S. Yao, K. Bell, K. Goodson, J. Santiago, and T. Kenny, *Silicon Electroosmotic micropumps for integrated circuit thermal management*, *The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems*, Boston, June 8-12, 2003.
- 47 <http://de.wikipedia.org/wiki/Electrolyse>
- 48 T. McKnight, C. Culbertson, S. Jacobson, and J. M. Ramsey, *Electroosmotically Induced Hydraulic Pumping with Integrated Electrodes on Microfluidic Devices*, *Anal. Chem.*, **73**, 2001, pp. 4045-4049.
- 49 I. Gitlin, A. Stroock, A. Ajdari, and G. Whitesides, *Pumping based on tranverse elektrokinetic effects*, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol. **83**, Nr. **7**, 2003, pp. 1486-1488.
- 50 O. Guenat, *Micro Total Analysis System for Coulometric and Volumetric Nanotitrations*, *Dissertation*, University of Neuchâtel, 2004.
- 51 I. Lazar and B. Karger, *Multiple Open-Channel Electroosmotic Pumping System for Microfluidic Sample Handling*, *Anal. Chem.*, **74**, 2002, pp. 6259-6268.
- 52 Y. Takamura, H. Onoda, H. Inokuchi, S. Adachi, A. Oki, and Y. Horiike, *Low-voltage electroosmosis pump and its application to on-chip linear stepping pneumatic pressure*

-
- source, Proc. μ TAS Conference, Kluwer Academic Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 2001, pp. 230-232.
- 53 Y. Takamura, H. Onoda, H. Inokuchi, S. Adachi, A. Oki, Y. Horiike, *Low-voltage electroosmosis pump for stand-alone microfluidic devices*, *Electrophoresis*, **24**, 2003, pp. 185-192.
- 54 S. Mutlu, F. Svec, C. Mastrangelo, J. Fréchet, and Y. Gianchandani, *Enhanced electroosmotic pumping with liquid bridge and field effect flow rectification*, Proc. IEEE MEMS 2004 Conference, Maastricht, The Netherlands, Jan. 25-29, 2004, pp. 850-853.
- 55 C. Culbertson, R. Ramsey, J. M. Ramsey, *Electroosmotically induced hydraulic pumping on microchips: differential ion transport*, *Anal. Chem.*, **72**, 2000, pp. 2285-2291.
- 56 E. Conradie and D. Moore, *SU-8 thick photoresist processing as a functional material for MEMS applications*, *J. Micromech. Microeng.*, **12**, 2002, pp. 368-374.
- 57 T. Sikanen, S. Tuomikoski, R. Ketola, R. Kostiainen, S. Franssila and T. Kotiaho, *Charakterisation of SU-8 for elektrokinetic microfluidic applications*, *Lab Chip*, **5**, 2005, pp. 888-896.
- 58 L. Storsberg, *Simulation und Charakterisierung einer elektrophoretischen Separationsstrecke mit Hilfe der Simulationssoftware CFDRC*, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2006.
- 59 L. Storsberg, L. Schöler, M. Walder, R. Püschl, B. Wenclawiak, M. Böhm, *Simulation and experimental characterization of plug distortion in hybrid microchannels*, *Microfluidics and Nanofluidics*, DOI 10.1007/s10404-007-0171-6, 2007.
- 60 T. Mundry, *Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln-Analytische Studien eines Produktionsprozesses*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 1999.
- 61 S. Sea, G. Whitesides, *Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies*, *Electrophoresis*, **24**, 2003, pp. 3563-3576.
- 62 D. Duffy, O. Schueler, S. Brittain and G. Whitesides, *Rapid prototyping of microfluidic switches in poly(dimethylsiloxane) and their actuation by electroosmotic flow*, *J. Micromech. Microeng.*, **9**, 1999, pp. 211-217.
- 63 A. Schäfer, *Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Mikrochip: Entwicklung und Charakterisierung elektrokinetischer Mikropumpen*, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2005.
- 64 H. Makamba, J. H. Kim, K. Lim, N. Park and J. Hahn, *Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels*, *Electrophoresis*, **24**, 2003, 3607-3619.
- 65 Sicherheitsdatenblatt zum Produkt Acrylamide Electrophoresis grade Ver. 1.10 gemäß 91/155/EWG.
- 66 R. Westermeier, *Electrophoresis in Practice*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- 67 A. Calcuttawala, *Fabrication and testing of electroosmotic micropumps with gel electrodes*, Studienarbeit, Universität Siegen, 2006.

-
- 68 A. Rathore, E. Wen, and C. Horváth, *Electroosmotic mobility and conductivity in columns for capillary electrochromatography*, *Anal. Chem.*, **71**, 1999, pp. 2633-2641.
- 69 L. Schöler, B. Lange, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, N. Friedrich, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, M. Böhm, *Monolithically integrated micro flow sensor for lab-on-chip applications*, *Microelectronic Engineering*, **78-79**, 2005, pp. 164-170.
- 70 L. Schöler, *Ein mikrofluidischer Massenflusssensor in Hybridtechnologie: Entwurf und Charakterisierung eines CMOS-Messverstärkers*, Diplomarbeit, Universität Siegen, 2004.
- 71 K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer and M. Böhm, *A programmable planar electroosmotic micropump for lab-on-a-chip applications*, *J. Micromech. Microeng.*, **18**, 2008, 025008.
- 72 M. Campisi, D. Accuto, and P. Dario, *AC Electroosmosis in rectangular microchannels*, *The journal of chemical physics*, **123**, 2005, pp. 204724.

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Böhm, der mich in seine Forschungsgruppe aufgenommen hat und damit die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Seine Ideen und Anregungen sowie seine konstruktive und motivierende Kritik waren mir bei der Bearbeitung eine wertvolle Hilfe.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dietmar Ehrhardt danke ich für seine freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Koreferates sowie für sein Interesse an dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rainer Brück für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Für zahlreiche Diskussionen und fachlichen Austausch, eine angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter am Institut für Mikrosystemtechnik: Steffen Chemnitz, Nils Friedrich, Gangolf Hermann, Horst Otto, Dierk Schäfer-Stephani, Lars Schöler, Marcus Walder und Andrea Winkel-Arndt.

Mein besonderer Dank gilt Lars Schöler und Dierk Schäfer-Stephani für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskriptes und die wertvollen Ratschläge.

Herrn Alexander Fischer, Lars Schöler, André Schäfer und Aliasgar Calcuttawala danke ich für ihre Mitarbeit während der Anfertigung ihrer Studien- und Diplomarbeiten.

Schließlich möchte ich bei allen Kollegen der C_μ-Forschungsgruppe der Universität Siegen für die gute Zusammenarbeit bedanken.