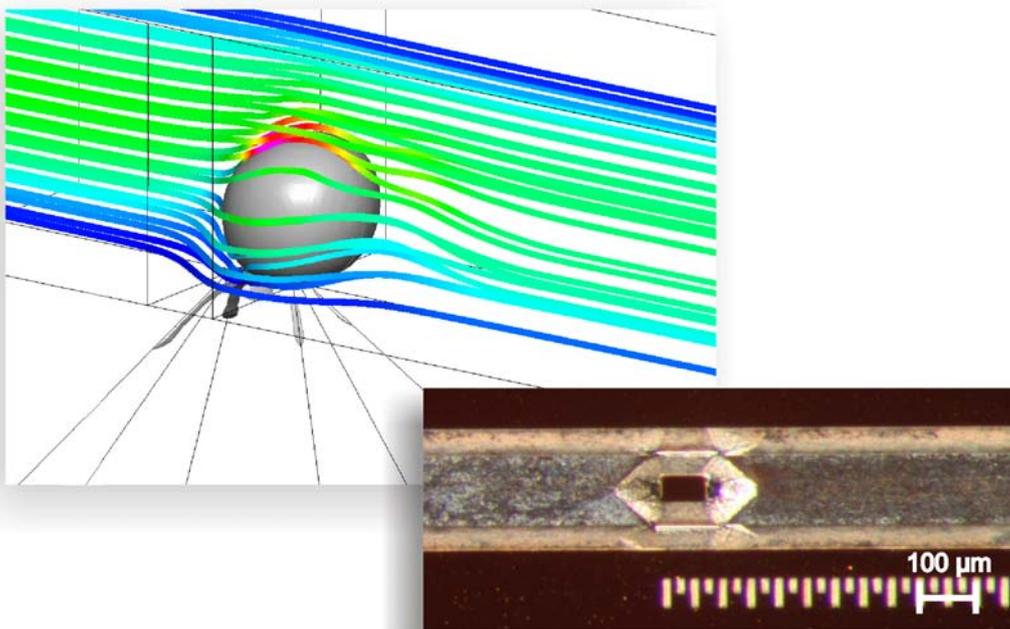




Diplomarbeit

# Entwicklung einer KOH-geätzten Düse in einem fluidischen Chip zur Erzeugung von Mikroblasen



Stefan Bammesberger



Eingereichte Diplomarbeit gemäß den Bestimmungen der Prüfungsordnung der Universität Karlsruhe (TH) für den Diplomstudiengang Wirtschaftsingenieurwesen vom 01. Oktober 2001

Lehrstuhl für Konstruktion von Mikrosystemen  
Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK)  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Freiburg im Breisgau

<b>Autor</b>	Stefan Bammesberger Matrikel-Nr.: 1238000
<b>Bearbeitungszeit</b>	01. August 2009 bis 30. Januar 2010
<b>Gutachter</b>	Priv.-Doz. Dr. Andreas E. Guber, Institut für Mikrostrukturtechnik, KIT Campus Nord Karlsruhe Prof. Dr.rer.nat. Dres.rer.pol. h.c. Wolfgang Eichhorn, Institut für Wirtschaftstheorie und Operations Research, KIT Campus Süd Karlsruhe
<b>Betreuer</b>	Dipl.-Ing. Philipp Lang, Lehrstuhl für Konstruktion von Mikrosystemen, IMTEK, Universität Freiburg Prof. Dr.-Ing. Peter Woias, Lehrstuhl für Konstruktion von Mikrosystemen, IMTEK, Universität Freiburg
<b>Titelseite</b>	Simulation der Bildung einer Blase an einer Düsenöffnung mit der farbigen Darstellung der Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Das kleine Bild zeigt ein Foto einer Mesaebene im Reaktionskanal.

**Erklärung**

nach §17(6) der Diplomprüfungsordnung:

Ich versichere hiermit wahrheitsgemäß, die Arbeit selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderung entnommen wurde.

Freiburg, den 16. Februar 2010

Stefan Bammesberger

# Zusammenfassung

## Stichworte:

**Mikrodüse, Gasdüse, Fluidik, monodisperse Mikroblasen, direkte Fluorierung, Mikroreaktor, Verfahrenstechnik, KOH-Ätztechnik, Siliziumtechnologie**

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung einer neuartigen Gasdüse für einen Mikroreaktor zur direkten Fluorierung von Aromaten vorgestellt. Dazu werden, mittels der in einem fluidischen Silizium-Chip integrierten Gasdüse, Fluorgasblasen mit flüssigem Toluol in Kontakt gebracht. Die Gasdüsen wurden in KOH-Ätztechnik mit den daraus resultierenden V-förmigen Ätzgruben gefertigt, um sie mit einer Schutzschicht bedecken zu können. Durch Simulationen und experimentelle Tests der gefertigten Silizium-Chips wurde erfolgreich eine Machbarkeitsanalyse durchgeführt, welche die Abscheidung monodisperser Blasen über den gesamten untersuchten Parameterraum bestätigt.

Die Gasdüsen wurden zwischen einem Volumenfluss der kontinuierlichen Phase von  $25 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{kont} \leq 100 \text{ ml/h}$  und einem Volumenfluss der dispersen Phase zwischen  $5,2 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{disp} \leq 64,8 \text{ ml/h}$  charakterisiert. Die gemessene Ablösefrequenzen lagen zwischen 1500 Hz und 6000 Hz, die Blasendurchmesser zwischen  $120 \mu\text{m}$  und  $280 \mu\text{m}$ . Es wurde eine maximale spezifische Oberfläche der Blasen von  $43 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  erreicht.

Als entscheidende Blasenabrissmechanismen wurden der Kapillareffekt, welcher die kontinuierliche Phase in die Düse hinein zieht und dort die Bildung des Blasenhalbes unterstützt, und die Scherkraft des Flusses der kontinuierlichen Phase identifiziert. Der Kapillareffekt führt zu verschiedenen Ablösefrequenzen bei unterschiedlichen geometrischen Variationen der Düsen. Besonders hohe Ablösefrequenzen und kleine Blasendurchmesser zeigten rechteckige Düsen mit der Öffnungsfläche  $20 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ , bei denen die lange Seite parallel zum Fluss der kontinuierlichen Phase ausgerichtet ist. Generell zeigten Düsen mit rechteckiger beziehungsweise quadratischer Düsenöffnung höhere Ablösefrequenzen als Schlitzdüsen mit der Öffnungsfläche  $20 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ . Die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Düsenvarianten erlauben eine Variation der Eigenschaften der Blase wie Durchmesser und spezifische Oberfläche bei konstant gehaltenen Volumenflüssen.

Durch die Regulierung der Scherkraft über den angelegten Volumenflüsse der kontinuierlichen Phase lassen sich ebenfalls die Blaseigenschaften beeinflussen. Die Messergebnisse lassen dabei eine lineare Skalierbarkeit der Ablösefrequenz und Blasengröße vermuten.

Die reproduzierbaren Ergebnisse dieser Diplomarbeit ermöglichen die Integration der Gasdüsen in den Mikroreaktor zur Direktfluorierung. Die Ergebnisse wurden für die ICNMM10 2010 eingereicht.



# Abstract

**Keywords:** microfabricated gas nozzle, fluidics, monodisperse bubbles, direct fluorination, microreactor, process engineering, KOH-etching, silicon processing

This diploma thesis describes the development of a novel gas nozzle, integrated in a microreactor for direct fluorination of liquid aromatics. This specific direct fluorination is a chemical reaction of fluorine gas with liquid toluol. The microbubbles are formed through a nozzle in the sidewall of a silicon microchannel. The development of this nozzle is the topic of this thesis. The nozzles were fabricated by KOH-etching to achieve better coating with an inert passivation layer against fluorine and HF.

The Proof of Concept was accomplished by demonstrating that the microfabricated nozzles generate monodisperse bubbles with diameters from 120  $\mu\text{m}$  to 280  $\mu\text{m}$ . The numerical simulation and experimental characterization were realized at a volumetric flow of 5, 2 ml/h  $\leq \dot{V}_{disp} \leq 64, 8$  ml/h (disperse phase) and 25 ml/h  $\leq \dot{V}_{kont} \leq 100$  ml/h (continuous phase). The gas bubbles were generated at a frequency ranging from 1500 Hz to 6000 Hz. During the experiments a maximum specific surface of  $43 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  reached.

In addition, two main snap-off mechanisms were identified: (1) The shear force generated by the flow of the continuous phase. Thus, bubble properties can be influenced by regulating the volumetric flow rates. Experiments of this thesis have shown, that bubble size and snap-off frequency can be scaled linearly. (2) The capillary effect leads to intrusion of the continuous phase into the nozzle and therefore effects the snap-off time. The capillary effect varies for different nozzle geometries. Thus, a geometric variation of the nozzle represents an additional freedom of design for the generation of monodisperse microbubbles, independent from rheology and flow rate of the fluids which are strictly specified by the chemical reaction and the process engineering of the reactor. The snap-off frequency was highest for an orifice of 20  $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ , with the longer side aligned parallel to the direction of continuous flow. In general, smaller bubbles were formed by nozzles of rectangular shapes compared to slit-shapes of 20  $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ .

The results of this thesis allow the integration of KOH-nozzles into the microreactor and were submitted to ICNMM10 2010.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Motivation . . . . .	1
1.2. Ziele und Struktur der Arbeit . . . . .	2
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Chemische Grundlagen: Die Fluorierung . . . . .	3
2.1.1. Direktfluorierung - Chancen und Herausforderungen . . . . .	4
2.2. Grundlagen der Mikrofluidik . . . . .	5
2.2.1. Relevante Kräfte und Größen in der Mikrofluidik . . . . .	5
2.2.2. Kennzahlen der Mikrofluidik . . . . .	7
2.2.3. Die Physik der Mikroblasengenerierung . . . . .	10
2.3. Analytische Modelle zum Prozess der Blasenbildung . . . . .	13
2.3.1. Das Kräftegleichgewichtsmodell . . . . .	13
2.3.2. Modell der spontanen Blasenbildung . . . . .	13
2.3.3. Modell der Dominanz des Kapillareffekts . . . . .	14
2.3.4. Vergleich der analytischen Modelle . . . . .	15
2.4. Arbeitsthesen zur Identifizierung dominanter Mechanismen bei der Blasenbildung . . . . .	16
<b>3. Design der Mikrodüsen</b>	<b>19</b>
3.1. Anforderungen und technische Spezifikationen . . . . .	19
3.1.1. Anforderungen an den Mikroreaktor . . . . .	19
3.1.2. Anforderung an die Mikrodüsen . . . . .	20
3.2. Modularer Aufbau der fluidischen Chips . . . . .	21
3.3. Design der Düsen . . . . .	24
<b>4. Simulationen</b>	<b>29</b>
4.1. Theoretische Grundlagen von Computational Fluidic Dynamics (CFD)	30
4.2. Erstellen der Simulationen mit CFD-ACE+ . . . . .	31
4.3. Ergebnisse der Simulationen . . . . .	36
4.3.1. Einfluss der Scherkraft auf die Ablösefrequenz . . . . .	36
4.3.2. Einfluss des Kapillareffekts . . . . .	37
<b>5. Prozessentwicklung und Fertigung</b>	<b>41</b>
5.1. Hintergründe zu den Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik	41
5.1.1. BULK-Mikromechanik . . . . .	41
5.1.2. Verbindungstechniken: Das Waferbonden . . . . .	49

## Inhaltsverzeichnis

5.2. Prozessentwicklung . . . . .	51
5.2.1. Parameteroptimierung des KOH-Ätzprozesses . . . . .	51
5.2.2. Weiterentwicklung durch die Verwendung von strukturiertem Pyrex . . . . .	54
5.3. Fertigung . . . . .	54
5.3.1. Die Prozessschritte . . . . .	54
5.3.2. Ausbeute und Analyse des Herstellungsprozesses . . . . .	59
<b>6. Experimentelle Messungen</b>	<b>61</b>
6.1. Ziele der Experimentellen Messungen . . . . .	61
6.2. Messaufbau . . . . .	61
6.3. Durchführung der Messungen . . . . .	63
6.4. Ergebnisse der Messungen . . . . .	65
6.4.1. Ablösefrequenz und Durchmesser der Blasen . . . . .	65
6.4.2. Spezifische Oberfläche der Blasen . . . . .	68
6.4.3. Variation des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase . . . . .	71
<b>7. Ergebnisse</b>	<b>73</b>
7.1. Vergleich der Ergebnisse aus Simulationen und Experimenten . . . . .	73
7.2. Vergleich der KOH-Düsen mit den DRIE-Düsen . . . . .	74
7.3. Ergebnisse der Machbarkeitsanalyse . . . . .	74
7.4. Identifizierung dominanter Blasenabrissmechanismen . . . . .	75
7.4.1. Verifizierung der Arbeitsthese A: Einfluss der Scherkräfte . . . . .	76
7.4.2. Falsifizierung der Arbeitsthese B: Einfluss des Effekts der spontanen Blasenbildung . . . . .	76
7.4.3. Verifizierung der Arbeitsthese C: Einfluss des Kapillareffekts . . . . .	77
7.5. Designregeln für die KOH-Düsen . . . . .	78
<b>8. Fazit und Ausblick</b>	<b>81</b>
<b>A. Maskenlayout am Beispiel der Mesadüse</b>	<b>83</b>
<b>B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM</b>	<b>87</b>
<b>C. Eingereichter Abstract ICNMM10 2010</b>	<b>99</b>

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

Variable	Bedeutung	Einheit
$b$	Breite des Reaktionskanals	$\mu\text{m}$
$d_{\langle 111 \rangle}$	laterale Unterätzung der Ätzmaske	$\mu\text{m}$
$d_{\text{Ätzmaske},i}$	Öffnung der Ätzmaske in Richtung $i$ ( $i=x, y, z$ )	$\mu\text{m}$
$d_{\text{Blase}}$	Durchmesser der Gasblase	$\mu\text{m}$
$d_{\text{Düse},i}$	Länge der Düsenkante in Richtung $i$ ( $i=x, y, z$ )	$\mu\text{m}$
$d_{\text{Hals}}$	Durchmesser des Blasenhalbes	$\mu\text{m}$
$d_{\text{KOH},i}$	Öffnung der KOH-Grube in Richtung $i$ ( $i=x, y, z$ )	$\mu\text{m}$
$e$	innere Energie	J
$f$	Frequenz der Blasenbildung	Hz
$F_{\text{ASP}}$	Auftriebskraft resultierend aus dem asymmetrischen Strömungsprofil	N
$F_{\text{Auftrieb}}$	Auftriebskraft resultierend aus der Dichtedifferenz der Phasen	N
$F_{\gamma}$	Kraft resultierend aus der Oberflächenspannung	N
$F_P$	Kraft resultierend aus der Druckdifferenz	N
$F_S$	Scherkraft	N
$F_T$	Trägheitskraft	N
$g_i$	Volumenkraft pro Einheitsmasse in Richtung $i$	N/kg
$G$	freie Enthalpie oder Gibbs-Energie	J
$h$	Höhe des Reaktionskanals	$\mu\text{m}$
$H$	Enthalpie	J
$l$	hydraulischer Durchmesser	$\mu\text{m}$
$O_{\text{spez}}$	Spezifische Oberfläche der Blasen	$\text{m}^2/\text{m}^3$
$p_0$	Referenzdruck	$\text{N}/\text{m}^2$
$\Delta p_c$	Laplace-Druck	$\text{N}/\text{m}^2$
$p_{\text{disp}}$	Druck der dispersen Phase (Gas)	$\text{N}/\text{m}^2$
$p_{\text{kont}}$	Druck der kontinuierlichen Phase (Liquid)	$\text{N}/\text{m}^2$
$r$	Radius der Blase	$\mu\text{m}$
$R_{\langle 111 \rangle}$	Ätzrate der $\langle 111 \rangle$ -Ebene	$\mu\text{m}/\text{h}$
$s$	Länge, Weg	m
$t_{\text{Blase}}$	Dauer der Bildung einer Gasblase	s
$t_{\text{Bild}}$	Belichtungszeit der Hochgeschwindigkeitskamera	s
$t$	Zeit	s

## Nomenklatur

<b>Variable</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$u_i(j, k)$	(parabolisches) Strömungsprofil in Richtung $i$ an der Stelle $(j, k)$	m/s
$u$	charakteristische Geschwindigkeit	m/s
$V_{Blase}$	Volumen der Gasblase	ml
$\dot{V}_{disp}$	Volumenfluss der dispersen Phase (Gas)	ml/h
$\dot{V}_{kont}$	Volumenfluss der kontinuierlichen Phase (Liquid)	ml/h

## Griechische Buchstaben

<b>Variable</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$\delta$	Verdrehung der Maske zur $\langle 100 \rangle$ -Ebene	Grad
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa · s
$\gamma$	Oberflächenspannung	J/m <sup>2</sup>
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_{ki}$	Stresstensor 2. Ordnung	N/m <sup>2</sup>
$\tau$	Schubspannung	N/m <sup>2</sup>

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Seit Februar 2008 wird im Auftrag der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) zusammen mit dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie (AC) an der Universität Freiburg das Projekt „Direktfluorierung in Mikroreaktoren“ bearbeitet. In der vorliegenden Diplomarbeit geht es um die Entwicklung und Integration einer Gasdüse in diesen Mikroreaktor, welcher die chemische Reaktion der sogenannten Direktfluorierung ermöglichen soll. Fluorisation ist konventionell lediglich indirekt über chemische Zwischenreaktionen möglich, ein teurer und ineffizienter Umweg im Vergleich zur Direktfluorierung.

Zur direkten Fluorierung müssen zwei Fluide verschiedenartiger Phasen miteinander vermischt werden, gasphasiges Fluor (die sogenannte disperse Phase) und flüssiges Toluol (die sogenannte kontinuierliche Phase). Allerdings stellt die direkte Vermischung und Reaktion von Fluor und Toluol eine technologische Herausforderung dar, an der derzeit intensiv geforscht wird [1–7]. Die chemischen Reaktionen der Direktfluorierung sind sehr exotherm und schwer zu kontrollieren. Sie finden an der Zwischenphase statt, also an der Oberfläche der Gasblasen. Je größer diese Zwischenphase ist, desto besser ist die Reaktion zu kontrollieren.

Ziel muss also die Konstruktion von Gasdüsen sein, welche Fluor-Gasblasen mit minimalem Durchmesser erzeugen um die Phasengrenzfläche und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu maximieren.

In aktuellen Arbeiten [2, 8] wurden bereits solche Düsen entwickelt. Allerdings wurden die Düsen durch reaktives Ionenätzen (DRIE) hergestellt. Diese Diplomarbeit [1] beschäftigt sich mit der Optimierung der Gasdüsen in dem Mikroreaktor durch die Entwicklung von KOH-Düsen.

Mehrere Argumente sprechen für KOH-Düsen mit ihren charakteristischen schrägen Seitenwänden, da diese

- gut zu beschichten sind (zum Beispiel galvanisch mit Nickel),
- exakt definierte Kanten und Ecken haben,
- im kostengünstigen Batch-Verfahren zu ätzen sind.

## 1. Einleitung

### 1.2. Ziele und Struktur der Arbeit

Die Struktur dieser Diplomarbeit orientiert sich eng an dem Entwicklungsprozess der Gasdüsen (siehe Abbildung 1.1).



Abb. 1.1.: Aufbau des Entwicklungsprozess der Gasdüsen und Struktur der Diplomarbeit.

Vor dem Hintergrund der in Kapitel 2.3 vorgestellten analytischen Modelle werden in Kapitel 2.4 drei Arbeitsthese zur Dominanz der verschiedenen Blasenbildungsmechanismen aufgestellt. Die Arbeitsthese sollen eine Analyse der Blasenbildung mittels fluidischen Kennzahlen sinnvoll ergänzen.

Dazu wurden geeignete fluidische Chips mit verschiedenen Düsen konstruiert (Kapitel 3), simuliert (Kapitel 4), hergestellt (Kapitel 5) und experimentell untersucht (Kapitel 6).

Durch Implikationen aus Simulationen und Experimenten in Kapitel 7 wurden die Thesen schließlich falsifiziert beziehungsweise verifiziert.

Ergebnis ist schließlich eine qualitative Einschätzung der Relevanz der beim Blasenabriss involvierten Mechanismen und eine Umsetzung dieses Erkenntnisgewinns in Designregeln zur Optimierung der Gasdüsen.

Zusammenfassend möchte die Arbeit folgende Fragen beantworten:

1. Lassen sich KOH-Düsen sinnvoll und vorteilhaft in den bestehenden Mikroreaktor integrieren?
2. Welche Blasenabrissmechanismen sind entscheidend bei KOH-Düsen?
3. Wie lassen sich diese Mechanismen bei der Blasenbildung ausnutzen um möglichst kleine, monodisperse Blasen zu bilden?

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen zur Entwicklung der Gasdüsen vermittelt werden. Beginnend mit einer Einführung zur Chemie der Fluorierung soll anschließend auf die Grundlagen der Mikrofluidik eingegangen werden. Vor diesem theoretischen Hintergrund werden drei analytische Modelle in der Literatur zur Erzeugung von Blasen vorgestellt. Jedes dieser Modelle spielt eine wichtige Rolle bei der Blasengenerierung und hilft somit relevante Parameter bei der Entstehung der Blasen zu identifizieren und zu optimieren.

### 2.1. Chemische Grundlagen: Die Fluorierung

Fluorierung ist die Verknüpfung von Fluoratomen mit organischen Verbindungen (siehe Abbildung 2.1). Häufig haben die Fluoratome einzigartige und sehr nützliche Einflüsse auf die Eigenschaften der biologisch aktiven Substanzen, wie zum Beispiel eine erhöhte Oberflächenspannung, hohe thermische und chemische Stabilität und eine höhere Selektivität [2, 5, 7, 9].

In vielen Forschungslabors der Pharma- und Agrarindustrie werden fluorierte Bausteine bevorzugt eingesetzt: Biologisch aktive organische Fluorverbindungen finden häufig Verwendung als Pharmazeutika oder Pflanzenschutzmittel. Fluorverbindungen besitzen in vielen Fällen eine erhöhte Wirksamkeit, oft gekoppelt mit verminderter Nebenwirkung, wobei Effekte wie höhere Lipidlöslichkeit und höhere Oxydationsstabilität eine wesentliche Rolle spielen [10].

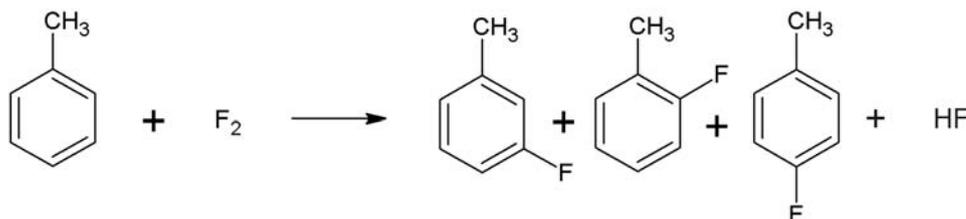


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Direktfluorierung von Toluol.

Die verschiedenen Methoden zur Fluorierung lassen sich zwei Gruppen zuordnen, der Gruppe der *direkten Fluorierung* und der Gruppe der *indirekten Fluorierung*. Konventionell wird ausschließlich indirekt fluoriert, das heißt die Reaktionen laufen in mehreren Schritten über fluorierte Zwischenprodukte ab [3]. Da die indirekte

## 2. Theoretische Grundlagen

Fluorierung ineffizient und teuer ist, wird seit längerem versucht die direkte Fluorierung konventionell nutzbar zu machen [1–7, 9].

### 2.1.1. Direktfluorierung - Chancen und Herausforderungen

Bei der direkten Fluorierung wird der Umweg über fluorierte Zwischenprodukte vermieden, es kommt direkt zur Synthese der gewünschten Verbindungen. Dieser direkte Weg ist deutlich effizienter und auch kostengünstiger, da günstigere Ausgangsstoffe verwendet werden können. Eine industrielle Nutzung dieses Prozesses wäre somit von hoher Bedeutung für die Pharma- und Agrarindustrie [3, 5, 11].

Allerdings ist die direkte Fluorierung eine sehr exotherme Reaktion, welche schnell und sogar explosionsartig abläuft ( $\Delta H = -430,5 \text{ kJ/mol}$ ) [5, 9]. Durch den extrem schnellen Reaktionsablauf entstehen heiße Wärmekonzentrationen (engl.: *Hot Spots*), also lokale Stellen konzentrierter Reaktionswärme die zu unerwünschten Nebenreaktionen führen und eine Fragmentierung induzieren [11]. Kaum zu kontrollierende Wärmeentwicklung, in Kombination mit den ätzenden Ausgangsstoffen, bergen erhebliche Risiken.

Durch diese Sicherheitsbedenken ist die direkte Fluorierung von Aromaten impraktikabel und stellt, in industriellen Maßstäben, bis heute ein ungelöstes Problem dar [3, 5] welches das Projekt der DFG zur Entwicklung eines geeigneten Mikroreaktors zu lösen versucht.

## 2.2. Grundlagen der Mikrofluidik

Mikroreaktoren sind im allgemeinen dreidimensional strukturierte Reaktoren mit charakteristischen Strukturgrößen zwischen zehn und mehreren hundert Mikrometern [11]. Durch diese deutliche Verkleinerung der charakteristischen Dimensionen im Vergleich zu konventionellen (makroskopischen) fluidischen Systemen, treten völlig neuartige Effekte und Eigenschaften in den Vordergrund. Umgekehrt werden andere Größen relativ unwichtig und sogar unbedeutend, wie zum Beispiel die Schwerkraft oder die Auftriebskraft [11, 12]. Einige Besonderheiten der Mikrofluidik, sowie relevante Kräfte, Größen und Kennzahlen sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zum Abschluss des Kapitels wird speziell auf die Physik der Blasengenerierung, welche für die zu entwickelnden Düsen von besonderer Relevanz ist, eingegangen.

### 2.2.1. Relevante Kräfte und Größen in der Mikrofluidik

In der Mikrofluidik gibt es einige Phänomene die bedingt durch die Verkleinerung der Dimensionen auftreten. Dazu gehören die vorherrschende laminare Strömung, die kleineren Diffusionslängen und der große Einfluss von Oberflächeneffekten durch das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, dem Quotient aus der Oberfläche [ $m^2$ ] und dem Volumen [ $m^3$ ] eines geometrischen Körpers [12, 13]. In Abbildung 2.2 ist schematisch dargestellt wie die Oberflächeneffekte (blau dargestellt) an relativem Einfluss gewinnen wenn die Dimensionen verkleinert werden.

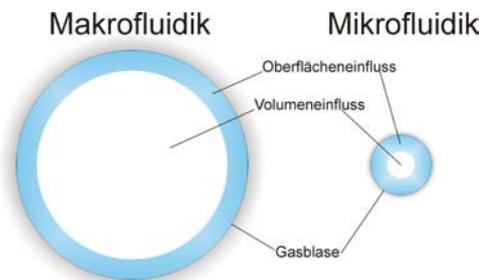


Abb. 2.2.: Graphische Darstellung des Einflusses von Oberflächen- beziehungsweise Volumeneffekten in der Makro- und Mikrofluidik. Bei sinkendem Volumen eines Körpers steigt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis exponential an, da das Volumen kubisch, die Oberfläche aber lediglich quadratisch wächst. Oberflächeneffekte dominieren also in der Mikrofluidik.

### Oberflächenspannung

Ein Beispiel dieser Oberflächeneffekte ist die Oberflächenspannung. Sie kann durch die Betrachtung der zwischenmolekularen Kräfte an der Oberfläche und im inneren Volumenteil einer Flüssigkeit erklärt werden (siehe Abbildung 2.3). Moleküle bevorzugen es von gleichartigen Molekülen umgeben zu sein, denn dies stellt für sie den

## 2. Theoretische Grundlagen

energetisch günstigeren Zustand dar [14]. Folglich sind die Moleküle an der Phasengrenzfläche energetisch höherwertig. Der Gradient der Energiedifferenz innerhalb der Phase resultiert in einer Nettokraft, welche versucht die Grenzflächenmoleküle ins Innere der Flüssigkeit zu bewegen. Die Summe dieser Kräfte wird als Oberflächenspannung bezeichnet.

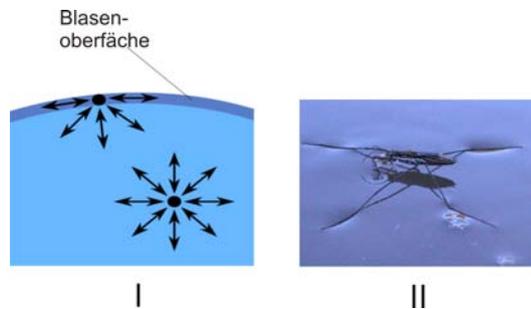


Abb. 2.3.: (I) Schema der Kräfte auf Teilchen an der Phasengrenze einer Gasblase und im Innern der Phase. Die Grenzflächenteilchen erfahren eine nach innen gerichtete Nettokraft. Die Summe der Nettokräfte aller Grenzteilchen ist die Oberflächenspannung. (II) Ein Wasserläufer als Beispiel für die Bedeutung der Oberflächenspannung bei kleinen charakteristischen Längen.

Die Oberflächenspannung, auch Oberflächenenergie genannt, ist als die Änderung der Freien Enthalpie  $G$  pro Einheitsfläche definiert [13, 15]. Unter isothermen und isobaren Bedingungen gilt für die Oberflächenspannung  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{dG}{dA}. \quad (2.1)$$

Bei gegebenem Volumen, ist der Körper mit minimaler Oberfläche die energetisch niedrigste Form. Da diese Eigenheit bei der Kugel gegeben ist, ist sie also die energetisch günstigste Form eines Körpers. Wirken auf ein Fluid keine weiteren Kräfte, so nimmt es die Kugelform an - eine Eigenschaft welche man zur Erzeugung von Tropfen beziehungsweise Blasen nutzen kann.

### Diffusion

Ein weiteres Phänomen, welches direkt aus dem großen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis resultiert, ist die *Verkürzung der Diffusionswege*. In der Mikrofluidik sind die Wege vom Volumeninneren zu den Phasengrenzen kleiner als in der Makrofluidik (siehe Abbildungen 2.2 und 2.4) [11]. Dies unterstützt diffusionsbasierte Mischsysteme, vor allem aber wird die Wärmeabfuhr erleichtert.

### Laplace-Druck

Der Laplace-Druck  $\Delta p_c$  bezeichnet den Druckunterschied zweier Phasen, die durch eine gekrümmte Grenzfläche getrennt werden. Durch die Oberflächenspannung ist

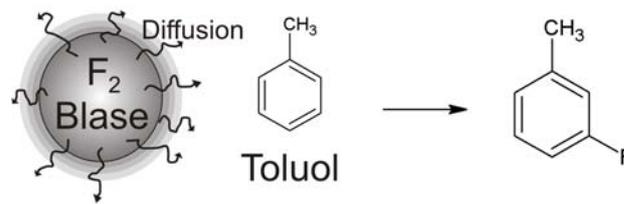


Abb. 2.4.: Die Fluorierung von Toluol: Je größer die Grenzfläche der beiden Phasen ist, desto besser kann Fluor in die kontinuierliche Phase diffundieren. Ziel muss also sein, möglichst kleine Blasen abzuscheiden um das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zu vergrößern.

der Druck auf der konkaven Seite der Grenzfläche größer als auf der konvexen Seite [13, 15]. Die Young-Laplace-Gleichung setzt diese Druckdifferenz mit den vorherrschenden Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  in Beziehung [16]:

$$\Delta p_c = \gamma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (2.2)$$

Dabei steht  $r_1$  immer senkrecht auf  $r_2$ . Im Spezialfall einer Kugel gilt  $r_1 = r_2 = r$ , und der Laplace-Druck ergibt sich zu

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma}{r}. \quad (2.3)$$

Der Laplace-Druck ist die Ursache für die *Kapillarkraft*, welche häufig ihre Anwendung in der Mikrofluidik findet. Kapillarkräfte unterstützen entweder die Ausbreitung eines Fluids oder dessen Kontraktion, je nachdem ob dessen Oberfläche konkav oder konvex gekrümmt ist [15]. Hat ein Fluid einen Kontaktwinkel unter  $90^\circ$  (konkave Grenzfläche), entsteht eine treibende Kapillarkraft: Die Flüssigkeit möchte sich ausbreiten, eine Benetzung aufgrund von Kapillarkräften ist möglich. Ist der Kontaktwinkel über  $90^\circ$  (konvexe Grenzfläche) entsteht eine zusammenziehende Kraft, welche zu einer Druckerhöhung innerhalb der flüssigen Phase führt (siehe Abbildung 2.5).

### 2.2.2. Kennzahlen der Mikrofluidik

Fluidische Kennzahlen, auch Ähnlichkeitsgrößen genannt, beschreiben die relative Signifikanz der involvierten Kräfte in einem fluidischen System [17, 18]. In der Fluidik gibt es eine Vielzahl von Kennzahlen um das jeweils zu untersuchende Strömungsregime zu charakterisieren. Drei davon sollen im Folgenden vorgestellt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

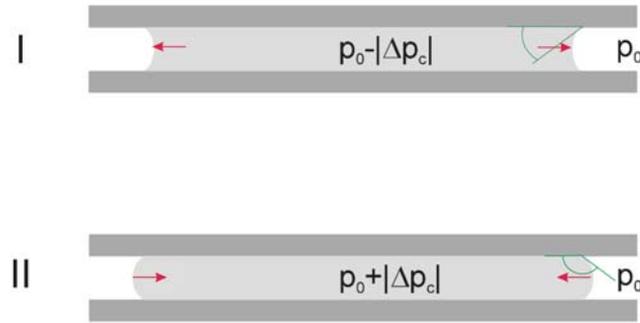


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung der Kapillarkraft (rote Pfeile) bei einer Flüssigkeit in einem Fluidkanal mit Referenzdruck  $p_0$ . Der Kontaktwinkel ist grün gekennzeichnet. (I) Kontaktwinkel  $< 90^\circ$ : Die resultierende Kraft aus dem Laplace-Druck lässt die Flüssigkeit expandieren. Der Druck im Inneren der Flüssigkeit fällt. (II) Kontaktwinkel  $> 90^\circ$ : Die resultierende Kraft aus dem Laplace-Druck zieht die Flüssigkeit zusammen, der resultierende Druck innerhalb der flüssigen Phase steigt. [15].

### Die Reynoldszahl $Re$

Die wohl wichtigste Kennzahl ist die Reynolds Zahl  $Re$  [18]. Sie gibt das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den viskosen Reibungskräften wieder [18, 19]:

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho u l}{\eta}. \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Fluids,  $\eta$  dessen dynamische Viskosität und  $u$  dessen Durchschnittsgeschwindigkeit im Reaktionskanal (für Untersuchungen der flüssigen, kontinuierlichen Phase) beziehungsweise an der Gasdüse (für Untersuchungen der gasförmigen, dispersen Phase). Die Durchschnittsgeschwindigkeit, auch charakteristische Geschwindigkeit genannt, berechnet sich aus dem Volumenfluss der Phase  $\dot{V}$  und dem Querschnittsfläche  $A$  des Kanals beziehungsweise der Gasdüsenöffnung,

$$u = \frac{\dot{V}}{A}. \quad (2.5)$$

Die charakteristische Geschwindigkeit  $u$  ist also die über die Querschnittsfläche des Kanals  $A$  gemittelte Flussgeschwindigkeit  $u_i(j, k)$  in Richtung  $i$  an der Stelle  $(j, k)$  im Reaktionskanal (siehe Abbildung 2.6).

Die charakteristische Länge  $l$  in Gleichung 2.4 wird auch als hydraulischer Durchmesser bezeichnet. Für rechteckige Kanalprofile (Höhe  $h$ , Breite  $b$ ) ist der hydraulische Durchmesser wie folgt definiert [20]:

$$l = 2 \frac{b \cdot h}{b + h}. \quad (2.6)$$

Bei kleinen Reynolds Zahlen ( $Re \ll 2300$ ), liegt ein laminares Strömungsprofil vor [18, 21]. Das bedeutet, dass Reibungskräfte dominieren und Vermischungen diffu-

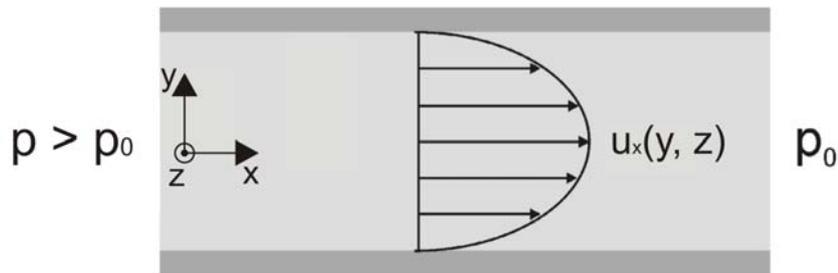


Abb. 2.6.: Das in einem Mikrokanal typische parabolische Strömungsprofil der Flussgeschwindigkeit in x-Richtung  $u_x(y, z)$ ;  $p$ : angelegter Druck,  $p_0$ : Referenzdruck [15].

sionsdominiert ablaufen. Bei großen Reynoldszahlen ( $Re \gg 2300$ ) liegt ein turbulentes Strömungsprofil vor [15]. Die Reynolds Zahlen in der Mikrofluidik liegen typischerweise bei  $Re < 100$  oder sogar  $Re < 1$  [20, 22].

Die Versuche für diese Arbeit wurden bei  $Re = 10$  bis  $Re = 50$  durchgeführt<sup>1</sup>, es lag also eindeutig eine laminare Strömung vor, das heißt die Vermischung der Phasen ist diffusionsdominiert (siehe Kapitel 2.2.1).

### Die Weberzahl $We$

Die Weber Zahl  $We$  gibt die Relevanz der Kapillarkräfte in einem mehrphasigen fluidischen System wieder [23]. Sie ist das Verhältnis der Trägheitskraft zu der Oberflächenspannung [15, 23]:

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenspannung}} = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot l}{\gamma}. \quad (2.7)$$

Es gilt also

$$We \propto l. \quad (2.8)$$

das heißt, mit sinkender Systemgröße wächst der Einfluss der Oberflächenspannung und somit der Einfluss der Kapillarkraft. In der Mikrofluidik ist somit ein starker Kapillareffekt zu erwarten.

### Die Kapillarzahl $Ca$

Die Kombination der Reynolds Zahl und der Weber Zahl führt zu einer dritten dimensionslosen Kennzahl der Fluidik, der Kapillarzahl  $Ca$  [23]:

$$Ca = \frac{We}{Re} = \frac{\text{Reibungskraft}}{\text{Oberflächenspannung}} = \frac{\eta \cdot u}{\gamma}. \quad (2.9)$$

<sup>1</sup>Zur Berechnung der Reynoldszahlen wurden die Parameter  $\rho_{\text{Isopropanol}} = 783 \text{ kg/m}^3$ ,  $l = 0,3 \text{ mm}$  und  $\eta_{\text{Isopropanol}} = 2,43 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  verwendet.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Gegensatz zu der Weber Zahl, ist die Kapillarzahl unabhängig von der charakteristischen Länge des Systems. Sie zeigt an, ob entweder die dynamische Viskosität der Flüssigkeit  $\eta$  oder die Oberflächenspannung  $\gamma$  einen dominanten Einfluss hat.

Zur Charakterisierung mehrphasiger Strömungsregime ist die Kapillarzahl besonders wichtig. Im Falle der Blasengenerierung durch eine Düse, gibt  $Ca$  die verschiedenen Regime der Blasenbildung an [24, 25].

Für  $Ca \ll 1$ , bilden sich besonders kleine Blasen, direkt an der Düsenöffnung. Dieses Regime wird in der Literatur als „dripping“-Regime bezeichnet [26], da sich die Blasen relativ langsam ausbilden, ähnlich einem Tropfen an einem leckenden Wasserhahn. Im „dripping“-Regime sind Scherkräfte in der Regel zu vernachlässigen und der Durchmesser der gebildeten Blasen ist kleiner als der Durchmesser des Reaktionskanals [27].

Bei großen Kapillarzahlen  $Ca \gg 1$  herrscht das sogenannte „squeezing“-Regime [27]. Es entstehen längliche Tropfen („Slugs“) größeren Volumens. Durch das Einfließen der Slugs in den Kanal mit hoher Geschwindigkeit wird ihre Größe maßgeblich durch die Kanalwände des Reaktionskanals begrenzt [27]. Die Slugs werden in ihre typische längliche Form gepresst (engl.: *to squeeze*).

### 2.2.3. Die Physik der Mikroblasengenerierung

Die Größe der gebildeten Blasen hängt von mehreren Parametern ab. Maßgeblich wird sie durch die Düsengeometrie und die Flussgeschwindigkeiten der beteiligten Phasen bestimmt. Katoh et. al und Mine et al. [28, 29] haben als erste grobe Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen dem Durchmesser von Tröpfchen und dem Durchmesser von Poren identifiziert:

$$d_{Tropfen} = \chi \cdot d_{Pore} \quad , \text{ mit } \chi \text{ zwischen } 2 \text{ und } 10. \quad (2.10)$$

Da in unserem Falle kein prinzipieller Unterschied zwischen Tropfen und Blasen [27, 30] beziehungsweise zwischen Poren und Mikrokanälen besteht ist anzunehmen, dass der Faktor  $\chi$  bei KOH-Düsen in etwa die gleiche Größenordnung haben wird. Als erste grobe Abschätzung mittels Gleichung 2.10 wären also bei einem Durchmesser der Düsen von  $50 \mu\text{m}$  ein Blasendurchmesser von  $100 \mu\text{m}$  bis  $500 \mu\text{m}$  zu erwarten.

Zur genaueren Abschätzung des Blasenvolumens sind allerdings weitere Parameter als lediglich die geometrischen Düsenmaße zu berücksichtigen welche im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Abbildung 2.7 gibt einen Überblick über die wirkenden Kräfte bei der Blasenbildung:

- Die aus der *Oberflächenspannung* resultierende Kraft  $F_\gamma$  ist unter allen wirkenden Kräften die einzige Kraft, welche der Blasenablösung entgegenwirkt. Schröder et al. [32] geben sie mit

$$F_\gamma = \pi \cdot d_{Hals} \cdot \gamma \quad (2.11)$$

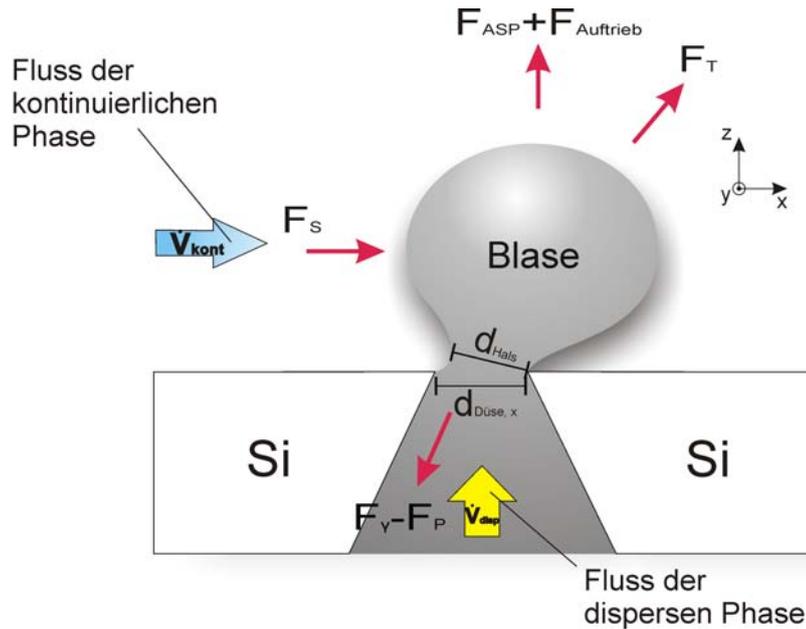


Abb. 2.7.: Die Wirkrichtung der an der Blasengenerierung beteiligten Kräfte:  $F_S$ : Scherkraft,  $F_{ASP}$ : Auftriebskraft resultierend aus dem asymmetrischen Stömungsprofil,  $F_{Auftrieb}$ : Auftriebskraft resultierend aus der Dichtedifferenz,  $F_T$ : Trägheitskraft,  $F_\gamma$ : Kraft resultierend aus der Oberflächenspannung,  $F_P$ : Kraft resultierend aus der Druckdifferenz [31–33].  $d_{Hals}$  und  $d_{Düse}$  stehen für den Durchmesser des Blasenhalss beziehungsweise die Länge der Gasdüse in x-Richtung.

an. Dabei ist  $d_{Hals}$  der Durchmesser des Halses der sich bildenden Blase und  $\gamma$  die Oberflächenspannung der Blase (siehe Abb. 2.7).

- Aus der *statischen Druckdifferenz* zwischen der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase resultiert die Kraft  $F_P$  [34]. Schröder et. al [32] geben diese Druckdifferenz  $\Delta p$  als die Differenz zwischen dem Druck der dispersen Phase  $p_{disp}$ , und dem Mittelwert der kontinuierlichen Phase  $\overline{p_{kont}} = (p_{kont,ein} + p_{kont,aus})/2$ , an:

$$\Delta p = |p_{disp} - \overline{p_{kont}}| \quad (2.12)$$

- Die unterschiedlichen Dichten der beiden Phasen resultieren in einer *Auftriebskraft*  $F_{Auftrieb}$ , welche De Luca et al. [35] mit

$$F_{Auftrieb} = \frac{1}{6} \pi g (\rho_{kont} - \rho_{disp}) d_{Blase}^3 \quad (2.13)$$

angeben ( $g$ : Ortsfaktor,  $d_{Blase}$ : Durchmesser der Blase). Sie ist in mikrofluidischen Anwendungen oft vernachlässigbar, da die jeweiligen Volumina sehr klein sind.

## 2. Theoretische Grundlagen

- $F_{ASP}$  ist auch eine Auftriebskraft. Sie hat ihren Ursprung im *asymmetrischen Strömungsprofil* (ASP) welches die Blase im Fluss der kontinuierlichen Phase umgibt. Es handelt sich hierbei um den analogen Effekt wie er sich an Flugzeugflügeln zunutze gemacht wird. De Luca et al. [35] geben ihre Größe mit

$$F_{ASP} = 0,761 \frac{\tau_{kont}^{1,5} \rho_{kont}^{0,5}}{\eta_{kont}} d_{Blase}^3 \quad (2.14)$$

an. Dabei ist  $\tau_{kont}$  die Schubspannung welche von der kontinuierlichen Phase erzeugt wird. Die Größen  $\rho_{kont}$  und  $\eta_{kont}$  sind Dichte und Viskosität der kontinuierlichen Phase.

- Des Weiteren ist die *Scherkraft*

$$F_S = \frac{3}{2} k_x \pi \tau_{kont} d_{Blase}^2 \quad (2.15)$$

zu beachten [31, 32, 35]. Wird der Volumenfluss der kontinuierlichen Phase erhöht, so steigt auch die charakteristische Flussgeschwindigkeit im Reaktionskanal was wiederum in einer höheren Schubspannung und somit in einer höheren Scherkraft resultiert. Durch eine Erhöhung des Volumenflusses sollte der Blasenabriss also früher eintreten, was wiederum zu kleineren Blasenvolumina führt. Der Korrekturparameter  $k_x$  in Gleichung 2.15 muss experimentell bestimmt werden falls die Blasen bei ihrer Entstehung die Kanalwand berühren.

- Die *Trägheitskraft*  $F_T$  hängt mit dem Impuls der dispersen Phase an der Düsenöffnung zusammen [35]. Mit  $\rho_{disp}$  und  $v_{disp}$  als Dichte und Geschwindigkeit der dispersen Phase und dem Durchmesser der Düse  $A_{Düse}$  ergibt sie sich zu

$$F_T = \int_{A_{Düse}} \rho_{disp} \cdot v_{disp}^2 \cdot dA = \rho_{disp} \cdot \bar{v}_{disp}^2 \cdot A_{Düse}. \quad (2.16)$$

- Der Vollständigkeit halber sei noch die *Gravitationskraft*

$$F_G = \int_{V_{Blase}} \rho_{disp} \cdot g \cdot dV \quad (2.17)$$

erwähnt (g: Gravitationskonstante). Die Gravitationskraft  $F_G$  ist in einem Mikroreaktor in der Regel vernachlässigbar, da die beteiligten Volumina zu klein sind.

Die relativen Größen der involvierten Kräfte verändern sich mit zunehmendem Blasdurchmesser [27]. Die Blasenbildung kann nun als Vorgang beschrieben werden, in dem die blasenablösenden Kräfte die Oberflächenspannung überwinden müssen. Ist die Summe der blasenlösenden Kräfte größer als die blasenbindende Oberflächenspannung, ist der Punkt des Blasenabrisses erreicht und es kommt zur Ablösung der Blase.

## 2.3. Analytische Modelle zum Prozess der Blasenbildung

Es gibt zahlreiche Beispiele in der Literatur in der versucht wird, die Blasengröße analytisch zu bestimmen. Im Wesentlichen kann man die Ansätze drei Modellen zuordnen: (a) dem Kräftegleichgewichtsmodell [27, 31–37], (b) dem Modell der spontanen Blasenbildung [24, 30, 33–36, 38–40] und (c) dem Modell der Dominanz der Kapillarkräfte [2, 8, 41, 42].

### 2.3.1. Das Kräftegleichgewichtsmodell

Im ersten Modell, dem Kräftegleichgewichtsmodell, werden zunächst alle auf und in der Blase wirkenden Kräfte identifiziert. Diese Kräfte kann man nun in zwei Gruppen einteilen, in die Gruppe der *blasenbindenden Kräfte* und in die Gruppe der *blasenablösenden Kräfte*.

Zu Beginn der Blasenbildung dominieren die bindenden Kräfte, also diejenigen Kräfte, welche die wachsende Blase an die disperse Phase binden wollen. Die Gruppe der blasenbindenden Kräfte besteht lediglich aus der Kraft  $F_\gamma$ , welche aus der Oberflächenspannung resultiert. Mit wachsendem Radius der Blase, und sinkendem Durchmesser des Blasenhalsses  $d_{Hals}$ , wird  $F_\gamma$  immer schwächer (siehe Gleichung 2.11). Die konträr wirkenden blasenablösenden Kräfte ( $F_P$ ,  $F_{ASP}$ ,  $F_S$ ,  $F_T$ , etc.) hingegen, werden zunehmend stärker [27].

Der Zeitpunkt des Abrisses ist exakt dann erreicht, wenn die Kräfte im Gleichgewicht sind, das heißt wenn die Summe dieser Kräfte null ergibt [27, 34]:

$$\sum_{i=\gamma,P,ASP,S,T} F_i = 0 \quad (2.18)$$

Drückt man obige Kräfte in Abhängigkeit des Durchmessers des Blasenhalsses  $d_{Hals}$  beziehungsweise in Abhängigkeit des Blasendurchmessers  $d_{Blase}$  aus, kann man diese Größen durch die Blasenabrissbedingung (Gleichung 2.18) quantitativ bestimmen.

### 2.3.2. Modell der spontanen Blasenbildung

Im zweiten Ansatz, dem Modell der spontanen Blasenbildung, kurz STB (engl.: *spontaneous transformation based*), wird die Oberflächenenergie der entstehenden Blase betrachtet [34].

Das Modell basiert auf der Minimierung der freien Oberflächenenergie der Grenzfläche der beiden Phasen. Ein System versucht immer, den Zustand des niedrigsten Energieniveaus einzunehmen. So möchte auch das System, bestehend aus der dispersen beziehungsweise kontinuierlichen Phase und der dazwischen verlaufenden Grenzfläche, einen Zustand minimaler Energie einnehmen. Mit wachsendem Durchmesser der sich bildenden Blase wird die Form der Blase energetisch immer ungünstiger.

## 2. Theoretische Grundlagen

Sugiura et al. [38] nutzen die Eigenheit eines gegebenen Volumens, dass der Körper mit der kleinstmöglichen Oberfläche auch der Körper mit der geringsten Oberflächenenergie ist. Da diese Eigenschaft auf die Kugel zutrifft, stellt sie für ein gegebenes Fluidvolumen den energetisch günstigsten Zustand dar. Zwingt man das Fluid in eine andere Form höherer Energie, zum Beispiel durch eine rechteckige Düsenöffnung, möchte dieses seine Form ins kugelförmige transformieren. Dabei löst sich ein Teil der dispersen Phase ab und bildet eine Blase. Dieser Mechanismus kann völlig ohne Scherkräfte oder andere externen Einflüsse ablaufen [34, 43]. Allerdings können diese externen Kräfte die Transformation früher initiieren als es in ihrer Abwesenheit der Fall gewesen wäre.

Das Modell der spontanen Blasentransformation veranschaulicht die essentielle Bedeutung der Düsengeometrie bei der Blasenbildung. Nimmt man sich zum Ziele, möglichst kleine Blasenvolumina auszubilden, empfiehlt es sich, die disperse Phase an der Düsenöffnung in eine energetisch möglichst ungünstige Form zu bringen. So wird die Transformation ins Kugelförmige erleichtert und die Blase löst sich früher ab.

In diesem Zusammenhang sollten beispielsweise rechteckige Düsenöffnungen tendenziell kleinere Blasen bilden als quadratische (oder gar runde) Düsenöffnungen, da die rechteckigen Düsenöffnungen weiter entfernt von einer runden Form, somit energetisch ungünstiger, sind.

### 2.3.3. Modell der Dominanz des Kapillareffekts

Im dritten Modell wird der Blasenabriss von der Kapillarkraft dominiert [42]. Kapillarkräfte entstehen durch die Oberflächenspannung eines Fluids (siehe Kapitel 2.2.3). Der Kapillareffekt ist somit eng mit dem Modell der spontanen Blasenbildung verwandt. Dabei ist allerdings nicht die Minimierung der Oberflächenenergie gemeint. Vielmehr entsteht aus dem Kapillarfluss der kontinuierlichen Phase in den Düsenkanal hinein ein Einschnürungseffekt des Blasenhalbes. Kapillarkräfte ziehen also die kontinuierliche Phase in den Düsenkanal und unterstützen somit die Abschnürung der Blase (siehe Abbildung 2.8) [2, 42].

Das Modell der Dominanz der Kapillarkräfte ermöglicht nicht die analytische Berechnung der Blasenvolumina. Es verdeutlicht aber, dass weitere Effekte bei der Blasenbildung eine Rolle spielen können und ist somit zur Analyse der verschiedenen Mechanismen bei der Blasenbildung hilfreich.

Dabei untersuchen Ranshoff et al. [42] und Lang et al. [1, 2, 8] jeweils den Einfluss verschiedener Düsengeometrien auf den Kapillarfluss und die Einschnürung des Blasenhalbes.

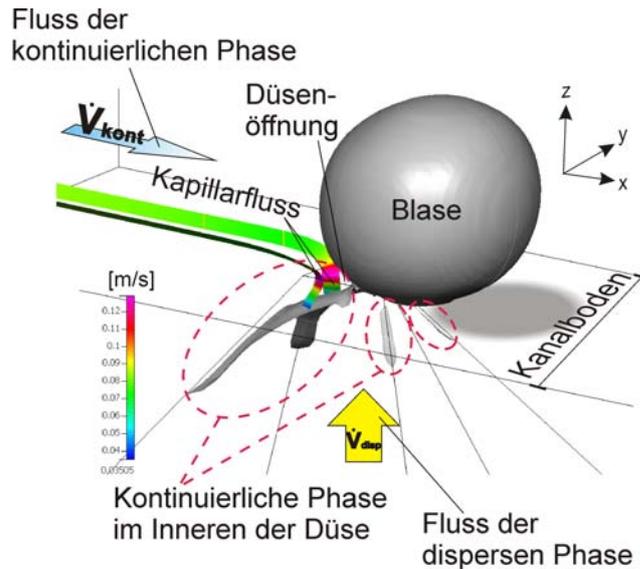


Abb. 2.8.: Der Kapillarfluss in die Düsenöffnung hinein ist farbig gekennzeichnet: Die Farbe gibt die Fließgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase in [m/s] an. Anhand der grau gekennzeichneten Phasengrenzfläche ist das Eindringen der kontinuierlichen Phase in den Düsenkanal zu erkennen (rot gestrichelte Kreise).

#### 2.3.4. Vergleich der analytischen Modelle

Das Modell des Kräftegleichgewichts veranschaulicht übersichtlich die wirkenden Kräfte, doch seine Vorhersagen der Blasengröße können stark von experimentellen Ergebnissen abweichen [31]. Wie exakt die analytische Berechnung mit experimentellen Daten übereinstimmt, ist in der Literatur umstritten. Unter den richtigen Bedingungen gibt es den grundlegenden Trend der Entwicklung der Blasengröße allerdings gut wieder [34, 37, 44].

Eine wichtige Frage ist nun, unter welchen Bedingungen welches Modell seine Gültigkeit hat. In der Realität spielen natürlich die Effekte und Einflüsse aller drei Modelle gemeinsam eine Rolle. Lediglich die Gewichtung der Einflüsse ist bei unterschiedlichen Geometrie- oder Prozessparametern unterschiedlich. Neben einer Kennzahlenanalyse sind Ergebnisse aus Simulationen und Experimenten ein guter Weg um die Eignung eines Modelles für den jeweiligen Fall zu beurteilen.

Nach Rayner et al. [34] kann das Modell der spontanen Blasenbildung eine Erklärung dafür sein, dass das Kräftegleichgewichtsmodell nicht immer zuverlässig den tatsächlichen Blasendurchmesser vorhersagt.

Im Ansatz der spontanen Blasenbildung werden Scherkräfte als vernachlässigbar angenommen [35, 36]. Damit diese Annahme ihre Gültigkeit behält, sollte der Volumenfluss der kontinuierlichen Phase entsprechend klein sein [34–36]. Auch die Kapillarzahl  $Ca$  sollte klein sein ( $Ca \ll 1$ ), das heißt die Blasenbildung sollte im sogenannten „dripping“- Regime ablaufen [27].

## 2. Theoretische Grundlagen

Umgekehrt ist das Kräftegleichgewichtsmodell die bessere Wahl falls der Fluss der kontinuierlichen Phase und somit auch die Scherkräfte hoch sind [35–37]. Auch für  $Ca \gg 1$  empfiehlt sich die Verwendung des Kräftegleichgewichtsmodells.

Will man die Größe der Blasen beeinflussen und optimieren ist es notwendig, die relevanten Parameter zu identifizieren und ihrer Dominanz für den spezifischen Fall nach zu ordnen. So kann man die Parameter in einem zweiten Schritt effektiv und gezielt optimieren, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

### 2.4. Arbeitsthesen zur Identifizierung dominanter Mechanismen bei der Blasenbildung

Vor dem Hintergrund dieser Modelle wurden drei Arbeitsthesen formuliert um relevante Mechanismen bei der Blasenbildung identifizieren zu können.

#### **Arbeitsthese A:**

*Der Abrissmechanismus wird von Scherkräften dominiert. Durch die Strömung der kontinuierlichen Phase erzeugte Scherkräfte führen zur Abscherung der Blase an der Düsenkante.*

#### **Test der Arbeitsthese A:**

- Ist die Scherkraft wichtig, so hat die Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase einen relativ großen Einfluss auf die Blasenbildung, da sie direkt die Größe der wirkenden Scherkräfte beeinflusst.

#### **Arbeitsthese B:**

*Entscheidend bei der Blasenbildung ist die Minimierung der Oberflächenenergie.*

#### **Test der Arbeitsthese B:**

Ist der Einfluss der Oberflächenenergie signifikant,

- so bilden Düsen mit rechteckigen Schnittflächen kleinere Blasen als Düsen mit quadratischen Schnittflächen, denn die disperse Phase ist bei dem Austritt aus der rechteckigen Düse in einer energetisch ungünstigeren Form. Je energetisch ungünstiger die Form des Gases an der Düsenöffnung, desto früher erfolgt der Blasenabriss.
- so hat die Ausrichtung rechteckiger Düsen längs oder quer zur Flussrichtung der kontinuierlichen Phase keinen signifikanten Einfluss auf die Blasengröße, da die energetische Wertigkeit der Oberflächenenergie davon nicht beeinflusst wird.

**Arbeitsthese C:**

*Der Abrissmechanismus wird durch Kapillarkräfte dominiert. Kapillarkräfte ziehen das Fluid in die Düse und unterstützen somit die Abschnürung der Blase.*

**Test der Arbeitsthese C:**

- Ist der Kapillareffekt dominant, so scheiden Düsen mit V-Gräben (KOH-Düsen) tendenziell Blasen mit größerem Durchmesser ab als Düsen mit einem rechteckigen Kanal (DRIE-Düsen), da die Kapillarkräfte durch die schräg abfallenden Kanten verringert werden.
- Ist der Kapillareffekt entscheidend, so scheiden diejenigen Düsen kleinere Blasen ab bei denen durch Kapillarfluss mehr Flüssigkeit der kontinuierlichen Phase in den Düsenkanal gelangt.

Natürlich schließen sich die obigen Arbeitsthesen nicht gegenseitig aus. Jede der obigen Effekte spielt zu einem gewissen Grad eine Rolle bei dem Abrissmechanismus. Diese Arbeitsthesen sollen nicht den komplizierten Mechanismus der Blasenbildung auf einen Aspekt einschränken, sondern helfen die dominanten Parameter zu identifizieren. Ist dies erreicht, kann in einem nächsten Schritt effektiv Einfluss auf die Blasenbildung genommen werden.



## 3. Design der Mikrodüsen

Im folgenden Kapitel werden die verschiedenen Düsendesigns vorgestellt und erläutert, welche physikalischen Überlegungen zu den jeweiligen geometrischen Variationen führten.

Zu Beginn dieses Abschnittes wird dargelegt, warum der Gang in die Mikrofluidik die direkte Fluorierung möglich machen könnte und welche Anforderungen dazu an den Reaktor und die Mikrodüsen gestellt werden. Anschließend wird der Aufbau der fluidischen Chips vorgestellt um mit einer Beschreibung der verschiedenen Düsen in KOH-Ätztechnik, im letzten Abschnitt, abzuschließen.

### 3.1. Anforderungen und technische Spezifikationen

#### 3.1.1. Anforderungen an den Mikroreaktor

Die direkte Fluorierung birgt hohe Risiken, da die Reaktion

- sehr exotherm ( $\Delta H = -430,5 \text{ kJ/mol}$ ) und somit unter großer Wärmeentwicklung abläuft,
- unter Bildung von sogenannten Hot Spots und damit verbundenen unkontrollierbaren Nebenreaktionen abläuft,
- gefährliche Edukte benötigt, welche im Falle einer Explosion beziehungsweise eines Unfalles erheblichen Schaden verursachen können.

Die technologischen Anforderungen, welche an einen industriell erfolgreichen Reaktor zur direkten Fluorierung von Aromaten gestellt werden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die entstehende Wärme muss hinreichend schnell abtransportiert werden um die Entstehung von Hot Spots zu vermeiden.
2. Die Reaktion soll isotherm und bei Raumtemperatur ablaufen um das Verdampfen von Flusssäure (HF) zu verhindern<sup>1</sup>.
3. Der Reaktor muss resistent gegen Toluol, Fluor und HF sein.

<sup>1</sup>Der Siedepunkt von HF liegt unter Normbedingungen bei 19,5 °C [45].

### 3. Design der Mikrodüsen

Die Lösung der Sicherheitsprobleme bei der Direktfluorierung ist in der Mikroverfahrenstechnik zu suchen [6, 11]. Der Schlüssel liegt dabei in dem deutlich höheren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, wodurch die diffusionsdominierte Vermischung der Edukte beschleunigt wird [11]. Denn je kleiner die charakteristische Länge des Systems und je größer das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, desto kürzer sind die Diffusionswege aus dem Inneren der Gasblase zur Phasengrenzfläche: Die Wärmeabfuhr wird signifikant verbessert [11]. Dadurch ist die Reaktionstemperatur besser zu kontrollieren, sodass Reaktionen unter isothermen Bedingungen und mit exakt definierbarer mittlerer Verweilzeit ermöglicht werden können [46, 47]. Installiert man nun eine hinreichend leistungsstarke Kühlung, ist die Reaktion bei Raumtemperatur durchführbar.

Eine weitere Risikoverminderung wird durch die kleinen Volumina der Ausgangsstoffe in der Mikroverfahrenstechnik erreicht. Durchschnittliche Volumina liegen typischerweise im nanoliter bis milliliter Bereich [48]. Hierdurch wird (a) die Gefahr der giftigen Substanzen bei Unfällen vermindert [5, 7, 11] und (b) Abfallprodukte werden minimiert [5, 11].

Zusammenfassend ist somit eine erhebliche Sicherheitserhöhung durch die Verwendung von Mikroreaktoren gewährleistet [3, 7].

Als Nachteil der Mikroverfahrenstechnik sind die geringen Durchflussmengen im Vergleich zu konventionellen Anlagen zu nennen. Eine Erhöhung des Durchflusses auf das Niveau der konventionellen Verfahrenstechnik lässt sich allerdings durch eine Parallelisierung der Produktion erreichen. Es werden also nicht größere Volumina pro Reaktor verarbeitet, sondern mehrere Reaktoren parallel geschaltet. So kann theoretisch der Durchsatz beliebig erhöht werden [7], auch wenn der Parallelisierung in der Praxis Grenzen durch eine hohe Komplexität der Integration von Anschlüssen gesetzt sind [11].

#### 3.1.2. Anforderung an die Mikrodüsen

Für die Düsen im Inneren des Reaktors ergeben sich zum Teil ähnliche Anforderungen. Auch die Mikrodüsen müssen den Edukten stand halten. Es ist also von Vorteil wenn die Düsen leicht beschichtbar sind.

Durch ihre Funktion der Blasengenerierung entstehen aber zusätzliche Anforderungen. Ziel ist eine Maximierung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis durch eine Minimierung des Blasendurchmessers zu erreichen.

Zusätzlich sollten die Fluor Blasen möglichst gleichförmig, das heißt monodispers, abgeschieden werden. So kann ein gleichmäßiger Temperaturverlauf und eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Reaktionskanals gewährleistet werden. Denn nur bei monodispersen Blasen ist der Diffusionsweg der Fluormoleküle aus dem Inneren der Blase an die Grenzfläche, und somit die Reaktionszeit und auch die Rate der Wärmeabfuhr, konstant und kontrollierbar.

Für die Anforderungen an die Mikrodüsen gilt also:

1. Die Düse muss gut zu beschichten sein.
2. Die Blasen müssen monodispers abgeschieden werden.
3. Die Blasen sollen einen möglichst kleinen Durchmesser haben.

## 3.2. Modularer Aufbau der fluidischen Chips

Der fluidische Chip ist modular aus drei Waferebenen aufgebaut, welche fest miteinander verbondet sind. Die beiden unteren Ebenen sind aus  $525\ \mu\text{m}$  dicken Siliziumwafern gefertigt, die oberste Ebene besteht aus einem  $500\ \mu\text{m}$  dicken Pyrexwafer (siehe Abbildung 3.1). Somit ergibt sich eine Gesamtdicke des Chips von  $1550\ \mu\text{m}$ . Der transparente Pyrexwafer ist notwendig um die Blasen im Inneren des Chips zu beobachten und experimentell untersuchen zu können. Dies ist für die Versuche der Entwicklungsphase unerlässlich. Der fertig entwickelte Chip wird letztendlich durchgehend aus Siliziumwafern gefertigt werden.

In die unterste Ebene wird der Gaskanal mit einer Tiefe von  $50\ \mu\text{m}$  geätzt. Vor der Mündung zur Düse verjüngt sich der Kanal bis auf  $50\ \mu\text{m}$  Breite und wird dann wieder breiter. Diese Verengung soll die fluidische Kapazität abschirmen, welche durch den makroskopischen Aufbau (das heißt Schläuche, Anschlüsse, Dichtungen etc.) aufgebaut wird. Etwaige Stossentladungen der Gasblasen und damit verbundene Druckschwankungen werden somit schneller abgefangen, indem ein konstantes Druckpotential (welches vor der Verjüngung anliegt) an die Düse weitergegeben wird.

Der Gaskanal führt Fluor zur Düse in der mittleren Ebene, welche wiederum direkt in den Reaktionskanal der obersten Ebene mündet. Der Reaktionskanal hat (abgesehen vom Spezialfall der Mesadüsen, siehe Abbildung 3.2) eine quadratische Querschnittsfläche von  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ . Die Düsen befinden sich exakt in der Mitte des Kanals, das heißt der Abstand von der Düsenmitte zur Wand beträgt  $150\ \mu\text{m}$ . Auf jedem Siliziumchip mit einer quadratischen Grundfläche von  $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$  befinden sich drei Gasdüsen mit drei Gas- und drei Reaktionskanälen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird Isopropanol als Ersatz für Toluol durch den Reaktionskanal gepumpt. Isopropanol besitzt ähnliche Eigenschaften (in Bezug auf beispielsweise Kontaktwinkel und Viskosität) wie Toluol und ist somit ein geeigneter Ersatz, was in Vorarbeiten untersucht wurde [49].

Für die Mesadüsen, welche in Kapitel 3.3 beschrieben werden, ist ein modifiziertes Design notwendig. Der wesentliche Unterschied zu den übrigen Chips ist, dass sich der Reaktionskanal nicht mehr ausschließlich in der obersten Ebene (dem Pyrexwafer) befindet, sondern zusätzlich aus einer Vertiefung in der mittleren Ebene aufgebaut wird (siehe Abbildung 3.2).

### 3. Design der Mikrodüsen

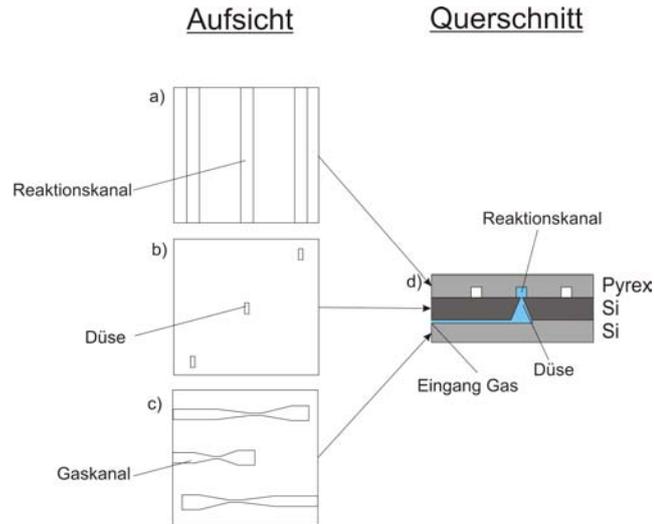


Abb. 3.1.: Der fluidische Chip in der Aufsicht (links) und im Querschnitt (rechts). a) zeigt den obersten Chip (aus Pyrex) mit drei Reaktionskanälen pro Chip. b) Der mittlere Silizium-Chip mit drei Gasdüsen. c) In der untersten Ebene wird das Gas zu den Düsen geführt. d) Im Querschnitt sind die drei Chips in gebondetem Zustand dargestellt (Tripple-Stack). Der Schnitt geht durch die Mitte des Tripple-Stacks. Der Verlauf des Gases vom Gaseingang durch die KOH-Düse in den Reaktionskanal ist blau gekennzeichnet.

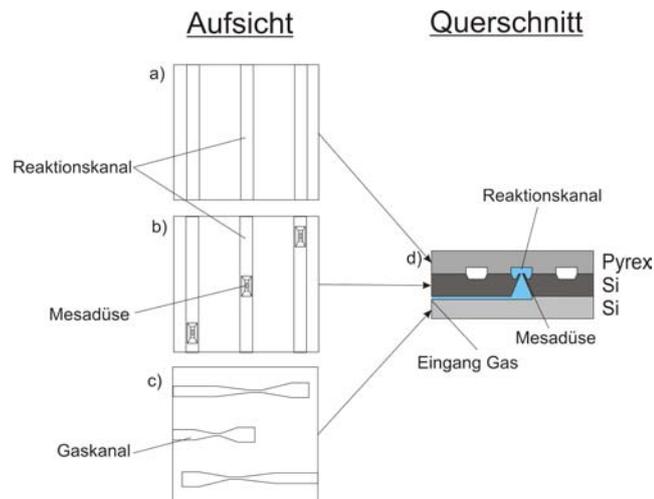


Abb. 3.2.: Der fluidische Chip der Mesadüse in der Aufsicht (links) und im Querschnitt (rechts). a) Die obere Hälfte des Reaktionskanals wird mit einer Tiefe von 120  $\mu\text{m}$  in den Pyrex-Wafer gesägt. b) Silizium-Chip mit den Mesadüsen und der unteren Hälfte der Reaktionskanäle. c) In der untersten Ebene wird das Gas zu den Düsen geführt. d) Im Querschnitt ist der deutlich breitere Reaktionskanal mit den KOH-Ätzgruben neben der Mesadüse zu erkennen.

### 3.2. Modularer Aufbau der fluidischen Chips

Um die Leistung der Mesadüsen mit den übrigen Düsen vergleichbar zu halten wurde beim Design darauf geachtet, dass sich die Größe der Querschnittsfläche des Reaktionskanals nicht verändert. So kann sichergestellt werden, dass die charakteristischen Geschwindigkeiten der Fluide sowie die fluidischen Kennzahlen der verschiedenen Chips vergleichbar sind.

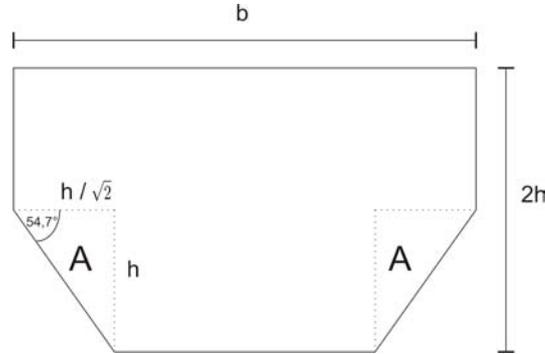


Abb. 3.3.: Die Querschnittsfläche des Reaktionskanals bei den fluidischen Chips der Mesadüsen. Die Form wurde so gewählt, dass die Mesaebene in der Mitte des Kanals liegt. Die Variable  $h$  ist die Höhe der Mesafläche,  $2h$  die Kanalhöhe und  $b$  die Breite des Kanals. An den Seiten sind die charakteristischen KOH-Flanken mit einem Winkel von  $54,74^\circ$  zu erkennen.

Sei  $b$  die Breite des Reaktionskanals der Mesadüse und  $2h$  dessen Höhe, dann gilt nach Abbildung 3.3 für die Querschnittsfläche  $A_M$  des Reaktionskanals der Mesadüse

$$\begin{aligned} A_M &= b \cdot 2h - 2 \cdot A \\ &= b \cdot 2h - 2 \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{\sqrt{2}} \cdot h \right) \\ &= b \cdot 2h - \frac{h^2}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Die Fläche  $A_M$  soll nun der Fläche der quadratischen Kanäle  $A_Q$  entsprechen:

$$\begin{aligned} A_Q &= A \\ \Leftrightarrow A_Q &= b \cdot 2h - \frac{h^2}{\sqrt{2}} \\ \Leftrightarrow b &= \frac{1}{2h} \cdot \left( A_Q + \frac{h^2}{\sqrt{2}} \right). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Mit Gleichung 3.1 lässt sich die Breite  $b$  des Reaktionskanals in Abhängigkeit von dessen Höhe  $2h$  bestimmen. Für  $h = 120 \mu\text{m}$  und  $A_Q = 300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  ergibt sich die Kanalbreite  $b \approx 417,5 \mu\text{m}$ .

### 3.3. Design der Düsen

Aus den Zielsetzungen für diese Arbeit (Kapitel 1.2) und den Anforderungen an die Düsen (Kapitel 3.1.2) wurden Designregeln abgeleitet und umgesetzt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

Aufgrund der Notwendigkeit, die Mikrodüsen mit einer resistenten Schutzschicht zu bedecken wurde KOH-Ätzen als Fertigungstechnologie gewählt. KOH-Ätzgruben haben in (100)-Wafers V-förmige Ätzflanken in einem Winkel von  $54,74^\circ$  (siehe Abbildung 5.5). Diese Ätzflanken sind besonders gut zu beschichten, beispielsweise ließe sich eine Startschicht mittels Sputtertechnologie (zum Beispiel PVD oder HPPMS [50])<sup>1</sup> aufbringen um dann anschließend galvanisch Nickel abzuscheiden.

Allerdings bringt die Wahl dieser Technologie auch einige Einschränkungen mit sich. So sind beim KOH-Ätzen im Allgemeinen lediglich Geometrien möglich, die sich aus Rechtecken zusammensetzen lassen. Unter Berücksichtigung der Möglichkeiten wurden sechs Designvarianten konstruiert.

Jede Düsenvariante soll dabei helfen Erkenntnisse über den Blasenbildungsprozess in dem fluidischen Chip zu sammeln. Ziel letztendlich ist, möglichst kleine und monodisperse Blasen zu erhalten.

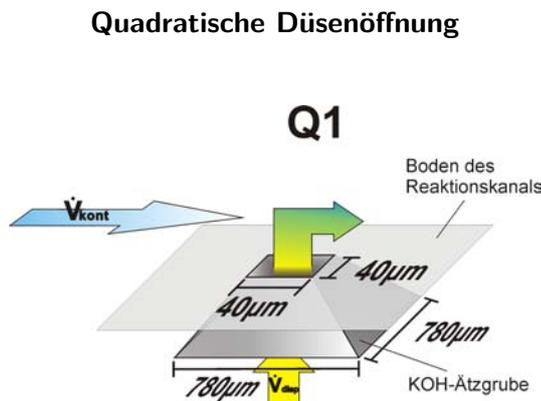


Abb. 3.4.: Die quadratische Düsenvariante Q1 mit einer Düsenfläche von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ . Die KOH-Ätzgrube hat eine Höhe von  $525\ \mu\text{m}$  und eine Grundfläche von  $780\ \mu\text{m} \times 780\ \mu\text{m}$ .

<sup>1</sup>Physical Vapor Deposition (PVD) ist ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten bei der Ionen auf das abzuscheidende Material geschossen werden. Dabei schlagen die Ionen Atome aus dem Material welches sich anschließend auf dem Wafer absetzt.

High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) [50] ist eine spezielle Variante der PVD-Techniken bei der zusätzlich das abzuscheidende Material ionisiert wird um es mittels eines elektrischen Feldes beschleunigen zu können. HPPMS ist geeignet um schwierig zu erreichende Stellen, wie beispielsweise tiefe Gräben (bis zu  $525\ \mu\text{m}$ ), zu beschichten. Es stellt deshalb für die Anwendung des Mikroreaktors zur Direktfluorierung eine besonders interessante Abscheidetechnik dar.

Die erste Designvariante Q1 sind quadratische Düsen mit einer Öffnung von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ . Die Düsen werden, wie alle Düsenvarianten, von der Rückseite des Wafers (Dicke:  $525\ \mu\text{m}$ ) her geätzt. Die Länge der Maskenöffnung  $d_{\text{Ätzmaske}}$  auf der Rückseite in Abhängigkeit der Ätztiefe und der Kantenöange der Düse  $d_{\text{Düse}}$  lässt sich mittels folgender Formel ermitteln<sup>1</sup>:

$$d_{\text{Ätzmaske}} = \sqrt{2} \cdot \text{Ätztiefe} + d_{\text{Düse}}. \quad (3.2)$$

#### Rechteckige Düsenöffnungen

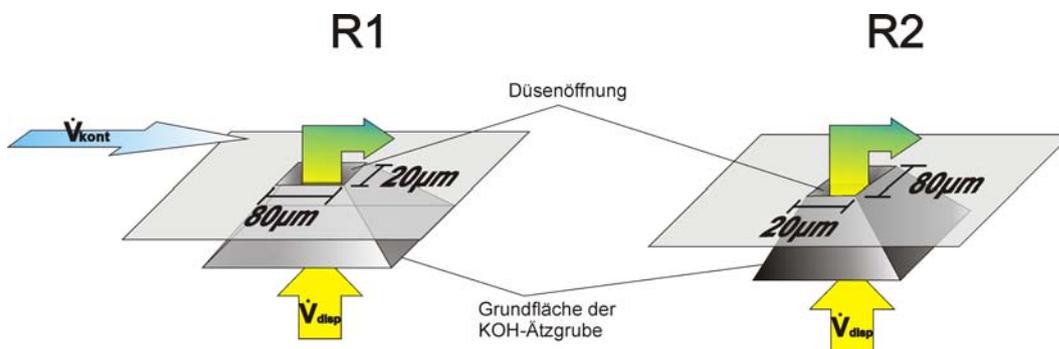


Abb. 3.5.: Die rechteckigen Düsenvarianten R1 mit einer Düsenfläche von  $20\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$  und R2 mit einer Düsenfläche von  $80\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ . Die KOH-Ätzgrube hat eine Grundfläche von  $760\ \mu\text{m} \times 820\ \mu\text{m}$  beziehungsweise  $820\ \mu\text{m} \times 760\ \mu\text{m}$ .

Als Alternative zu der quadratischen Düse Q1 wurde eine rechteckige Variante R1 mit derselben Größe der Öffnungsfläche und den Maßen  $20\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$  konstruiert. Die Düse hat also bei gleichem Volumenfluss der dispersen Phase dieselbe durchschnittliche Geschwindigkeit an der Düsenöffnung, eine Gemeinsamkeit, welche die beiden Düsen besonders vergleichbar macht. R1 wurde zusätzlich noch in einer um  $90^\circ$  gedrehten Variante gefertigt. Bei der Düse R2 mit  $80\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  ist nun nicht mehr die lange Seite parallel zur Flussrichtung der kontinuierlichen Phase ausgerichtet, sondern die kurze.

Durch die Düsen R1 und R2 sollen im Besonderen Erkenntnisse über die Signifikanz des Einflusses der Oberflächenenergie bei der Blasenbildung gewonnen werden (Arbeitsthese B)<sup>2</sup>: Falls die Minimierung der Oberflächenenergie eine wichtige Rolle spielt, sollte Q1 Blasen mit größerem Durchmesser abscheiden als R1 oder R2, da die quadratische Querschnittsfläche näher an der runden Form liegt wodurch die Blasenabscheidung erschwert wird.

<sup>1</sup>Details zur Herleitung des Zusammenhangs sind in Kapitel 5.1.1 zu finden.

<sup>2</sup>Die Arbeitsthese sind in Kapitel 2.4 beschrieben.

### 3. Design der Mikrodüsen

Ein Vergleich zwischen den beiden rechteckigen Düsen R1 und R2 untereinander soll dabei helfen den Einfluss der Kapillarkräfte zu evaluieren (Arbeitsthese C): Zeigt sich bei den Simulationen dass eine der beiden Düsenvarianten einen höheren Kapillarfluss der kontinuierlichen Phase in die Düsenöffnung erfährt als die andere Variante, so sollte diejenige mit dem größeren Kapillareffekt eine höhere Ablösefrequenz haben.

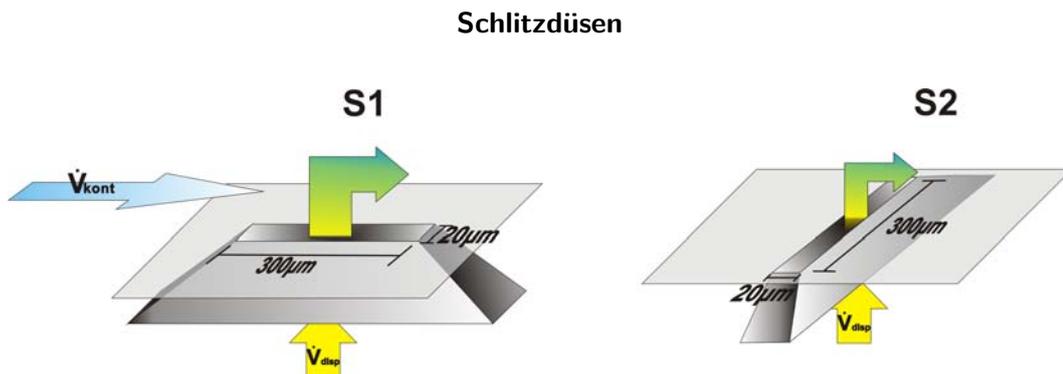


Abb. 3.6.: Die schlitzartigen Düsenvarianten S1:  $20 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  und S2:  $300 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ .

Die Schlitzdüsen S1 ( $20 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) und S2 ( $300 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) stellen langgezogene Varianten von R1 und R2 dar, bei denen das Aspektverhältnis der Düsenöffnungen deutlich erhöht wurde. Die lange Kante ist bei den Schlitzdüsen mit  $300 \mu\text{m}$  15 mal länger als deren kurze Kante, bei den rechteckigen Düsen ist sie mit  $80 \mu\text{m}$  lediglich 4 mal so lang.

Der Effekt der Minimierung der Oberflächenenergie (Arbeitsthese B) könnte sich bei den Schlitzdüsen deutlicher bemerkbar machen als bei den rechteckigen Düsen, da der Querschnitt noch weiter von einer runden Form entfernt ist als bei R1 und R2 oder gar bei Q1. Kleinere Blasendurchmesser wären die Folge, falls die Minimierung der Oberflächenenergie eine große Rolle spielt.

Bei den Schlitzdüsen liegen die kurzen Kantenpaare extrem weit auseinander. Die sich in der Mitte der Düsenöffnung bildenden Blasen sind somit näherungsweise von Einflüssen der kurzen Kantenpaare außer Reichweite. Man kann die Düse also weniger als Rechteck, sondern mehr als Schlitz von näherungsweise unendlicher Länge betrachten. Dies lässt interessante Folgerungen für den Einfluss der Kapillarkräfte (Arbeitsthese C) zu: Der Kapillareffekt sollte bei den Schlitzdüsen sehr geschwächt wirken, da die Anzahl der Kanten in wirkungsvoller Reichweite halbiert wurde. Sind die Kapillarkräfte also signifikant, sollten S1 und S2 deutlich größere Blasen abscheiden.

Vergleicht man die verschiedenen Düsen mit den Schlitzdüsen darf man allerdings nicht vergessen, dass die Fläche der Düsenöffnung von S1 und S2 um den Faktor 3,75 größer ist. Die Schlitzdüsen stellen also eher eine eigene Klasse von Düsen dar und sind weniger für den direkten Vergleich mit den restlichen Düsen geeignet.

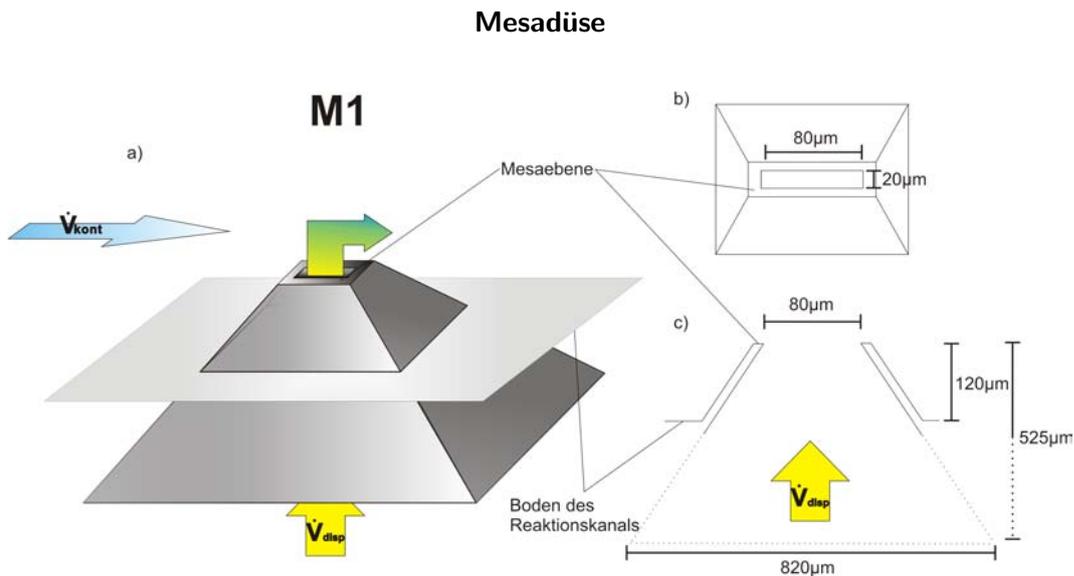


Abb. 3.7.: a) Die Mesadüse M1 mit einer Düsenfläche von  $20\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ . Die KOH-Ätzgrube hat eine Höhe von  $525\ \mu\text{m}$  und eine Grundfläche von  $760\ \mu\text{m} \times 820\ \mu\text{m}$ . b) Aufsicht: Die Grundfläche der Mesadüse im Reaktionskanal (äußerstes Rechteck), die Mesaebene (zweites Rechteck von außen) und die Öffnung der Gasdüse (innerstes Rechteck). c) Querschnitt: Die Öffnung der Mesadüse befindet sich  $120\ \mu\text{m}$  über dem Boden des Reaktionskanals.

Die letzte Düsenvariante ist eine weitere Düse mit derselben Düsenöffnung wie R1, welche aber nicht in den Boden des Reaktionskanals mündet, sondern in einer Mesaebene in der Kanalmitte ihre Düsenöffnung hat. Die Mesaebene befindet sich  $120\ \mu\text{m}$  über dem Boden des Reaktionskanals (siehe Abbildungen 3.2 und 3.7). Die Maße der KOH-Ätzgrube sind mit den Maßen von der Ätzgrube von R1 identisch. Dabei wurde die Größe der Fläche des Querschnitts des Flüssigkeitskanals konstant gehalten, um bei denselben Volumenflüssen der Phasen vergleichbare Durchschnittsgeschwindigkeiten und fluidische Kennzahlen in den Kanälen zu erhalten (siehe Kapitel 3.2).

Lediglich an der Stelle wo die Mesaerhöhung zum Vorschein tritt wird die Querschnittsfläche durch den Pyramidenstumpf der Düse selber stark verkleinert, also genau dort, wo die Blasen entstehen. Dies führt zu einer Erhöhung der Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase was wiederum zu einer Erhöhung der Scherkräfte an der Düsenöffnung führt.

### 3. Design der Mikrodüsen

Die Scherkräfte werden zusätzlich dadurch erhöht, dass die Blasen nun in der Kanalmitte entstehen und nicht am Kanalboden - in einer Höhe von  $120\ \mu\text{m}$  bei einer Kanalhöhe von  $240\ \mu\text{m}$ . Durch das parabolische Strömungsprofil welches in Mikrokanälen vorrangig vorliegt [15, 51] ist gegeben, dass gerade in der Kanalmitte die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten anzutreffen sind (siehe Abbildung 2.6).

Beide Effekte sollten zu einer signifikanten Erhöhung der Scherkräfte führen, und könnten somit Argumente für Arbeitsthese A liefern. Vor allem aber könnte die Mesadüse deutlich kleinere Blasen abscheiden als die anderen Varianten.

Die Mesadüsen M1 wurden mit zwei unterschiedlichen Dicken der Düsenwand gefertigt. Die erste Version hat eine Wanddicke von  $40\ \mu\text{m}$ , dadurch ergibt sich eine Mesaebene mit den Maßen  $60\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ . Die zweite Version soll mit einer Wanddicke von  $80\ \mu\text{m}$  und einer Mesaebene von  $160\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  höhere Ätztoleranzen gewährleisten.

## 4. Simulationen

Simulationen sind eine hilfreiche Unterstützung im Entwicklungsprozess. Sie erlauben eine grobe Abschätzung der zu optimierenden Parameterräume und Prognosen von Trends, noch bevor der erste Prototyp überhaupt gebaut wurde.

Simulationen haben zum Ziel, das Verhalten eines Systems unter der Berücksichtigung von Randbedingungen vorherzusagen [52]. Durch das Simulieren setzt sich der Entwickler schon frühzeitig sehr detailliert mit den zugrundeliegenden physikalischen Vorgängen auseinander. Er entwickelt erste Theorien und wird zu neuen (Design-) Ideen angestoßen, über die es sich - besonders in dieser frühen Phase des Entwicklungsprozesses - nachzudenken lohnt. Des Weiteren ermöglichen Simulationen eine zielgerichtete, effektive Entwicklung und beschleunigen somit den Entwicklungsprozess als Ganzes. Fehlritte und Sackgassen werden vermieden beziehungsweise früher erkannt.

Trotz aller Vorteile von Simulationen ist nicht zu vergessen, dass es keine Gewähr für den Grad der Realitätsnähe der berechneten Daten gibt [52]. Um verlässliche Daten zu erhalten, müssen die numerischen Ergebnisse der Simulation schlussendlich immer experimentell verifiziert werden. Die drei Prozessschritte einer Simulation (Modellierung - Simulation - Verifikation) sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

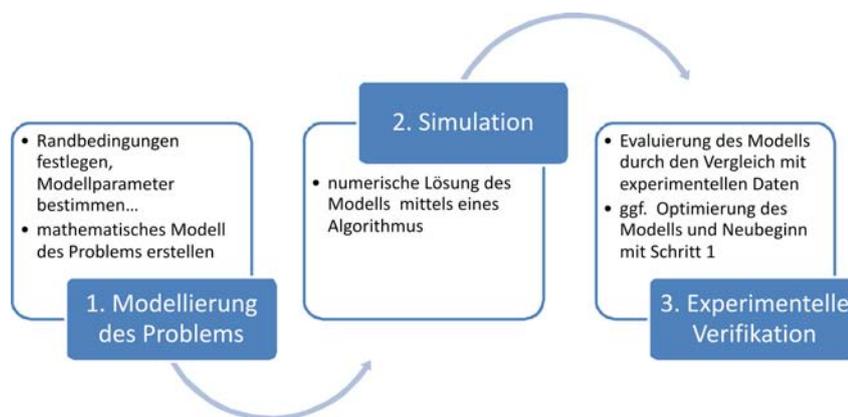


Abb. 4.1.: Die drei Prozessschritte einer Simulation: Modellierung, Simulation und Verifikation.

## 4.1. Theoretische Grundlagen von Computational Fluidic Dynamics (CFD)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Simulationen der numerischen Strömungsmechanik, kurz CFD (engl.: *computational fluid dynamics*), verwendet. In Anlehnung an [52] sind CFD-Simulationen folgendermaßen definiert:

### DEFINITION

Eine CFD-Simulation ist die approximative, numerische Lösung von diskretisierten Navier-Stokes Gleichungen (und daraus abgeleitete partielle Differentialgleichungen) mittels eines rechnergestützten Algorithmus, unter gegebenen Randbedingungen.

In der Fluidik sind die zugrundeliegenden Modellgleichungen die sogenannten Navier-Stokes Gleichungen. Ihre Lösung gibt die Geschwindigkeitsverteilung  $\vec{u}$  in einer Flüssigkeit als Funktion von Ort  $\vec{s}$  und Zeit  $t$ ,

$$\vec{u} = f(\vec{s}, t), \quad (4.1)$$

an.

Die Navier-Stokes Gleichungen werden von drei physikalischen Erhaltungssätzen abgeleitet [52, 53]:

$$\text{Massenerhaltung: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{k=1,2,3} \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0, \quad (4.2)$$

$$\text{Impulserhaltung: } \rho \cdot \frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x_k} = \sum_{k=1,2,3} \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial x_k} + \rho g_i, \quad (4.3)$$

$$\text{Energieerhaltung: } \rho \left( \frac{\partial e}{\partial t} + \sum_{k=1,2,3} u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} \right) = - \sum_{k=1,2,3} \frac{\partial q_k}{\partial x_k} + \sum_{k=1,2,3} \sigma_{ki} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}. \quad (4.4)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Fluids,  $u_k$  die Geschwindigkeitskomponente in  $k$ -Richtung,  $\sigma_{ki}$  der Stresstensor 2. Ordnung (Schubspannung in Richtung  $i$  an zu Richtungsvektor  $k$  senkrechter Fläche),  $g_i$  die Volumenkraft pro Einheitsmasse<sup>1</sup>,  $e$  die innere Energie, und  $q_k$  die Summe der Hitzeflussvektoren aufgrund von Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

Es handelt sich dabei um ein System von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung. Die Navier-Stokes Gleichungen beschreiben die Dynamik eines einphasigen fluidischen Systems. Werden sie mit weiteren physikalischen Effekten gekoppelt, zum Beispiel bei Berücksichtigung mehrerer Phasen, wird das System der

<sup>1</sup>Die Volumenkraft ist in den meisten Fällen die Gewichtskraft beziehungsweise die Trägheitskraft [18].

zu lösenden partiellen Differentialgleichungen zunehmend komplexer. Bis auf einfache Spezialfälle sind die Navier-Stokes-Gleichungen nicht geschlossen lösbar, sodass numerische Lösungen in der Fluidik sehr häufig ihre Anwendungen finden.

Die verbreitetsten Lösungsmethoden der numerischen Strömungsmechanik lassen sich in drei Gruppen unterteilen,

- die Finite-Volumen-Methode (FVM),
- die Finite-Elemente-Methode (FEM),
- und die Finite-Differenzen-Methode (FDM).

Unter diesen drei Hauptgruppen ist die Finite-Volumen-Methode die klassische Standardmethode welche die häufigste Anwendung findet, so auch in dieser Arbeit. Dabei wird das System in diskrete Volumina aufgeteilt, die sogenannten Gitterzellen. Ein Vorteil der FVM ist, dass die Anforderungen an die Gitterzellen relativ gering sind, was unstrukturierte und flexible Geometrien erlaubt [52]. Die zu lösenden partiellen Differentialgleichungen werden für jede Gitterzelle gelöst, unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze und vorher definierter Randbedingungen.

## 4.2. Erstellen der Simulationen mit CFD-ACE+

Abbildung 4.2 bietet einen Überblick über die unterschiedlichen Entwicklungsschritte einer CFD-Simulation.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CFD-Softwarepaket CFD-ACE+ in der Version 2008.2 von ESI Group verwendet. Das Softwarepaket beinhaltet alle notwendigen Softwarekomponenten, um eine CFD-Simulation durchführen zu können:

- CFD-GEOM:  
Erzeugung der Geometrie und Erzeugung der Gitterzellen,
- CFD-ACE-GUI:  
graphische Benutzeroberfläche für den CFD-ACE-SOLVER,
- CFD-ACE-SOLVER:  
Berechnung der Lösung der partiellen Differenzialgleichungen,
- CFD-VIEW:  
Nachbearbeitung und Darstellung des Ergebnisses.

## 4. Simulationen

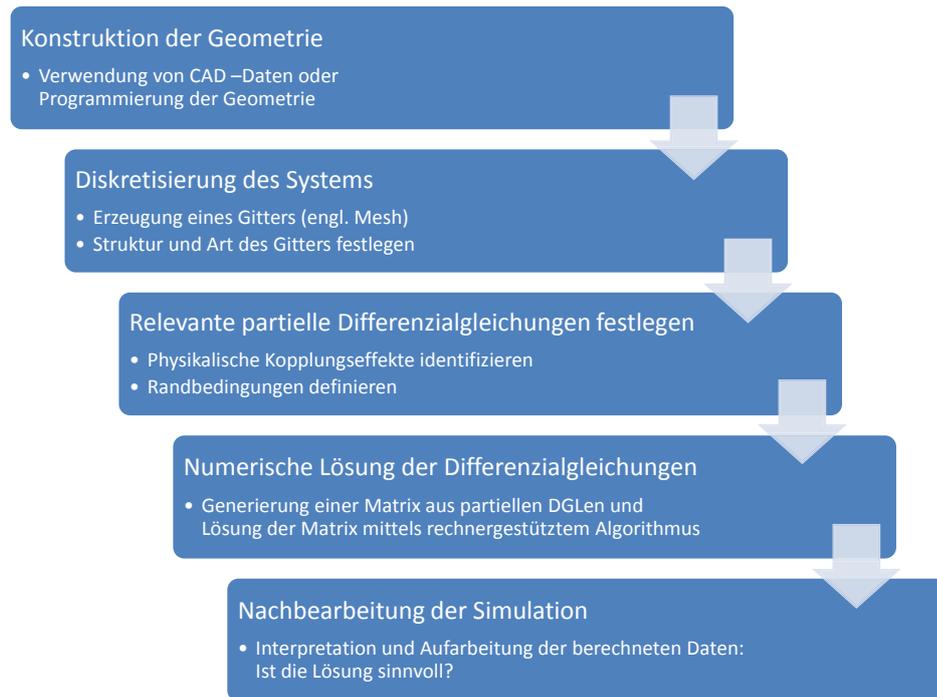


Abb. 4.2.: Der Ablauf der Modellierung von CFD-Simulationen mit der Finite-Volumen-Methode.

### 1. Konstruktion der Geometrie

Die Geometrie der Düsen (samt KOH-Ätzgrube) und des Reaktionskanals wurden in der Programmiersprache *Python* erstellt. Dazu werden in einem ersten Schritt sämtliche Eck- und Verbindungspunkte der Konstruktion in einem kartesisches Koordinatensystem definiert. Die Punkte werden anschließend zu Linien verbunden aus denen dann Flächen und letztendlich die gewünschten Volumina entstehen<sup>1</sup>.

Um sowohl den Rechenzeitaufwand als auch die erforderliche Datenmenge so gering wie möglich zu halten, wurde bei der Konstruktion der Geometrie eine Spiegelebene in der x-z-Ebene durch die Mitte des Reaktionskanals und der Düse gelegt (siehe Abbildung 4.4). Dadurch musste lediglich eine Hälfte des fluidischen Systems konstruiert und simuliert werden. Die Anzahl der notwendigen Gitterzellen halbiert sich und auch der Rechenaufwand wird deutlich kleiner gegenüber der Simulation des kompletten Systems. Da zum einen CFD-ACE+ die symmetrische Spiegelung des Simulationsraumes voll unterstützt und zum anderen der Blasenabriss ein symmetrischer Effekt ist, ist kein Informationsverlust zu erwarten.

<sup>1</sup>Alternativ lässt die Software auch die Konstruktion der Geometrie über eine graphische Benutzeroberfläche beziehungsweise das einlesen von CAD-Dateien zu.

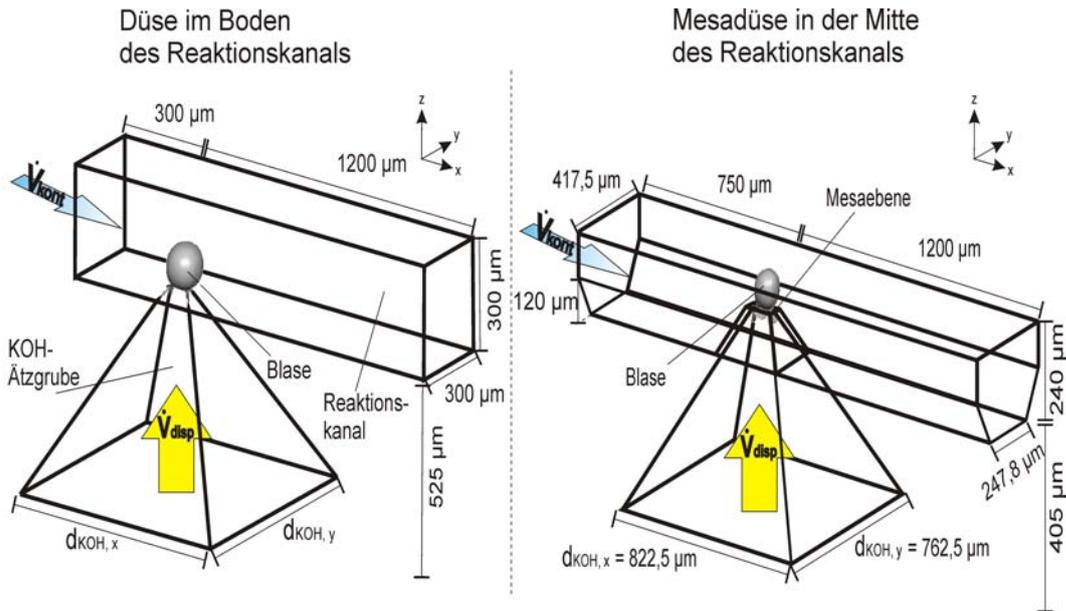


Abb. 4.3.: Konstruktion der KOH-Ätzgrube, der Düse und des Reaktionskanals. Links: Die Grundkonstruktion für die Düsenversionen Q1, R1, R2, S1 und S2. Der Grundriss der KOH-Ätzgrube ist durch die Größen  $d_{KOH,x}$  und  $d_{KOH,y}$  definiert, welche wiederum von Länge und Breite der Düsenöffnung abhängen. Rechts: Die Konstruktion der Mesadüse. Durch die fixen Maße der Düsenöffnung M1 in der Mitte des Reaktionskanals,  $d_{Düse,x} = 20 \mu\text{m}$  und  $d_{Düse,y} = 80 \mu\text{m}$ , ergeben sich nach Formel 5.6 die Maße der KOH-Ätzgrubenöffnung:  $d_{KOH,x} = 822,5 \mu\text{m}$  und  $d_{KOH,y} = 762,5 \mu\text{m}$ .

## 2. Diskretisierung des Systems

In einem zweiten Schritt wurden die Gitterzellen in der zuvor erzeugten Geometrie erstellt (siehe Abbildung 4.4). Bei der Erzeugung des Gitters ist darauf zu achten, dass die Gitterzellen der verschiedenen Bereiche möglichst gleichförmig ineinander übergehen. Es sollten so viele Gitterzellen wie nötig, aber so wenige wie möglich erstellt werden, um bei möglichst geringem Rechenaufwand die erforderliche Genauigkeit zu erreichen.

Die Gitterzellen sind die einzelnen, finiten Volumenblöcke für die die Differentialgleichungen später gelöst werden. Für sie müssen die erwähnten Erhaltungssätze eingehalten und in jedem Iterationsschritt berechnet werden.

Die Erzeugung des Gitters ist wahlweise über eine graphische Benutzeroberfläche (CFD-GEOM) oder direkt in der Python-Datei möglich. Um die Anzahl und die Struktur der Gitterlinien und -zellen schnell und effizient zu optimieren beziehungsweise auf die verschiedenen Düsenvarianten anzupassen, wurde das Gitter mittels Python generiert.

#### 4. Simulationen

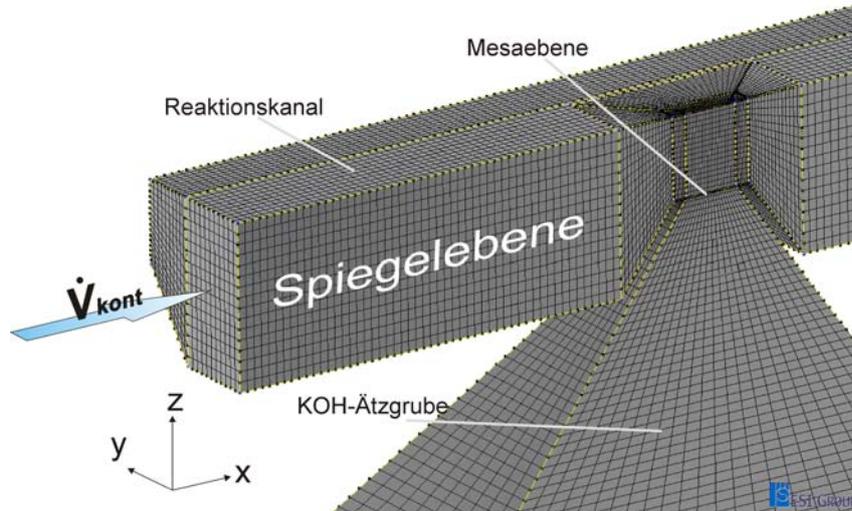


Abb. 4.4.: Die Gitterstruktur der Düse M1. Die Python-Datei zu dieser Geometrie ist in Anhang B zu finden.

### 3. Relevante partielle Differentialgleichungen festlegen

Sind Geometrien und Gitter erzeugt, gilt es die (geometrischen) Randbedingungen, physikalische Kopplungseffekte und Parameter der zu simulierenden Fluide und des Systems als Ganzes festzulegen. So kann CFD-ACE-SOLVER im nächsten Schritt die entsprechenden Differentialgleichungen zur Berechnung der Lösung verwenden.

Als geometrische Randbedingungen wurden die Eingänge der Phasen, die Kanalwände und die Symmetrieebene definiert. An den Eingängen wurde mittels Gleichungen 4.5 und 4.6 ein parabolisches Strömungsprofil (siehe Kapitel 2.2.2) erzeugt:

$$u_x(y, z) = 36 \cdot (h - z) \cdot z \cdot \left(\frac{b}{2} - y\right) \cdot \left(\frac{b}{2} + y\right) \cdot \frac{u_{kont}}{(b^2 \cdot h^2)} \quad (4.5)$$

$$u_z(x, y) = 36 \cdot \left(\frac{d_{KOH,y}}{2} - y\right) \left(\frac{d_{KOH,y}}{2} + y\right) \left(\frac{d_{KOH,x}}{2} - x\right) \left(\frac{d_{KOH,x}}{2} + x\right) \cdot \frac{u_{disp}}{x^2 y^2} \quad (4.6)$$

Dabei gibt  $u_x(y, z)$  die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase in x-Richtung an der Stelle  $(y, z)$  und  $u_z(x, y)$  die Geschwindigkeit der dispersen Phase in z-Richtung an der Stelle  $(x, y)$  an (siehe Abbildung 2.6). Die charakteristische Geschwindigkeit  $u_{kont}$  beziehungsweise  $u_{disp}$  wurde mit Gleichung 2.5 so berechnet, dass aus dem Strömungsprofil der gewünschte Volumenfluss der entsprechenden Phase resultierte. Die Größen  $b$  und  $h$  geben Breite und Höhe des Reaktionskanals an.

Die Phasengrenzfläche ist zum Zeitpunkt  $t = 0$  s flach. Zur Berechnung der Oberflächenform der Phasengrenze zu späteren Zeitpunkten  $t > 0$ , wurde das *Volume of*

*Liquid*-Modul verwendet. Dieses erlaubt die Modellierung der Fluidodynamik zweier nicht mischbaren Fluide, auch wenn diese ein hohes Dichteverhältnis aufweisen wie beispielsweise Toluol und Fluor [54]. Dabei wurde insbesondere die Oberflächenspannung der Grenzschicht berücksichtigt (siehe Tabelle 4.1).

Der Referenzdruck am Kanalausgang (vergleiche Abbildung 2.6) wurde auf  $\rho_0 = 1 \times 10^5$  Pa gesetzt.

Parameter	Wert	Einheit
kin. Viskosität Toluol	$646 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2/\text{s}$
kin. Viskosität Fluor	$7,167 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^2/\text{s}$
Dichte Toluol	866,9	$\text{kg}/\text{m}^3$
Dichte Fluor	3,15	$\text{kg}/\text{m}^3$
Kontaktwinkel Toluol	$15^\circ$	Grad
Oberflächenspannung	$28,4 \cdot 10^{-3}$	N/m

Tab. 4.1.: Physikalische Eigenschaften von Toluol und Fluor bei 25 °C [2]

#### 4. Numerische Lösung der Differentialgleichungen

Es wurden pro Simulation mindestens die Bildung von drei Blasen berechnet um eine hinreichende Konstanz des Ergebnisses überprüfen zu können. Die Simulationsdauer hängt von Anzahl und Struktur der Gitterzellen, den Parametern der Simulation (Fließgeschwindigkeiten der Fluide und geometrische Parameter), dem Konvergenzkriterium der Differentialgleichungen (wurde auf 0,01 gesetzt), und der Rechenleistung der Rechner ab.

Es wurden zwei Rechner (Windows XP Professional 64bit, Dual 3 GHz Intel Core2 Prozessor, 8 GB RAM) verwendet, welche je an zwei Simulationen parallel arbeiteten. Die Rechenzeit reichte von wenigen Tagen bis zu acht Wochen (siehe Tabelle 4.2).

	Q1	R1	R2	S1	S2	M1
#Gitterzellen	311000	286000	212000	224000	276000	77000
Rechenzeit [Wochen]	2 - 8	2 - 6,5	1,5 - 5	0,5 - 1,5	1,5 - 4	3-4
Speicherbedarf pro Rechenschritt	60 MB	46 MB	47 MB	45 MB	30 MB	16 MB

Tab. 4.2.: Vergleich der Rechenzeit und des Platzbedarfs der Simulationen. Die Düse M1 wurde mit wesentlich weniger Gitterzellen modelliert. Sie ist auch als Versuch zu werten, die minimal notwendige Anzahl von Gitterzellen herauszufinden.

## 4. Simulationen

### 5. Nachbearbeitung der Simulation

Ausgewertet wurden die Simulationen mittels CFD-VIEW. Von Interesse waren dabei in erster Linie die Frequenz der Blasenbildung und die Größe der Blasen. Die Frequenz wurde über den Kehrwert der Zeit berechnet, welche die jeweiligen Blasen bis zu ihrer Abformung benötigten. Der Durchmesser wurde über das Volumen der Blasen berechnet<sup>1</sup>.

Des Weiteren bietet die Nachbearbeitung der Simulationen Möglichkeiten den Ablauf des Blasenabrisse sehr genau zu beobachten. So waren viele Einschätzungen und Schlüsse insbesondere über den Kapillarfluss in die Düse und den Einschnürungseffekt des Blasenhalbes bei verschiedenen Parametern und Geometrien möglich. Die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt zusammengefasst.

## 4.3. Ergebnisse der Simulationen

### 4.3.1. Einfluss der Scherkraft auf die Ablösefrequenz

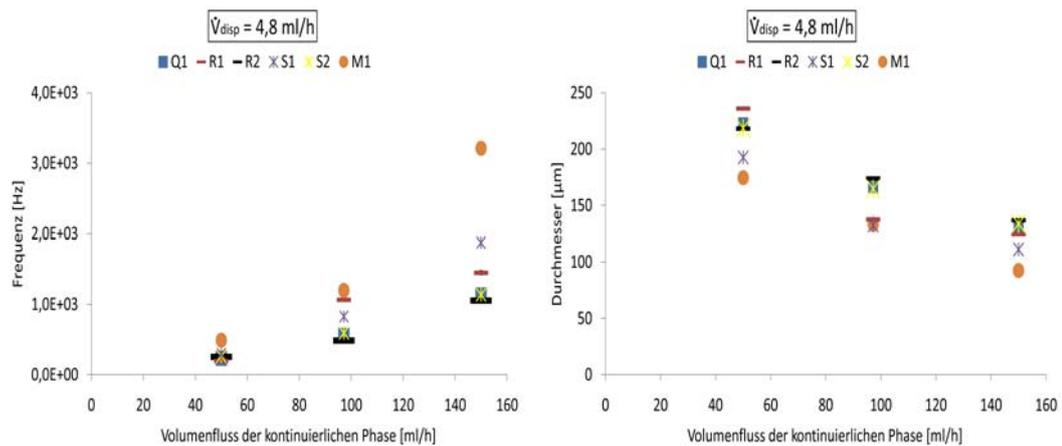


Abb. 4.5.: Die Frequenz (links) und der Durchmesser (rechts) in Abhängigkeit des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase bei  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$

In Abbildung 4.5 sind die Blasenablösefrequenzen den Durchmessern der Blasen, bei einem Volumenfluss der dispersen Phase von  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$ , gegenübergestellt. Man erkennt, dass eine höhere Ablösefrequenz einen geringeren Blasendurchmesser impliziert, da die disperse Phase weniger Zeit hat in die sich bildende Blase zu fließen.

Mit steigendem Volumenfluss der kontinuierlichen Phase steigt die Ablösefrequenz der Blasen. Dies ist als Einfluss der Scherkraft auf die Blasenbildung zu deuten: Je höher der Volumenfluss der kontinuierlichen Phase, desto höher ist die charakteristische Geschwindigkeit der Phase im Reaktionskanal was wiederum die Schub-

<sup>1</sup>Befindet sich die Blase im Inneren des Bereichs  $A < x < B$ , lässt sich das Blasenvolumen mittels der Formel  $sum(volumes() \cdot elemental(x > A \ ?(x < B \ ?1-LiqVOF:0.0):0.0))$  auslesen.

spannung  $\tau_{kont}$  an der Blase die Scherkraft erhöht (vergleiche Gleichung 2.15). In Abbildung 4.6 ist dieser Effekt durch die farbig gekennzeichnete Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase dargestellt.

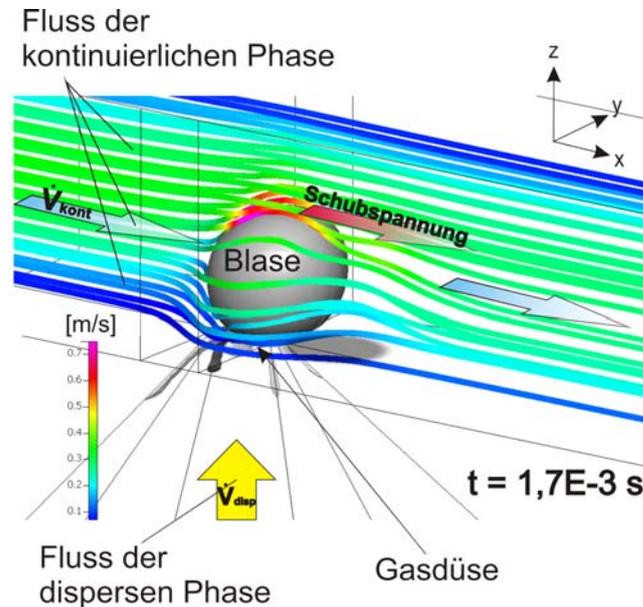


Abb. 4.6.: Simulation der Scherkraft bei  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$ : Die kontinuierliche Phase umfließt die Blase im Reaktionskanal mit unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten, wie durch die Farbskala dargestellt. Bei den hohen Geschwindigkeiten, im roten Bereich oben an der Blase, ist die von dem Fluss der kontinuierlichen Phase erzeugte Schubspannung  $\tau_{kont}$  am Höchsten.

Die Schlitzdüsen S1 und S2 unterschieden sich in den Simulationen nicht merklich von den rechteckigen und quadratischen Düsenvarianten Q1, R1 und R2.

Die Mesadüse M1 zeigte bei den durchgeführten Simulationen die höchste Ablösefrequenz. Dies kann als Bestätigung der in Kapitel 3.3 aufgestellten Argumente für die Konstruktion der Mesadüse bewertet werden: Die lokale Verkleinerung der Querschnittsfläche des Reaktionskanals durch die Mesaerhöhung und die Abscheidung der Düse in der Kanalmitte (in der Mitte des parabolischen Strömungsprofils) führt zu einer Erhöhung der Scherkraft. Somit ist die hohe Ablösefrequenz der Mesadüse ein Argument für den Einfluss der Scherkräfte bei den Simulationen der Blasenbildung.

### 4.3.2. Einfluss des Kapillareffekts

Abbildung 4.8 zeigt die simulierten Düsengeometrien bei den Parametern  $\dot{V}_{kont} = 97,2 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$ .

#### 4. Simulationen

Die Grenzfläche der Phasen ist grau dargestellt und zeigt jeweils eine zu ca. 75 % ausgebildete Gasblase<sup>1</sup> und den Verlauf der Phasengrenzfläche innerhalb der KOH-Düse. Es ist erkennbar, dass die kontinuierliche Phase auf Grund des Kapillareffektes (siehe Kapitel 2.3.3) in die KOH-Ätzgrube eindringt und so die Bildung und Abschnürung des Blasenhalbes unterstützt.

Die Größe und der Verlauf der Phasengrenzfläche lässt Rückschlüsse auf die Höhe des Kapillarflusses zu. Eine hohe Menge an Flüssigkeit in der Gasdüse muss einen hohen Kapillarfluss als Ursache haben, dies ist in den Schaubildern durch die unterschiedliche Größe der roten Pfeile angedeutet. Einen besonders stark ausgeprägten Kapillarfluss zeigt die Mesadüse M1. Da diese ebenfalls die höchste Ablösefrequenz in den Simulationen zeigte ist zu vermuten, dass der Kapillareffekt entscheidend zu einer Verkleinerung der Ablösefrequenz führt.

Für die Abschnürung der Blase ist neben der Höhe auch der genaue Ort des Kapillarflusses innerhalb der Düse von Bedeutung [2, 42]. Der Kapillarfluss entsteht in der Regel an den vier Düsenecken [42]. Bei den Düsen R2 und S1 herrscht allerdings eine ungleiche Verteilung des Kapillarflusses an den Ecken. Vor allem bei der Geometrie von R2 wirkt der Kapillareffekt an den beiden Ecken, welche sich in x-Richtung hinter der Blase befinden, deutlich abgeschwächt. Die sich bildende Blase scheint den Kapillarfluss abzuklemmen da die Scherkraft die Blase an ein Ende der Düse drängt. Daraus folgt ein deutlich geringerer Abschnürungseffekt für diese Düsenvarianten. Die Düse R2 zeigte in der Regel die niedrigste Ablösefrequenz in den Simulationen (vergleiche Abbildung 4.5), was ebenfalls für einen entscheidenden Einfluss des Kapillareffektes auf die Blasenbildung spricht.

Um die Bedeutung dieser unterschiedlichen Ausprägungen des Kapillareffektes bei unterschiedlichen Düsengeometrien zu evaluieren, wurde in einer vorrausgehenden Arbeit [41] eine zu R2 baugleiche DRIE-Düse bei exakt den gleichen Parametern simuliert. Die DRIE-Düse hat also die gleiche Düsenoberfläche wie R2, aber senkrecht verlaufende Wände (siehe Abbildung 4.7). Eine Auswertung der Simulationen ergab, dass die KOH-Düse R2 den schwächsten Kapillarfluss der KOH-Düsen zeigte, und diesen lediglich an zwei von vier Ecken. Die senkrechten Wände der DRIE-Düse hingegen unterstützen den Kapillarfluss viel stärker als die schrägen KOH-Ätzflanken, was zu einer deutlich ausgeprägteren Abschnürung der Blase führte (vergleiche Abbildung 4.7 mit Abbildung 4.8).

Tabelle 4.3 zeigt, dass die simulierte Ablösefrequenz der DRIE-Düse um ca. 115 % ansteigt, und der Durchmesser sich um ca. 20 % verkleinert. Die Düsenöffnung der KOH-Düse R2, welche bei den Simulationen die niedrigsten Ablösefrequenz zeigte, konnte ihre Ablösefrequenz also signifikant durch die senkrechten Wände des DRIE-

---

<sup>1</sup>Da der Blasenabriss der verschiedenen Simulationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgte, wurde eine um ca. 75 % ausgebildete Blase als Vergleichsmaßstab gewählt.

Ätzkanals erhöhen. Die Simulationsbilder zeigen, dass diese Veränderung auf den Kapillareffekt zurückzuführen ist.

Düse	Frequenz	Durchmesser
DRIE-Düse	1044 Hz	138 $\mu\text{m}$
	$\uparrow +114,8\%$	$\uparrow -20,7\%$
KOH-Düse (R1)	486 Hz	174 $\mu\text{m}$

Tab. 4.3.: Vergleich der simulierten Eigenschaften der KOH-Düse R1 mit einer DRIE-Düse mit identischer Düsenöffnung, bei den Parametern  $\dot{V}_{kont} = 97,2 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$ .

Zusammenfassend lässt sich ein dominanter Einfluss des Kapillareffektes bei den Simulationen festhalten. Gründe hierfür sind (a) die nach der Ablösefrequenz geordnete Rangfolge der Düsen untereinander, (b) der Vergleich der Eigenschaften der KOH-Düsen mit den DRIE-Düsen: In beiden Fällen korreliert eine höhere Ablösefrequenz mit einem stärker ausgeprägten Kapillarfluss.

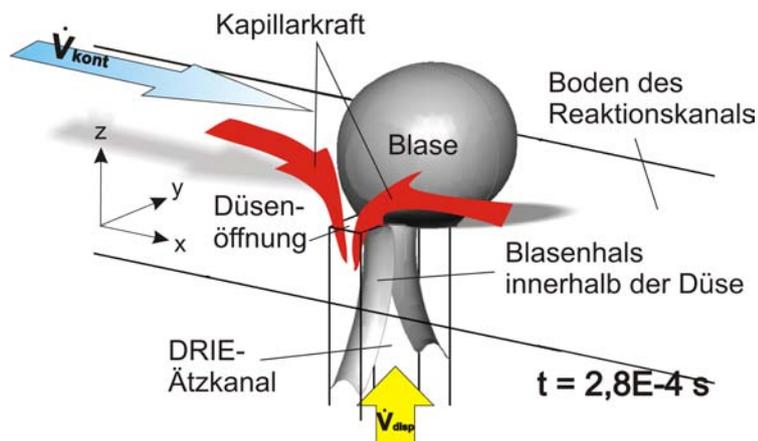


Abb. 4.7.: Die DRIE-Variante von R2 bei den Parametern  $\dot{V}_{kont} = 97,2 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{disp} = 4,8 \text{ ml/h}$ . Der Kapillareffekt führt zu der Bildung eines Blasenhalshalses noch innerhalb der Düse.

#### 4. Simulationen

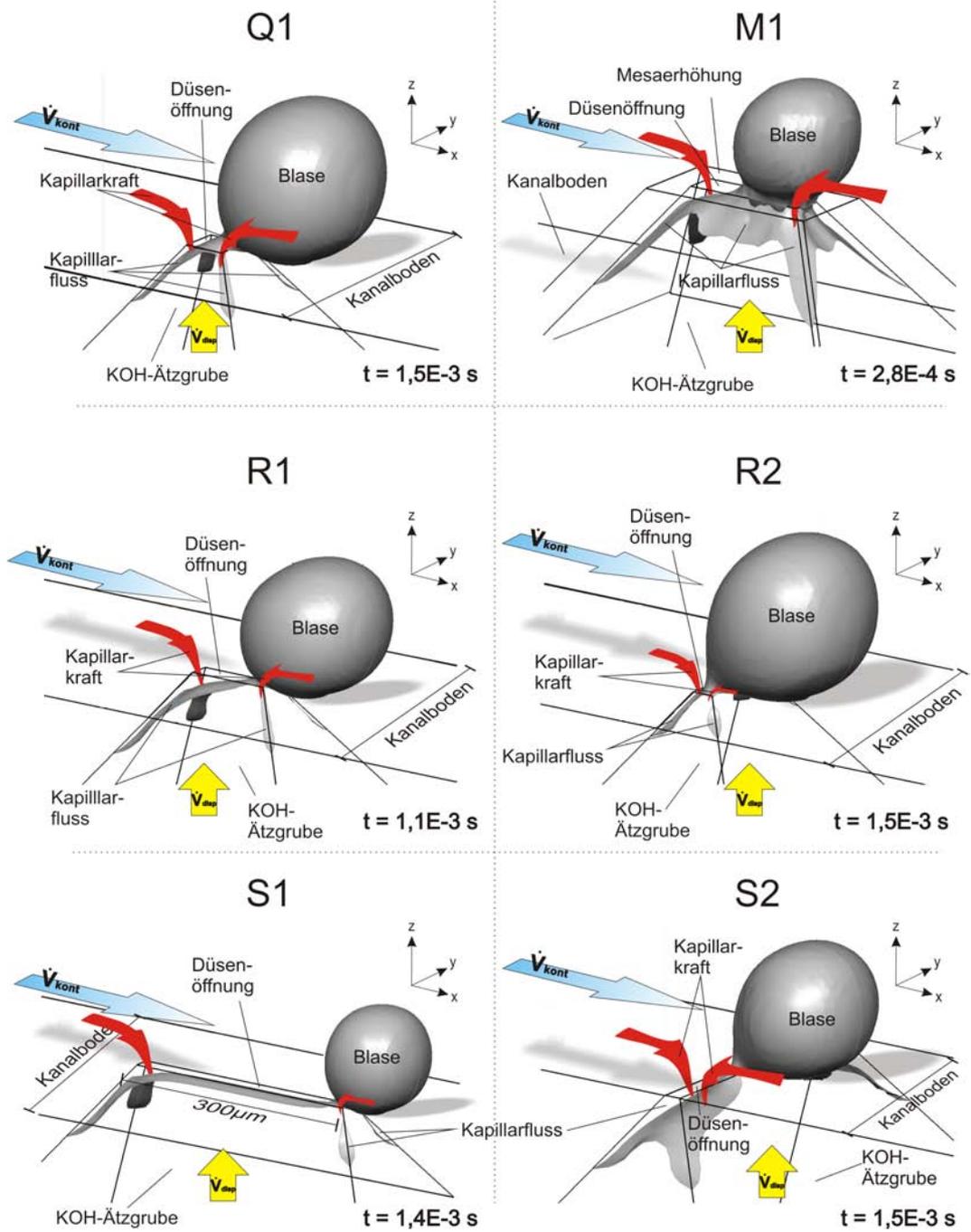


Abb. 4.8.: Simulationsbilder der verschiedenen Düsenvarianten bei einem Volumenfluss der dispersen Phase von  $\dot{V}_{disp} = 4,8$  ml/h und einem Volumenfluss der kontinuierlichen Phase von  $\dot{V}_{kont} = 97,2$  ml/h. Die Größe des roten Pfeils stellt die Stärke des Kapillareffekts an der jeweiligen Düsenhecke dar.

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Im Folgenden soll der Herstellungsprozess der fluidischen Chips mit den darin integrierten Mikrodüsen erläutert werden. Beginnend mit einer allgemeinen Einführung zu den Herstellungstechnologien, wird anschließend die Prozessentwicklung und Fertigung der fluidischen Chips im Speziellen erläutert.

### 5.1. Hintergründe zu den Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik

#### 5.1.1. BULK-Mikromechanik

BULK-Mikromechanik ist ein Sammelbegriff für subtraktive Strukturierungstechniken, in denen selektiv und kontrolliert Material vom Siliziumsubstrat abgetragen wird [55]. Beispiele hierfür sind die Photolithographie oder Nass- beziehungsweise Trockenätzprozesse.

Die BULK-Mikromechanik steht dem Gebiet der additiven Strukturierungstechniken gegenüber: der Oberflächenmikromechanik [55]. Bei der Oberflächenmikromechanik werden Strukturen durch das sequentielle Hinzufügen von Schichten auf das Substrat erzeugt, wie es beispielsweise durch die chemische Dampfabcheidung (CVD) ermöglicht wird.

#### Photolithographie

Die Photolithographie ist ein optisches Reproduktionsverfahren zur Übertragung von Strukturinformationen von einer sogenannten Photomaske in einen Photolack (engl. *photo resist*) [55]. Abbildung 5.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Prozessschritte der Photolithographie.

In einem ersten Schritt wird die Substratoberfläche vorbereitet. Nach einer Reinigung wird das Substrat mit einem Haftvermittler beschichtet. Haftvermittler, wie z.B. Hexamethyldisilazan (HMDS), verbinden sich mit der Substratoberfläche und bilden mit Hilfe ihrer  $CH_3$ -Gruppen eine polare Oberfläche, wodurch die Haftung des Photolacks verbessert wird [51].

Anschließend wird der Photolack durch Rotationsbeschichtung (engl.: *spin coating*) auf dem Substrat aufgebracht. Bei dem photoempfindlichen Lack handelt es sich meist um Polymere (z.B. Polymethylmethacrylat, PMMA), bei denen die Löslichkeit durch eine photochemische Reaktion lokal veränderbar ist. Diese Löslichkeits-

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

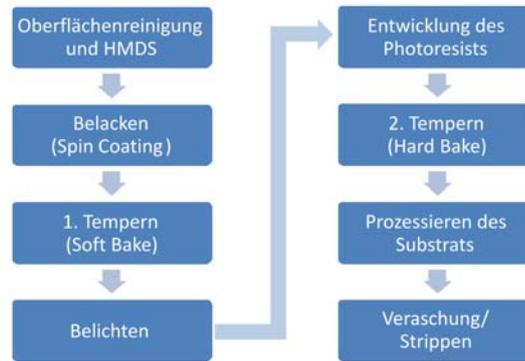


Abb. 5.1.: Die sequentiellen Prozessschritte der Photolithographie.

veränderung ist durch die Bildung (Negativlacke) beziehungsweise das Aufbrechen (Positivlacke) von Kohlenwasserstoffketten der Polymere zu erklären [55].

Durch Ausheizen beziehungsweise Tempern (engl.: *Soft Bake*) wird das Lösungsmittel im Photolack verdampft. Der Photolack verdichtet sich und ist für die Belichtung bereit. Die Belichtungsverfahren unterscheidet man grundsätzlich anhand der Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung, sowie des Abstandes beziehungsweise Kontakts zwischen Maske und Photolack [55].

Nach der Belichtung wird der Lack entwickelt, das heißt im Falle des Positivlackes werden die selektiv belichteten Bereiche vom Substrat durch ein Lösungsmittel abgelöst. In diesem Stadium ist die Struktur der Maske auf dem Substrat erkennbar. Ein zweites Mal wird der entwickelte Lack ausgeheizt (engl.: *Hard Bake*), um ihn für die weitere Prozessierung zu festigen [55].

Nachdem die strukturierte Resistschicht ihren Dienst in den folgenden Prozessschritten getan hat, wird sie wieder entfernt. Diesen Vorgang nennt man Veraschung oder Strippen [55]. Die Veraschung kann entweder nasschemisch (Aceton, Ethanol) oder durch isotropes Plasmaätzen erfolgen.

### Oxidation von Silizium

Da der Photoresist alleine meist nicht widerstandsfähig genug ist um anschließende Ätzprozessschritte zu überstehen, wird eine Dünnschicht eines widerstandsfähigeren Materials als Ätzmaske benötigt [55]. Hier wird oftmals Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) verwendet, da es sich in dünnen Schichten gleichmäßig auf dem Wafer erzeugen lässt. Zudem ist es gegen die meisten nasschemischen Ätzchemikalien sehr widerstandsfähig (abgesehen von Flusssäure (HF)) [55]. Auch durch Kaliumlauge (KOH) wird Siliziumdioxid kaum angegriffen, die Ätzrate einer 55%-igen Kalilauge bei 60 °C beträgt lediglich 54 nm/h (zum Vergleich: Die Ätzrate von Silizium bei gleichen Prozessparametern beträgt 9,89 µm/h) [51].

Siliziumdioxid lässt man in der Regel thermisch auf dem Siliziumsubstrat aufwachsen [55]. Dabei reagiert der Sauerstoff an der Waferoberfläche zu Siliziumdioxid. Es

### 5.1. Hintergründe zu den Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik

bildet sich eine Oxidschicht auf dem Substrat durch die der Sauerstoff nun diffundieren muss, um weiter mit dem Silizium reagieren zu können. Die Aufwachsrate hängt folglich nur zu Beginn von der Reaktionszeit zwischen Silizium und Oxid ab; ab einer gewissen Dicke wird die Oxidationsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit des Oxids durch das Siliziumdioxid bestimmt. Mit zunehmender Oxiddicke verlangsamt sich also das Wachstum [55].

Bei der thermischen Oxidation wird das Silizium des Substrats, durch die Reaktion mit Sauerstoff zu Siliziumdioxid, verbraucht. Das Verhältnis der additiv aufgewachsenen Oxidschicht zu verbrauchtem Silizium des Substrats beträgt 2,27; das heißt das Oxid wächst zu 45 % der Oxiddicke in das Substrat ein [51, 56].

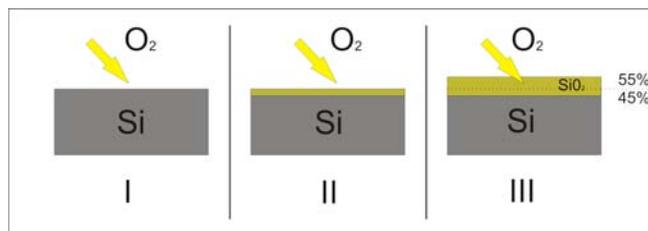
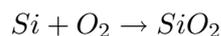


Abb. 5.2.: Aufwachsverhalten von Oxid auf Silizium: Der Si-Wafer wird von einer Sauerstoffatmosphäre umgeben (I), dort reagiert das Silizium der Oberfläche mit dem Sauerstoff zu Siliziumdioxid (II). Nachrückende Sauerstoffmoleküle müssen nun durch die Siliziumdioxidschicht diffundieren um weiteres Siliziumdioxid bilden zu können (III).

Bei der thermischen Oxidation unterscheidet man zwischen der nassen Oxidation und der trockenen Oxidation.

**Trockene Oxidation** Der trockene Oxidationsprozess findet unter reiner Sauerstoffatmosphäre statt. Dabei reagiert Silizium mit Oxid zu Siliziumdioxid:



Dieser Prozess findet in der Regel bei 1000 – 1200 °C statt. Zur Erzeugung von sehr stabilen und dünnen Oxiden wird die Oxidation bei ca. 800 °C durchgeführt [55].

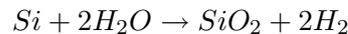
Die Trockenoxidation ist gekennzeichnet durch

- langsames Oxidwachstum,
- hohe Dichte,
- hohe Durchbruchspannung.

**Nasse Oxidation** Bei der nassen Oxidation wird der Sauerstoff durch ein Bubbler-Gefäß mit Wasser (ca. 95 °C) geleitet, so dass sich zusätzlich zum Sauerstoff auch

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Wasser in Form von Wasserdampf am Siliziumsubstrat befindet [55]. Bei der Nassoxidation ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Der Prozess findet bei 900 – 1000 °C statt.

Die nasse Oxidation zeichnet sich durch ein

- hohes Oxidwachstum schon bei geringer Temperatur und durch eine
- geringere Qualität als Trockenoxid aus.

Die Trockenoxidation erzeugt also qualitativ hochwertigere Oxidschichten, hat aber auch signifikant geringere Aufwachsrate (siehe Tabelle 5.1) [55]. Für Schichtdicken über 100 nm sowie Maskierschichten wird in der Regel die nasse Oxidation verwendet [56].

Temperatur	Trockene Oxidation	Nasse Oxidation
900 °C	19 nm/h	100 nm/h
1000 °C	50 nm/h	400 nm/h
1100 °C	120 nm/h	630 nm/h

Tab. 5.1.: Vergleich der Aufwachsrate bei trockener und nasser Oxidation [56].

### Plasma-unterstützte Chemische Dampfabcheidung von Siliziumnitrid PECVD

Eine Möglichkeit zur Abscheidung von dünnen Schichten stellt die chemische Dampfabcheidung dar, kurz CVD (engl.: *Chemical Vapour Deposition*) [55]. Dabei werden geeignete Gase, oft in Verbindung mit einem inerten Trägergas, an der heißen Substratoberfläche thermisch zersetzt. Die dissoziierten Moleküle reagieren nun an der Substratoberfläche und bilden so die abzuscheidende Schicht, beispielsweise Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), welches praktisch nicht von Kaliumlauge (KOH) angegriffen wird und somit eine ideale Ätzmaske darstellt.

Wichtige Prozessparameter sind Druck und Temperatur, nach dem die verschiedenen CVD-Verfahren unterschieden werden [57–59]. Man unterscheidet zwischen der chemischen Dampfabcheidung bei Normaldruck, kurz APCVD, (engl.: *Atmospheric Pressure CVD*); Plasma unterstützter CVD, kurz PECVD (engl.: *Plasma Enhanced CVD*); und dem CVD-Verfahren unter Vakuumatmosphäre, kurz LPCVD (engl.: *Low Pressure CVD*). Zur Abscheidung von Siliziumnitrid werden LPCVD und PECVD am häufigsten verwendet [59].

Für diese Arbeit wurde PECVD angewandt. PECVD erlaubt mit Hilfe einer Plasmaentladung<sup>1</sup> eine Niedertemperatur-Beschichtung mit Substrattemperaturen ab 250 °C [55].

---

<sup>1</sup>Die niedrige Substrattemperatur wird durch die Verwendung des Plasmas als Energiereservoir zur Zersetzung der Reaktionsmoleküle ermöglicht. Durch Rekombination der Elektronen und Ionen im Plasma werden energiereiche Photonen emittiert und das charakteristische violette Leuchten erzeugt.

### Nassätzen: Das KOH-Ätzen

Unter den Begriff des Nassätzens fallen sämtliche Ätzmethode, bei denen die Ätzchemikalien im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Eine weitere Unterteilung wird durch die Zuordnung der Nassätzverfahren in isotrope und anisotrope Ätzverfahren vorgenommen. Isotrope Ätzverfahren ätzen das Substrat mit derselben Ätzrate in alle Richtungen, wohingegen anisotrope Ätzverfahren das Substrat in unterschiedlichen Richtungen mit unterschiedlichen Ätzraten abtragen (siehe Abbildung 5.3). Nassätzverfahren sind in der Regel isotrop [55].

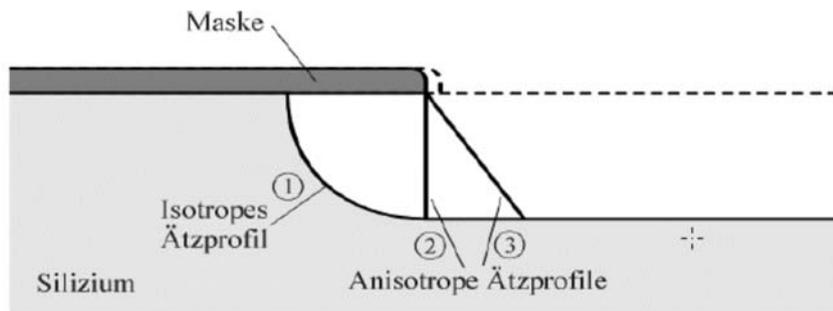


Abb. 5.3.: (1) Beispiel für ein isotropes Ätzprofil: Die Ätzfront breitet sich in alle Richtungen gleich schnell aus. In (2) ist ein anisotropes Ätzprofil dargestellt, wie es zum Beispiel durch reaktives Ionenätzen entsteht (siehe Kapitel 5.1.1). (3) KOH-Ätzprofil in einem (100)-Wafer: Die schräge  $\langle 111 \rangle$ -Ebene hat eine sehr geringe Ätzrate im Vergleich zu den anderen Kristallebenen und bildet somit einen Ätzstop für die Kaliumlauge (KOH). [60].

Ein Beispiel für ein anisotropes, nasschemisches Ätzverfahren ist das KOH-Ätzen. Durch anisotropes Ätzen, an einer vorher strukturierten Öffnung einer Ätzmaske, lässt sich sehr genau und reproduzierbar die Form und Größe von Mikrostrukturen kontrollieren.

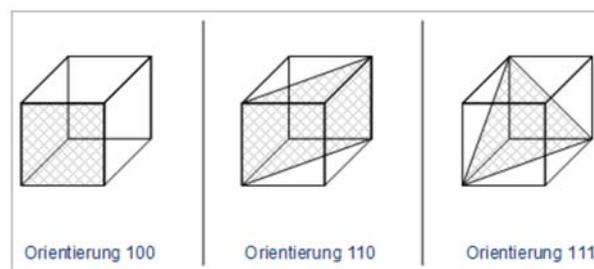


Abb. 5.4.: Kristallorientierungen im kubischen Gittermodell.

Die Anisotropie beim KOH-Ätzen liegt an den unterschiedlichen Ätzraten der Kaliumlauge (KOH) für unterschiedliche Kristallebenen des Siliziumeinkristalls [55]. Die Kristallstruktur eines Siliziumeinkristalls wird als Diamantstruktur bezeichnet. Das Gitter besteht aus zwei sich gegenseitig durchdringenden kubisch flächenzentrierten

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Gittern (fcc). Die Gitterebenen in diesem Kristallgitter besitzen für unterschiedliche Orientierungen unterschiedliche Dichten (siehe Abbildung 5.4). In Silizium hat die  $\langle 111 \rangle$ -Ebene die höchste Dichte, die  $\langle 100 \rangle$ -Ebene eine mittlere Dichte und die  $\langle 110 \rangle$ -Ebene besitzt die geringste Dichte [51]. Die Dichte der Kristallebenen ist ein guter Anhaltspunkt um deren Ätzrate einzuschätzen. Im Falle von Silizium ist die Ätzrate der  $\langle 100 \rangle$ -Ebene ungefähr hundert mal kleiner als die Ätzrate der  $\langle 111 \rangle$ -Ebene. Somit fungiert die  $\langle 111 \rangle$ -Ebene in der Praxis als eine Art Ätzstop. Für die beiden kommerziell erhältlichen Orientierungen an Silizium Wafern, Wafer in der  $\langle 100 \rangle$ -Ebene und Wafer in der  $\langle 110 \rangle$ -Ebene, ergeben sich somit unterschiedliche, anisotrope KOH-Ätzprofile, welche in Abbildung 5.5 skizziert sind.

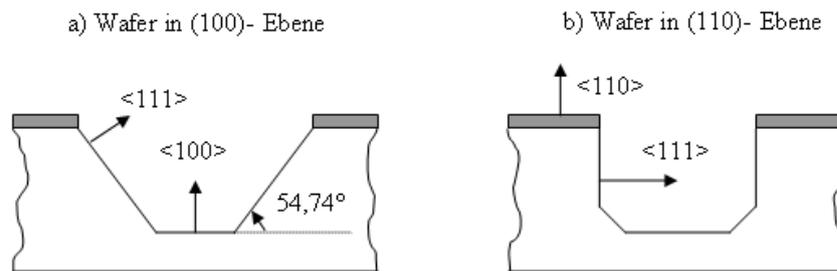


Abb. 5.5.: KOH-Ätzgruben für (100)-Wafer und (110)-Wafer. Bei den (100)-Wafers entstehen V-förmige Ätzflanken unter einem Winkel von  $54,74^\circ$ . (110)-Wafer bilden senkrechte Ätzgruben.

Bei der Konstruktion von Mikrostrukturen mittels des KOH-Ätzverfahren muss der Konstrukteur allerdings auch eine Unterätzung der Ätzmaske beachten. Diese setzt sich aus der Überlagerung von drei Fehlern beziehungsweise Ungenauigkeiten zusammen.

Zum einen ist die  $\langle 111 \rangle$ -Ebene *kein* perfekter Ätzstop. Sie wird mit der Zeit - wenn auch in sehr geringem Maße - von KOH angegriffen. Dies führt zu einer lateralen Unterätzung der Ätzgrube. Ist  $R_{\langle 111 \rangle}$  die Ätzrate der  $\langle 111 \rangle$ -Ebene, so ergibt sich eine laterale Unterätzung  $d_{\langle 111 \rangle}$  der Ätzmaske von [60]

$$d_{\langle 111 \rangle} = \frac{R_{\langle 111 \rangle}}{\sin(54,74^\circ)} \quad (5.1)$$

Die Unterätzrate  $R_{\langle 111 \rangle}$  ist von den Prozessparametern abhängig, also von Konzentration und Temperatur der Kaliumlauge. Ist  $R_{\langle 111 \rangle}$  einmal bekannt, kann sie in nachfolgenden Ätzungen als konstant angenommen werden und bei der Konstruktion der Ätzmaske entsprechend berücksichtigt werden, sofern die Prozessparameter auch konstant gehalten werden.

Der zweite Fehler, der sogenannte Winkelfehler, ist weniger gut kontrollierbar. Bei der Konstruktion der Ätzmaske für einen (100)-Wafer geht der Konstrukteur in der

### 5.1. Hintergründe zu den Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik

Regel davon aus, dass das Flat<sup>1</sup> perfekt in der Orientierung  $\langle 110 \rangle$  des Wafers angebracht ist. Dies ist in der Praxis nicht immer der Fall, was zu einer zusätzlichen Weitung der Ätzgrube auf Grund des in Kapitel 5.2.1 erläuterten Mechanismus führt. Hinzu kommt, dass dieser Winkelfehler für jeden Batch unterschiedlich groß ausfällt da der Fehler bei der Ausrichtung des Flats für jeden Batch anders ist.

Möchte man sehr genau ätzen, ist eine vorangehende Probeätzung mit entsprechender Teststruktur für jeden Batch notwendig. Doch selbst wenn die exakte Ausrichtung des Kristallgitters auf diese Weise ermittelt wurde, ergibt sich durch die Justage der Ätzmaske zu der ermittelten Kristallorientierung ein Justagefehler. Dieser Justagefehler dürfte in der Praxis nicht weit unter dem Winkelfehler liegen, sodass der Konstrukteur mit einem Mindestmaß an Ungenauigkeit rechnen muss.

Drittens sind etwaige Dickschwankungen sowohl von Wafer zu Wafer, als auch innerhalb eines Wafers zu beachten. Nach Formel 5.6 skaliert der laterale Fehler an der Düsenöffnung linear mit dem Faktor  $\sqrt{2}$  mit der Ätztiefe. Bei einer Dickschwankung von  $\pm 5 \mu\text{m}$  ist also eine Fehler von  $\pm 7 \mu\text{m}$  zu erwarten, alleine aufgrund der dritten hier beschriebenen Fehlerart.

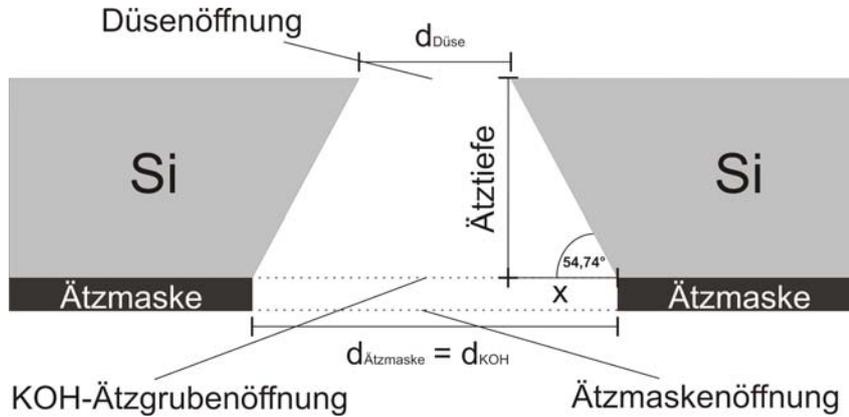


Abb. 5.6.: Berechnung der Ätzmaskenmaße bei der KOH Ätzung.

Die zu ätzende Fläche wird durch eine Ätzmaske begrenzt. Bei Vernachlässigung jegliche Fehler bei der KOH-Ätzung (laterale Unterätzung, Winkelfehler, Schwankungen der Substratdicke), sind die Maße der KOH-Ätzgrubenöffnung  $d_{KOH}$  gleich den Maßen der Ätzmaske  $d_{\text{Ätzmaske}}$ . Die Ätzmasken-Maße berechnen sich gemäß Abbildung 5.6:

$$x = \frac{\text{Äztiefe}}{\tan(54,74^\circ)} \quad \text{und} \quad (5.2)$$

$$\sqrt{2} \approx \tan(54,74^\circ). \quad (5.3)$$

<sup>1</sup>Mit Flat bezeichnet man die abgeflachte Seite des ansonsten runden Wafers. Für einen  $\langle 100 \rangle$ -Wafer ist das Flat in der Orientierung  $\langle 110 \rangle$  angebracht.

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Daraus lässt sich die Länge der Ätzmaske  $d_{\text{Ätzmaske}}$  in Abhängigkeit der Ätztiefe und der gewünschten Länge der Düsenkante  $d_{\text{Düse}}$  berechnen:

$$d_{\text{Ätzmaske}} = 2 \cdot x + d_{\text{Düse}} \quad (5.4)$$

$$= 2 \cdot \frac{\text{Äztiefe}}{\sqrt{2}} + d_{\text{Düse}} \quad (5.5)$$

$$= \sqrt{2} \cdot \text{Äztiefe} + d_{\text{Düse}} \quad (5.6)$$

Die Standardätzmaske für KOH besteht aus einer dünnen Schicht Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und einer darüber liegenden Schicht Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Siliziumnitrid hat keine messbare Ätzrate in KOH, führt aber zu inneren Spannungen des Wafers und somit zur Bruchgefahr [60]. Um diese Schichtspannungen abzubauen, wird zwischen dem Siliziumnitrid und dem Substrat eine dünne Schicht Siliziumdioxid abgelagert. Die so erzielte Ätzmaske hält selbst längsten Ätzzeiten problemlos stand.

### Trockenätzen: Reaktives Ionenätzen (RIE, DRIE)

Trockenätzverfahren ermöglichen reproduzierbare homogene Ätzungen sämtlicher Materialien, die in der Halbleiterfertigung zum Einsatz kommen [55]. Dabei können neben anisotropen Ätzprofilen auch isotrope realisiert werden. Nachteile der meisten trockenchemischen Ätzverfahren sind hohe Anlagen- sowie Prozesskosten [55].

Bei den Trockenätzverfahren werden (reaktive) Gase durch hochfrequente Wechselfelder ionisiert, typisch sind 13,56 MHz und 2,45 MHz, bei einem Druck von 1 Pa und 100 Pa [56]. Sie beinhalten meist die Verwendung eines Plasmas (ionisiertes Gas) oder aber die Verwendung eines Ionenstrahls um Material abzutragen.

Trockenätzverfahren lassen sich drei Gruppen zuordnen [55]:

- **Physikalisches Trockenätzen:** Die Substratoberfläche wird mechanisch durch beschleunigte, inerte Gasionen abgetragen. Das Ätzprofil ist anisotrop und wenig selektiv.  
Beispiel: Ionenstrahlätzen.
- **Chemisches Trockenätzen:** Die Gasionen im Plasma sind reaktiv und zersetzen die Substratoberfläche durch chemische Reaktionen. Sie werden nicht beschleunigt, das resultierende Ätzprofil ist isotrop und selektiv.  
Beispiel: Plasmaätzen.
- **Chemisch-Physikalisches Trockenätzen:** Mischung aus physikalischem und chemischem Trockenätzen. Die beschleunigten Gasionen sind reaktiv und besitzen somit neben ihrer anisotropen, mechanischen Wirkung zusätzlich noch eine isotrope, chemische Komponente.  
Beispiele: reaktives Ionenätzen.

## 5.1. Hintergründe zu den Fertigungstechniken in der Mikrosystemtechnik

Ein wichtiges Beispiel der letzten Gruppe ist das reaktive Ionenätzen, kurz RIE (engl.: *Reactive Ion Etching*). Dabei werden die Gasionen im Plasma durch ein elektrisches Feld auf die Substratoberfläche beschleunigt. Durch ihre kinetische Energie beim Aufprall schlagen sie Material des Substrates - wenig selektiv - heraus. Durch die Vorzugsrichtung der auftreffenden Ionen ist der Materialabtrag weitgehend anisotrop [55].

Der chemische Anteil der Ätzung entsteht durch die Reaktion von freien Radikalen auf der Substratoberfläche beziehungsweise mit dem vorher physikalisch abgetragenen Material. Eine Erhöhung des chemischen Anteils bei der Ätzung lässt sich durch die Erhöhung des Prozessdruckes realisieren. Dadurch nimmt die freie Weglänge der Teilchen ab. Es kommt auf dem Weg der Ionen zu dem Substrat vermehrt zu Kollisionen, die so ihre Richtung fortlaufend ändern [55]. Häufig verwendete Gase sind Chlor- oder Fluorverbindungen:  $SF_6$ ,  $CF_4$  oder  $Cl_2$  [51].

Durchschnittliche RIE-Ätzraten für Silizium liegen zwischen  $100 \text{ \AA}/\text{min}$  und  $450 \text{ \AA}/\text{min}$  [61]. Diese relativ langsamen Ätzraten in Kombination mit der geringen Selektivität haben zu einer Limitierung der Einsatzmöglichkeiten von RIE auf kleine Ätztiefen geführt.

Für tiefere Ätzgruben muss auf den Deep Reactive Ion Etch-Prozess, kurz DRIE, zurückgegriffen werden [55]. Dieses Verfahren - auch Boschprozess genannt - hat deutlich höhere Ätzraten von mehreren Mikrometern pro Minute [51]. Dabei werden senkrechten Ätzkanten während des Ätzprozesses immer wieder passiviert und geschützt, um ein anisotropes Ätzprofil zu erhalten. Nachteile des Boschprozesses sind hohe Anlagen- sowie Prozesskosten, sowie sehr lange Durchlaufzeiten aufgrund der notwendigen, sequentiellen Einzelwaferbearbeitung [55].

### 5.1.2. Verbindungstechniken: Das Waferbonden

Verbindungen und die Kombination verschiedener Wafer spielen in der Mikrosystemtechnik eine besonders wichtige Rolle, denn Strukturierungstechniken sind hier vornehmlich von planarer, zweidimensionaler Natur. Möchte man Systeme mit dreidimensionalen Strukturen konstruieren, verbindet man häufig zweidimensional strukturierte Wafer zu dreidimensionalen Systemen [62]. Waferbondverfahren lassen sich zwei Gruppen zuordnen: Verfahren mit Zwischenschichten (Eutektisches Bonden, Glas-Frit-Bonden, Adhäsives Bonden (also gewöhnliche Klebetechniken)) und Verfahren ohne Zwischenschichten (Direktes Bonden, Anodisches Bonden) [62]. Für diese Arbeit sind lediglich Verfahren ohne Zwischenschichten verwendet worden.

#### Direktes Bonden

Das Silizium-Direktbonden, kurz SFB (engl.: *Silicon Fusion Bonding*), wird verwendet um zwei oder mehr Siliziumwafer miteinander zu verbinden [63]. Die resultierende Verbindung ist stressarm und so fest wie einkristallines Silizium selber [62]. Bei diesem Verfahren wird ein Wafer in der Mitte gegen den anderen Wafer gepresst: Es entsteht der erste Kontaktpunkt. Die Grundlage der mechanischen

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Verbindungen stellen Wasserstoffbrücken und van-der-Waal-Wechselwirkungen im Bereich der Kontaktzone dar [51, 62]. Die übrige Fläche wird dabei zunächst noch mittels Abstandshaltern voneinander getrennt. Anschließend werden die Abstandshalter entfernt und die Silizium-Verbindungsstelle breitet sich vom Zentrum her aus. Die Verwendung von Abstandshaltern ist wichtig um sicherzustellen, dass nur eine sich ausbreitende Verbindungsfront entsteht (von der Mitte des Wafers radial nach außen hin). Mehrere Verbindungsfronten können zum Einschluss von Gasblasen führen. Die hohen Prozesstemperaturen im Bereich zwischen 700 °C und 1200 °C sind ein Nachteil für manche Anwendungen [51]. Der Druck, mit dem die Wafer aufeinandergedrückt werden, beträgt ca. 18 MPa [51, 62].

### **Anodisches Bonden**

Beim anodischen Bonden wird Silizium mit einem natriumhaltigen Glas (typischerweise *Pyrex 7740* oder *Schott 8330* Glas) verbunden [55].

Der Siliziumwafer wird direkt auf eine Heizplatte gelegt, darüber der Glas-Wafer. Die Prozesstemperatur beträgt zwischen 300 °C und 400 °C, ist also deutlich niedriger als beim direkten Bonden (SFB). Auf den Glas-Wafer wird an einen Punkt eine Punktelektrode leicht aufgedrückt, die Heizplatte fungiert als Gegenelektrode [51, 62]. Der Siliziumwafer ist bei den Temperaturen ausreichend eigenleitend. Die Erwärmung bewirkt, dass die im Glas befindlichen Ionen sich freier bewegen können als bei Raumtemperatur. Legt man nun eine äußere Spannung zwischen 500 V und 2000 V an, wandern die Ionen im Glas langsam zur Punktelektrode, wo sie neutralisiert werden [51, 62]. An der Oberfläche des Glases zum Siliziumwafer fehlen immer mehr Ionen: Der Bereich lädt sich negativ auf. Es entsteht eine Raumladungszone. Gleichzeitig ist der Silizium-Wafer durch die externe Spannung positiv geladen. Eine starke elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Waferoberflächen entsteht [55]. Aufgrund der sehr glatten und ebenen Oberflächen von Silizium und Glas besteht nur ein sehr kleiner Abstand zwischen beiden. Die Anziehungskraft entgegengesetzter Elektroden nimmt bei Verringerung des Abstandes zu (Coulomb'sches Gesetz). So werden beide Oberflächen immer enger aneinander gezogen, bis der Punkt erreicht wird, bei dem der Abstand so gering ist, dass die Oberflächenatome des Glases mit denen des Siliziums chemisch reagieren können: Sauerstoff des Glaswafers wird zur Silizium-Glas-Grenzfläche transportiert und reagiert dort mit dem Silizium zu Siliziumdioxid. So entsteht eine dauerhafte Verbindung der Wafer, obwohl dafür die eigentliche Reaktionstemperatur noch nicht erreicht ist [62].

Äußerlich ist dies optisch verfolgbar [62]. Von der Punktelektrode ausgehend, breitet sich eine dunkle kreisförmige Front über die gesamte Fläche aus. Je weiter der Abstand von der Punktelektrode, desto langsamer wandert diese Front. Kleine Störungen der Oberfläche oder Partikel führen zu Gaseinschlüssen. Nach dem Abschalten der Spannung und dem Abkühlen sind beide Wafer nicht mehr voneinander trennbar. Versucht man es trotzdem, befindet sich der Bruch meist im Glas, aber nicht an der Grenzfläche zwischen Glas und Silizium. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien sehr ähnlich sind, ist die resultierende Verbindung sehr stressarm [62].

## 5.2. Prozessentwicklung

Der Herstellungsprozess des fluidischen Chips baut auf dem Herstellungsprozess des Chips mit den DRIE-Düsen [2] auf. Durch die Integration von KOH-Düsen musste der KOH-Ätzprozess angepasst und optimiert werden.

### 5.2.1. Parameteroptimierung des KOH-Ätzprozesses

#### Minimierung der Fehlerquellen beim KOH-Ätzen

Um möglichst präzise zu ätzen, wurde der in Kapitel 5.1.1 beschriebene Winkelfehler minimiert. Die trigonometrische Berechnung des Winkelfehlers auf Grund einer Verdrehung der Ätzmaske zur Kristallstruktur um  $\delta$  Grad erfolgt nach Abbildung 5.7.

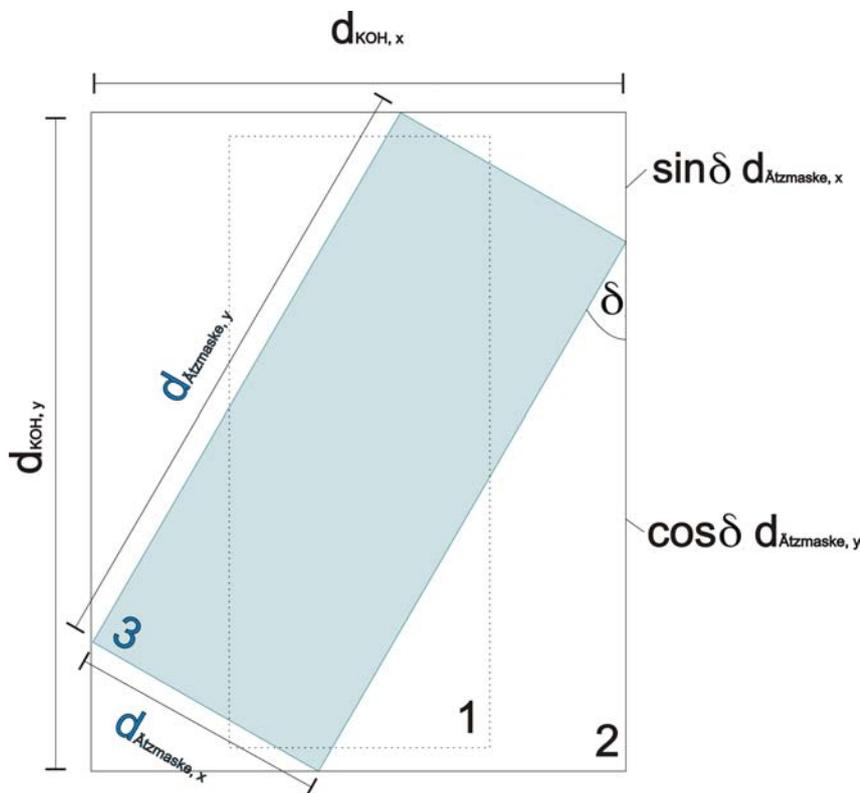


Abb. 5.7.: Das gestrichelte Rechteck (1) stellt die ursprünglich geplante KOH-Ätzgrubenöffnung dar, beziehungsweise die KOH-Ätzgrubenöffnung wenn kein Winkelfehler ( $\delta = 0^\circ$ ) auftritt. Das durchgezogene Rechteck (2) stellt die um den Winkelfehler vergrößerte KOH-Ätzgrubenöffnung bei einer Verdrehung von  $\delta$  dar. Das blaue Rechteck (3) symbolisiert die Ätzmaskenöffnung mit einer Verdrehung zur tatsächlichen  $\langle 100 \rangle$ -Ebene (Rechteck (1)) von  $\delta$ .

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

Bei einer Verdrehung von  $\delta$  gilt für die KOH-Ätzgrubenöffnung in x- ( $d_{KOH,x}$ ) beziehungsweise y-Richtung ( $d_{KOH,y}$ ):

$$d_{KOH,x} = \cos \delta \cdot d_{\text{Ätzmaske},x} + \sin \delta \cdot d_{\text{Ätzmaske},y}, \quad (5.7)$$

$$d_{KOH,y} = \sin \delta \cdot d_{\text{Ätzmaske},x} + \cos \delta \cdot d_{\text{Ätzmaske},y}. \quad (5.8)$$

Es ist problematisch den exakten Wert für den Winkelfehler zu ermitteln, da dieser Fehler immer auch von der Ätzrate der  $\langle 111 \rangle$ -Ebene  $R_{\langle 111 \rangle}$  überlagert wird. Zur Ermittlung des überlagerten Fehlers wurden die Düsen vor und nach dem Ätzen optisch vermessen<sup>1</sup> und statistisch ausgewertet.

Aus der Differenz, zwischen den mittels Gleichung 5.6 berechneten und den gemessenen Düsenmaßen, ließ sich der überlagerte Fehler berechnen. Bei Kenntnis von  $R_{\langle 111 \rangle}$  wurde davon der Fehler auf Grund der  $\langle 111 \rangle$ -Unterätzung abgezogen<sup>2</sup>, um schließlich den Winkelfehler berechnen zu können. Als Ergebnis wurde eine durchschnittliche Verdrehung von  $\delta = 1,1^\circ$  ermittelt.

Unter Berücksichtigung des daraus resultierenden Winkelfehlers, wurden die Maße der Ätzmaske in Tabelle 5.2 angepasst.

Variante	Erwarteter Fehler		Maße der Maske (Länge x Breite)	
	$\langle 111 \rangle$ - Unterätzung	Winkelfehler (Länge; Breite)	ohne Fehler-	mit Fehler-
	[ $\mu\text{m}$ x $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ; $\mu\text{m}$ ]	kompensation [ $\mu\text{m}$ x $\mu\text{m}$ ]	kompensation [ $\mu\text{m}$ x $\mu\text{m}$ ]
40x40	2,9	14,9; 14,9	782 x 782	765 x 765
20x80	2,9	15,6; 14,5	762 x 822	744 x 805
80x20	2,9	14,5; 15,6	822 x 762	805 x 744
20x300	2,9	19,9; 14,4	762 x 1042	740 x 1025
300x20	2,9	14,4; 19,9	1042 x 762	1025 x 740

Tab. 5.2.: Die Maskenmaße mit Fehlerkompensation (letzte Spalte) ergeben sich aus den Maskenmaßen ohne Fehlerkompensation (vorletzte Spalte) abzüglich der zu erwartenden Fehler.

<sup>1</sup>Die Vermessung erfolgte an einem Mikroskop (*Axiotron* von *Zeiss*) welches eine 50- bis 1000-fache Vergrößerung und eine direkte Längenmessung mittels passender Software an einem angeschlossenen PC ermöglicht.

<sup>2</sup>Am Lehrstuhl Konstruktion von Mikrosystemen (IMTEK, Universität Freiburg) wurde in Vorarbeit eine Unterätzrate der  $\langle 111 \rangle$ -Ebene bei einer 30 gew. %-igen Kalilauge und  $80^\circ\text{C}$  von  $0,16 \mu\text{m}/\text{h}$  ermittelt.

### Optimierung der Kompensationsstrukturen

Um die konvexen Ecken der Mesaebene M1 zu schützen sind Kompensationsstrukturen notwendig. Kompensationsstrukturen sind Opferstrukturen, das heißt sie werden während des Ätzvorgangs vollständig weggeätzt. Dadurch werden die Ecken erst von der KOH-Ätze angegriffen nachdem die Kompensationsstrukturen weggeätzt sind. So entsteht für die konvexen Ecken ein Zeitpuffer, welcher durch die Größe und Form der verwendeten Kompensationsstrukturen an den jeweiligen Ätzprozess angepasst werden kann. Untersuchungen zu Kompensationsstrukturen beim KOH-Ätzen sind in der Literatur zahlreich vertreten [64–71]. Am Häufigsten werden an den zu schützenden Ecken sogenannte Tannenbaumstrukturen [20] oder längliche Stege, sogenannte Strahlen (siehe Abbildung 5.8), angebracht.

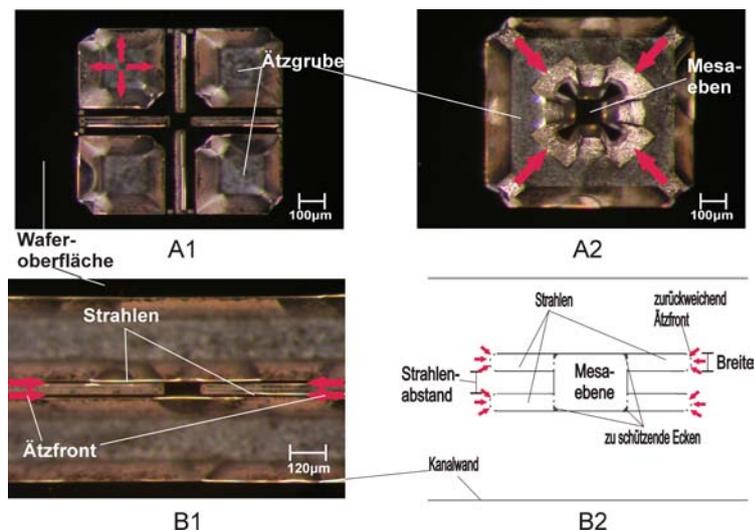


Abb. 5.8.: Strahlen als Kompensationsstrukturen an den konvexen Ecken von rechteckigen Mesaebenen. Die Strahlen auf den Bildern A1 und A2 stellen zwei verschiedene Strahlenvarianten bei einer Ätztiefe von 75 µm dar: Während die Kompensationsstrukturen in Bild A1 kaum angegriffen sind, sind von den Strahlen in Bild A2 nur noch Reste übrig. Die für die Mesaebenen M1 verwendeten Kompensationsstrukturen sind in Bild B1 und B2 dargestellt.

Tannenbaumstrukturen finden Verwendung falls wenig Platz zur Konstruktion der Kompensationsstrukturen vorhanden ist. Ist dagegen ausreichend Platz vorhanden, bieten sich Strahlen an. Über ihre Länge lässt sich die gewünschte Dauer des Schutzes der konvexen Ecken einstellen.

Für eine Ätztiefe von 120 µm war eine Ätzzeit von 105 min notwendig. Für die letztendlich gefertigten Mesaebenen (siehe Abbildungen 5.8 und 5.11) wurden verschiedene Strahlenlängen zwischen 360 µm und 420 µm Länge gewählt, wobei die Abstufung in Schritten von 15 µm erfolgte. So ergeben sich sechs verschiedenen Strahlenlängen. Im Falle der Mesaebene mit den Maßen 120 µm × 60 µm wurden die Strahlen mit einer Breite von 20 µm und einem Abstand zueinander von 20 µm gefertigt. Bei der Mesaebene mit den Maßen 160 µm × 100 µm hatten die Strahlen eine Breite von 25 µm und einem Abstand von 50 µm zueinander.

### 5.2.2. Weiterentwicklung durch die Verwendung von strukturiertem Pyrex

Zur Fertigstellung des fluidischen Chips ist es notwendig, einen Deckel eines optisch durchsichtigen Mediums mit den strukturierten Siliziumwafern zu verbinden. Bisher wurden dazu weitere Siliziumwafer mit Reaktionskanälen versehen und in zwölf Chips der gewünschten Größe vereinzelt. Anschließend wurde mit Hilfe der Siliziumchips eine Gussform aus Silikon hergestellt um schließlich transparente Deckel aus Epoxidharz abformen zu können. Die Verbindung des Epoxidharzdeckels mit den strukturierten Siliziumchips wurde mit einem UV-härtenden Klebstoff (*Vitralit 7980*) realisiert [49].

Nach dem Aushärten des Klebstoff konnte anschließend der Chip vermessen werden. Auf diese Weise kann erfolgreich ein transparenter Deckel für die Chips gefertigt werden. Allerdings ist dies mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Der Klebstoff gelangte bei dem Klebevorgang leicht in den Flüssigkeitskanal und verstopft die sich dort befindliche Düse. Versuchte man dies durch einen vergrößerten Abstand der Klebefront zum Kanal zu vermeiden, entstand zwischen Klebstoff und Reaktionskanal undefinierte Hohlräume, welche den Fluidfluss und somit die Blasengenerierung beeinflussen können [49].

Zudem ist es trotz intensiver Suche schwierig einen Klebstoff zu finden, der sowohl die gewünschten Benetzungseigenschaften besitzt als auch hinreichend resistent gegen die verwendeten Medien ist [49].

Als weiteren Nachteil des indirekten Bondens mittels UV-härtendem Kleber ist aufzuführen, dass jeder Chip einzeln zu verkleben ist. Es ist nicht möglich die beiden Wafer als Ganzes im Reinraum zu verkleben. Dies kann erst nach der Vereinzelnung und für jeden der zwölf Chips eines Waferstacks einzeln geschehen. Neben einem erhöhten Zeitaufwand, hat dies einen deutlich erhöhten Ausschuss durch oben aufgeführte Probleme zur Folge.

Diese Komplikationen können durch die Verwendung von strukturierten Pyrex-Wafern gelöst werden. Dazu werden die Reaktionskanäle der fluidischen Chips in die Pyrexwafer gesägt und anschließend als Ganzes und unter saubersten Bedingungen im Reinraum anodisch gebondet (Details siehe Prozessschritt (X) in Kapitel 5.3.

## 5.3. Fertigung

### 5.3.1. Die Prozessschritte

Abbildung 5.9 gibt einen Überblick über die wichtigsten Prozessschritte zur Herstellung des fluidischen Chips<sup>1</sup>. Der Produktionsprozess ist für alle Düsenvarianten

---

<sup>1</sup>Sämtliche Prozessschritte wurden im IMTEK Reinraum der Reinraumklasse 4 bis 7 (nach DIN EN ISO 14644) an der Universität Freiburg durchgeführt.

gleich, lediglich die Herstellung der Mesadüsen erfordert zwei zusätzliche Prozessschritte, wie in Abbildung 5.10 dargestellt ist.

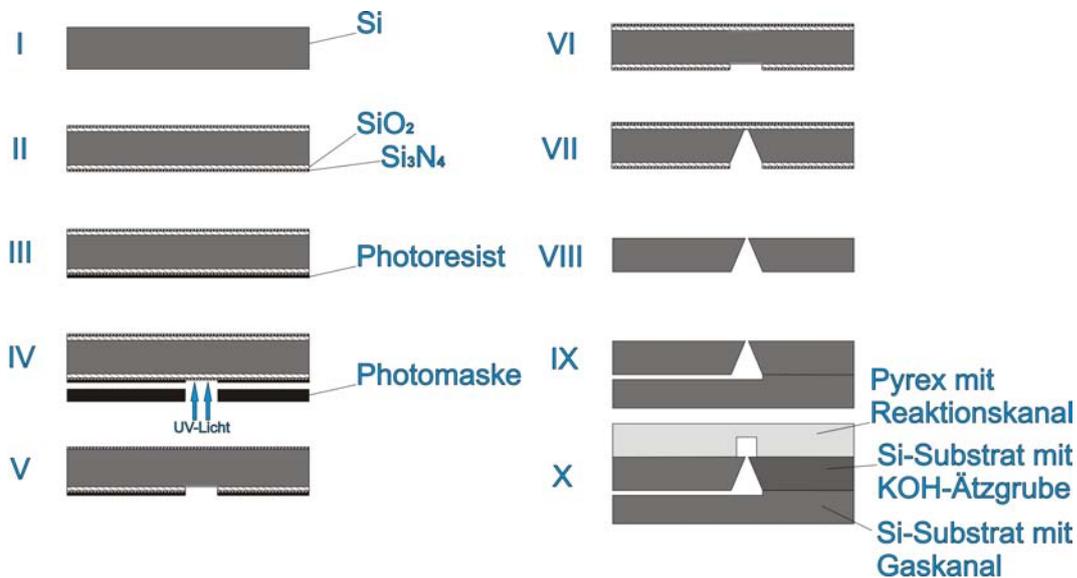


Abb. 5.9.: Die wichtigsten Prozessschritte der Fertigung: (I) Das unstrukturierte Si-Substrat. (II) Oxidation von LPCVD- $SiO_2$  und Abscheidung von PECVD- $Si_3N_4$  als KOH-Ätzmaske. (III) Belackung mit dem Photoresist auf der Rückseite des Substrats. (IV) Belichten und Entwickeln des Photoresists. (V) Selektives Ätzen der KOH-Ätzmaske mittels RIE. (VI) Strippen des Photoresists. (VII) KOH-Ätzen der Gasdüse. (VIII) Entfernen der Ätzmaske mit HF. (IX) Direktbonds der Si-Substrate. (X) Der fertige Triple-Stack: In der obersten Schicht wurde der Reaktionskanal in Pyrex gesägt.

### (I) Standardreinigung des Si-Substrats

Vor der Prozessierung werden die Wafer mittels einer Standardreinigung gereinigt. Die Wafer müssen sowohl von Partikeln als auch von organischen Verunreinigungen, mittels Caro'scher Säure, befreit werden.

### (II) Aufbringen der KOH-Ätzmaske

Um die Gasdüsen mittels KOH in das Siliziumsubstrat zu ätzen, wird eine hinreichend resistente KOH-Ätzmaske ( $SiO_2/Si_3N_4$ -Ätzmaske) benötigt.

Dazu wird mittels feuchter Oxidation thermisches Oxid auf Vorder- und Rückseite des Wafers aufgewachsen. Bei einer Oxidschichthöhe von 300 nm und einer Temperatur von 950 °C beträgt die Prozessdauer ca. 6 h.

Darüber wird mittels PECVD Siliziumnitrid mit einer Höhe von 100 nm beidseitig abgeschieden (Prozesstemperatur: 750 °C, Prozessdauer: 3 h).

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

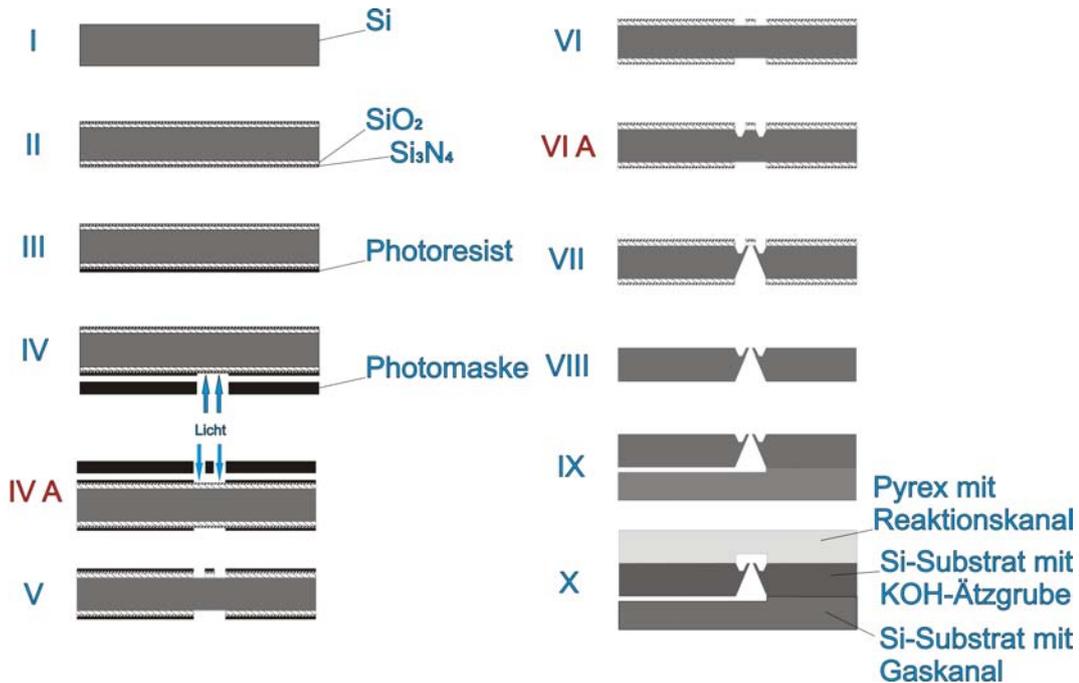


Abb. 5.10.: Die Grafik zeigt die Prozessschritte zur Herstellung der Mesdüsen M1. Die zwei Prozessschritte (IV A) und (VI A) sind die zusätzlich notwendigen Prozessschritte. Zum einen muss die Oberfläche des Substrats mit den Gasdüsen durch eine zweite Belichtung photolithographisch bearbeitet werden (IV A). Zum zweiten muss diese Seite dann vor dem Ätzen der Rückseite mit KOH-Ätze strukturiert werden (VI A).

### (III) & (IV) Photolithographische Strukturierung

Vor der lithographischen Bearbeitung des Wafers muss dieser erneut mittels einer Standardreinigung gereinigt werden. Anschließend wird HMDS als Haftvermittler bei 120 °C aufgebracht.

Der verwendete positive Photolack *AZ 1518*<sup>1</sup> der Firma *Clariant* wird mittels Spin-Coating bei einer maximalen Drehzahl von 4000 1/min mit einer Schichtdicke von 2 µm aufgeschleudert. Nach dem Belacken wird der Wafer bei 100 °C auf einer heißen Platte für 50 s zum ersten Mal getempert (*Soft Bake*).

Die  $SiO_2/Si_3N_4$ -Ätzmaske soll an exakt definierter Stelle geöffnet werden um eine weitere Bearbeitung mittels KOH zu erlauben. Dazu muss erst der darüber liegende Photolack entsprechend belichtet und entwickelt werden.

Zur selektiven Belichtung wurden Masken mit einer Toleranz von 20 µm konstruiert und auf Folien gedruckt. Da auf dem Wafer noch keine Justagestrukturen aufgebracht werden konnten, muss die Justage der Folienmaske an dem Flat des Wafers erfolgen. Im Falle einer Bearbeitung des Wafers mit KOH ist diese Justage beson-

<sup>1</sup>Der Lack hat eine spektrale Sensitivität von 310-440 nm und eine Viskosität von 34,2 cSt bei Standardbedingungen.

ders kritisch, da eine Verdrehung der Maske einen erheblichen Winkelfehler bei der KOH-Ätzung nach sich zieht (siehe Kapitel 5.2.1). Eine Verdrehung von nur  $1^\circ$  macht einen lateralen Fehler bei den Gasdüsen von bis zu  $18\ \mu\text{m}$  aus.

Justage und Belichtung erfolgten am *Maskaligner MA/BA 6* der Firma *Süss*. Es wurde eine Belichtungszeit von 5,6 s bei einer Wellenlänge des blauen Lichts von 365 nm eingestellt. Die Folienmaske lag während der Belichtung mit leichtem Druck auf dem Substrat auf (*Soft Contact*).

Nach der Belichtung des Photolacks muss dieser entwickelt werden. Dazu wird der Entwickler *AZ 351B* bei einer Drehzahl von 500 1/min aufgeschleudert und mit 3500 1/min trocken geschleudert.

Um den Lack für die weitere Prozessierung zu festigen wird dieser normalerweise ein zweites Mal getempert ( $115^\circ\text{C}$ , 50 s). So wurde dies bei den Wafern mit den Gaskanälen (der unterste Wafer des Triple-Stacks) auch durchgeführt. Der Wafer mit den KOH-Düsen (mittlere Wafer im Triple-Stack) enthält allerdings feine Strukturen. Insbesondere die Kompensationsstrukturen haben charakteristische Größen mit nur  $20\ \mu\text{m}$  Abstand. Bei so feinen Strukturen können an den belichteten Bereichen Lackreste bei der Entwicklung hängen bleiben, welche zu Fehlätzungen im weiteren Prozessverlauf führen könnten. Deswegen wurden diese Wafer durch einen RIE-Zwischenschritt (De-scum Prozess)<sup>1</sup> von Lackresten befreit und anschließend erst getempert (mit denselben Prozessparametern wie die Gaskanal-Wafer).

#### **(IV A) Weitere photolithographische Strukturierung bei den Mesadüsen**

Bei den Wafern mit den Mesadüsen muss zusätzlich noch die Substratoberseite photolithographisch bearbeitet werden. Die Prozessparameter sind die gleichen wie in Prozessschritt IV.

#### **(V) Öffnung der KOH-Ätzmaske**

Nachdem die Strukturen von der Folienmaske in den Photolack übertragen wurden, gilt es nun an den entsprechenden Stellen die  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ätzmaske zu öffnen. Dies wird mittels dem RIE-Trockenätzverfahren gemacht.

Ätzstopp ist dabei das Siliziumsubstrat nach einer Ätztiefe von 400 nm ( $100\ \text{nm Si}_3\text{N}_4 + 300\ \text{nm SiO}_2$ ).

#### **(VI) Strippen des Photolacks**

Nachdem die  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ätzmaske geöffnet wurde, wird der Photolack nicht mehr benötigt und durch isotropes Plasmaätzen wegätzt. Der Vorgang dauert 3 min und hat eine Prozesstemperatur von  $220^\circ\text{C}$ .

---

<sup>1</sup>Beim De-scum wird für 2 min bei einem Druck von 2,2 Torr und einer Leistung von 200 W geätzt.

#### **(VI A) KOH-Ätzen des Reaktionskanals bei den Mesadüsen**

Die Substrate mit den Mesadüsen mussten von beiden Seiten mit KOH geätzt werden. Zuerst wurde der Reaktionskanal mit einer Tiefe von 120  $\mu\text{m}$  in die Waferoberseite geätzt. Die Ätzzeit hierfür betrug 105 min bei einer Ätzrate von 68,4  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Die übrigen Prozessparameter sind in Schritt VII nachzulesen. Um die Rückseite vor der KOH zu schützen, wurde der Wafer in eine Dichtung aus Edelstahl gegeben welche lediglich die zu ätzende Waferseite frei gibt.

#### **(VII) KOH-Ätzen der Gasdüsen**

Die Gasdüsen werden durch den kompletten Wafer durchgeätzt (Äztiefe: 525  $\mu\text{m}$ ). Die Konzentration der Kaliumlauge betrug 30% was mit der Messung der Dichte vor dem Ätzen überprüft wurde<sup>1</sup>. Bei einer durchschnittlichen Ätzrate von 70,47  $\mu\text{m}/\text{h}$  betrug die Ätzdauer 7.45 h.

Die Kaliumlauge befindet sich dabei in einem doppelwandigem Gefäß durch dessen Außenwand Öl als Temperiermedium fließt. Die KOH wird auf 80 °C aufgeheizt, wodurch eine Vorwärmzeit von mindestens 1,5 h notwendig ist.

Nach der Herausnahme der Substrate aus dem Ätzbad werden die Wafer für mindestens 20 min in einem Becken mit Reinstwasser gespült.

Die Gasdüsen wurden nach dem Ätzprozess vermessen und ausgewertet. Die statistisch ermittelten Düsenmaße sind in Kapitel 5.3.2 zu finden.

#### **(VIII) Entfernen der Ätzmaske**

Nach der KOH-Ätzung wurde die  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ätzmaske nasschemisch entfernt. Dazu wird der Wafer für 30 min in 10 %ige Flußsäure gegeben und anschließend mittels einer Standardreinigung gewaschen.

#### **(IX) DRIE-Ätzen des Gaskanals und Direktbonden der Siliziumwafer**

Parallel zur Fertigung der Wafer mit den KOH-Gasdüsen wurden die Wafer mit den Gaskanälen hergestellt. Nach einer photolithographischen Definition der entsprechenden Stellen wurden die Gaskanäle mittels DRIE (ICP) in das Substrat geätzt. Für die gewünschte Äztiefe von 50  $\mu\text{m}$  war bei einer Ätzrate von 102  $\mu\text{m}/\text{h}$  eine Ätzdauer von 29 min notwendig.

Schließlich konnten die beiden Siliziumwafer mittels Silizium Direktbonden zusammengefügt werden. Dabei wurden die Wafer mit dem *Substrate Bonder SB 6* der Firma *Süss* bei 400 °C und mit einem Anpressdruck von 3,2 bar (entspricht einer Druckkraft von 2000 N) für 20 min zusammen gedrückt. Die Ausrichtung der beiden Wafer erfolgte mittels Justagestrukturen, welche bei vorangegangenen lithographischen Prozessschritten aufgebracht wurden.

---

<sup>1</sup>Die Dichte wurde mittels eines genormten Schwimmkörpers überprüft und gegebenenfalls durch die Zugabe von Reinstwasser auf 1,28  $\text{g}/\text{cm}^3$  eingestellt.

**(X) Strukturierung und anodisches Bonden des Pyrex-Wafers**

Die Reaktionskanäle wurden an der Maschine *Dicing Saw DAP321* der Firma *Dicso* mittels einem 300 µm breiten Drehmesser in den Pyrex-Wafer gesägt.

Um eine höhere Präzession beim Sägen der Kanäle zu erhalten, wurden diese vor dem Sägen lithographisch mit Photolack auf der Waferoberfläche vorgezeichnet.

Da Pyrex härter als Silizium ist, ist eine erhöhte Abnutzung des Drehmessers beim Sägen zu beachten. Dies machte Nachjustierungen der Höhe des Drehmessers notwendig. Durch anschließende Vermessung und etwaige Nachbearbeitungen wurden maximale Abweichungen der Breite und Höhe des Kanals von lediglich 20 µm (6,67 %) erreicht.

Sind die Reaktionskanäle gesägt, müssen die Pyrex-Wafer anodisch mit dem Silizium-Double-Stack gebondet werden (Heizplatte 380 °C; Punktelektrode 2000 V; Flächelektrode 1000 V). Die Ausrichtung der Wafer erfolgte dabei mittels eines 20 µm tief und 200 µm breit gesägten Justagekanals auf dem Pyrex-Wafer, welcher exakt durch die Mitte des Wafers und parallel zum Flat verläuft. Dieser wurde an entsprechenden Justagestrukturen auf der Oberseite des Siliziumwafers<sup>1</sup> ausgerichtet.

**(XI) Vereinzelung der Chips**

Auf jedem der prozessierten Wafer (Durchmesser: 100 mm) befinden sich zwölf Chips mit den Maßen 2 cm × 2 cm. Diese wurden mit einem Drehmesser der Breite 200 µm, ebenfalls an der *Dicing Saw DAP321* vereinzelt.

Nach der Vereinzelung sollten die Chips schnellst möglichst ausgeschleust werden, damit die Kanäle mit destilliertem Wasser oder Isopropanol ausgespült werden können, bevor der Sägeschlamm festtrocknet.

**5.3.2. Ausbeute und Analyse des Herstellungsprozesses**

Die Fertigung der Mesadüsen M1 konnte im Laufe dieser Arbeit auf Grund von Produktionsfehlern nicht erfolgreich beendet werden. Die Mesaebene wurde bei dem zweiten KOH-Ätzvorgang des Herstellungsprozesses, dem Ätzen des Düsenkanals von der Waferrückseite her, vollständig weggeätzt. Es musste also KOH in den Reaktionskanal der Vorderseite gelangt sein. Dazu musste die Düsenöffnung außerhalb der  $SiO_2/Si_3N_4$ -Ätzmaske auf der Mesaebene durchgebrochen sein (siehe Abbildung 5.11). Als Erklärung der Wegätzung der Mesastruktur kommen mehrere mögliche Fehlerquellen in Frage.

Zum einen könnte die laterale Unterätzung aufgrund der  $R_{\langle 111 \rangle}$ -Unterätzrate erst die Ätzmaske unterätzt haben um anschließend die Mesastruktur vollständig wegzuätzen. Bei einer Ätzrate von lediglich  $R_{\langle 111 \rangle} = 0,16 \mu\text{m/h}$  müsste dazu die Ätzzeit so stark überschritten worden sein, dass diese Möglichkeit auszuschließen ist.

<sup>1</sup>Durch die notwendigen Justagestrukturen beim anodischen Bonden sind Justagestrukturen auf der Oberseite des Wafers mit den Gasdüsen notwendig. Dazu ist eine vorangehende photolithographische Bearbeitung mit anschließendem RIE-Ätzprozess der Oberseite durchgeführt worden, welche in der Beschreibung des Prozessablaufs nicht explizit genannt wurde.

## 5. Prozessentwicklung und Fertigung

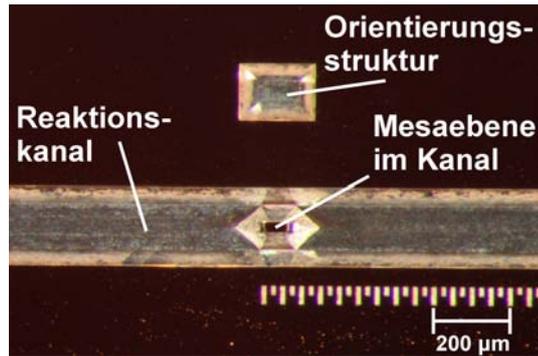


Abb. 5.11.: Die (intakte) Mesaebene im Reaktionskanal mit einer Tiefe von 120  $\mu\text{m}$ . Der Durchbruch der KOH-Düse von der Rückseite des Substrats her ist im Bild noch nicht erfolgt.

Eine signifikante Veränderung der  $R_{\langle 111 \rangle}$ -Unterätzrate zu vorangegangenen, optimierten Ätzprozessen ist ebenfalls auszuschließen, da die Prozessparameter konstant gehalten wurden.

Es könnte aber auch ein Justagefehler der Folienmasken an Ober- und Unterseite des Wafers die erlaubten Toleranzen überschritten haben. Oder die prozessierten Wafer waren deutlich dünner als erwartet, was zu einer Weitung der Düsenöffnung an der Waferoberfläche führen würde. Für eine Fertigung der Mesadüse ist also eine Vermessung und Berücksichtigung der exakten Substratdicke (nach Gleichung 5.6) notwendig, neben der in Kapitel 5.2.1 aufgeführten Parameteroptimierung der KOH-Ätzung.

Die erfolgreich gefertigten Düsenvarianten wurden optisch vermessen und statistisch ausgewertet. Die Maße sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Variante	Empirischer Mittelwert [ $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ]	Standardabweichung [ $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ]	Abweichung von Sollwert
Q1: 40 $\times$ 40	35,5 $\times$ 35,5	1,6 $\times$ 1,6	-21,23 %
R1: 20 $\times$ 80	15,7 $\times$ 76,0	2,6 $\times$ 2,8	-25,42 %
R2: 80 $\times$ 20	76,0 $\times$ 15,7	2,8 $\times$ 2,6	-25,42 %
S1: 20 $\times$ 300	11,8 $\times$ 297,9	1,5 $\times$ 1,6	-57,59 %
S2: 300 $\times$ 20	297,9 $\times$ 11,8	1,6 $\times$ 1,5	-57,59 %

Tab. 5.3.: Mittelwerte und Standardabweichungen der fertig prozessierten Gasdüsen. Die prozentualen Abweichung der Fläche der Düsenöffnung ist bezogen auf den Sollwert in der ersten Spalte.

## 6. Experimentelle Messungen

### 6.1. Ziele der Experimentellen Messungen

Bei den experimentellen Testreihen wurden drei Parameter variiert, welche den zu untersuchenden Parameterraum aufspannen:

1. Die Geometrie der Düsen<sup>1</sup> : Q1, R1, R2, S1, S2,
2. Volumenfluss der dispersen Phase (Stickstoff) :  $5,2 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{disp} \leq 64,8 \text{ ml/h}$ ,
3. Volumenfluss der kontinuierlichen Phase (Isopropanol) :  $25 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{kont} \leq 100 \text{ ml/h}$ .

Ziel der Experimente ist die Durchführung einer Machbarkeitsanalyse (engl: *proof of concept*): Es soll experimentell geprüft werden, ob mit dem vorliegenden Konzept die Anforderungen an die Düsen (siehe Kapitel 3.1.2) erfüllt werden. Dazu sollen die Blasen zum einen hinreichend klein sein, zum anderen müssen die Blasen monodispers abgeschieden werden. Ist dies möglich, muss festgehalten werden bei welchen Prozessparametern die Anforderungen erfüllt werden.

Zusätzlich sollen Daten gesammelt werden, um die Verifizierung der Simulationen zu ermöglichen und Informationen über die beteiligten Blasenablösemechanismen zu sammeln.

### 6.2. Messaufbau

Zur experimentellen Verifizierung der Gasdüsen wurde die Frequenz der Gasblasen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gemessen. Dazu wurde der Chip in einer speziellen Dichtung unter einem Mikroskop positioniert und an die Zuleitungen von Stickstoff und Isopropanol angeschlossen (siehe Abbildung 6.1).

Für die Regelung des Gasflusses wurde der Massedurchflussregler *El-Flow* der Serie *F-200CV* der Firma *Bronkhorst* verwendet. Dieser regelt den Volumenfluss bis zu  $64,8 \text{ ml/h}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,8\%$ . Die Durchflussregelung wird durch ein direkt auf dem Gerätekörper integriertes Ventil gesteuert. Der Massedurchflussregler wurde mittels eines Schlauches an dem Gaseingang der Dichtung des fluidischen Chips angeschlossen.

---

<sup>1</sup>Die Maße zu den Düsenbezeichnungen können in Kapitel 3 nachgelesen werden.

## 6. Experimentelle Messungen

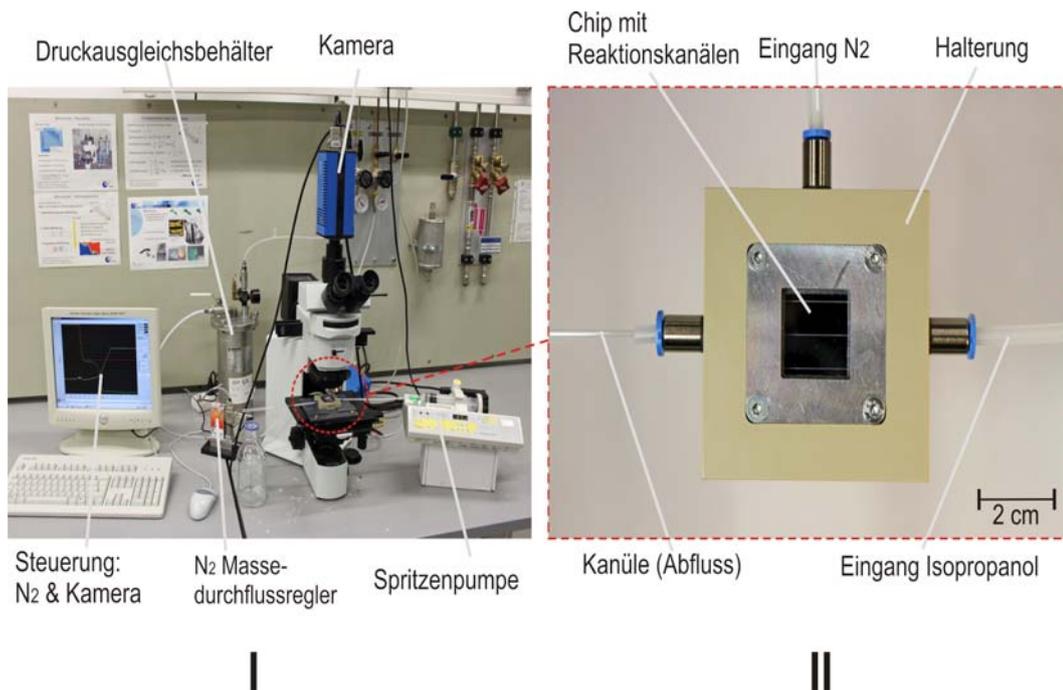


Abb. 6.1.: (I) Kompletter Messaufbau mit Massedurchflussregler, Spritzenpumpe, Mikroskop, Hochgeschwindigkeitskamera und Peripherie.

(II) Der fluidische Chip ( $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ) in der Halterung aus PEEK mit den fluidischen Anschlüssen.

Für die Regelung des Volumenflusses des Isopropanols wurde die Spritzenpumpe *Injectomat 2000* der Firma *Fresenius* verwendet. Die Spritzenpumpe regelt den Flüssigkeitsfluss in einem Bereich zwischen  $0,1\text{ ml/h}$  und  $400\text{ ml/h}$  in Intervallschritten von  $0,1\text{ ml/h}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$ . Die Pumpleistung wird durch einen Schrittmotor erzeugt. Die Spritzenpumpe wurde mittels eines weiteren Schlauches mit dem zweiten Eingang des fluidischen Chips, dem Eingang der kontinuierlichen Phase, verbunden. Eine Silikondichtung zwischen Eingang und Schlauch hält die Verbindung dicht.

Für die Vergrößerung der Vorgänge im Reaktionskanal wurde das Mikroskop *BX 51* von *Olympus* verwendet. An das Mikroskop kann direkt eine Kamera angeschlossen werden um ein Bild der vergrößerten Probe aufnehmen zu können.

Die Gasblasen, welche mit einer Frequenz von bis zu  $6000\text{ Hz}$  abgeschieden wurden, wurden mit der Hochgeschwindigkeitskamera *pco.1200 s* der Firma *PCO* vermessen. Die Kamera hat eine maximale Auflösung von  $1280 \times 1024$  Pixeln. Die Hochgeschwindigkeitskamera kann, je nach Auflösung, zwischen 501 und 32023 Bilder pro Sekunde aufnehmen. Sie besitzt einen internen Speicher, der bis zu 10470 Bilder speichern kann und verfügt über eine Firewireschnittstelle, über die sie mit dem Rechner verbunden werden kann. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Belichtungs-

zeit von  $150 \mu\text{s}$  (und keine Verzögerungszeit) eingestellt, was einer Bildfrequenz von  $6667 \text{ Hz}$  entspricht.

Der Ausgang des Reaktionskanals wird mit einer Kanüle aus der Medizintechnik verbunden (siehe Abbildung 6.1). Durch die Verwendung einer Kanüle an Stelle eines herkömmlichen Schlauches konnten Druckschwankungen im Reaktionskanal minimiert werden, welche durch eine Akkumulation der Gasblasen beim Übergang vom Ausgang des Reaktionskanals in den Schlauch verursacht.

### 6.3. Durchführung der Messungen

Um die Gasdüsen zu charakterisieren, wurde die Ablösefrequenz experimentell bestimmt und in den Durchmesser und die spezifische Oberfläche der Blasen umgerechnet. Dazu wurde im Wesentlichen der Volumenfluss der dispersen Phase (Stickstoff), bei entscheidenden Kombinationen der anderen beiden Parametern (Düsengeometrie und Volumenfluss der kontinuierlichen Phase) variiert. So konnte getestet werden, wie die spezifische Oberfläche durch eine Variation des Flusses der dispersen Phase skalierbar ist.

Zur Bestimmung der Frequenz  $f$  der Blasenbildung wurden Videos der Gasblasen im Reaktionskanal gemacht. Mit Hilfe der Videos wurde die Anzahl der Einzelbilder gezählt, die notwendig waren, um zwei verschiedene Blasen an exakt derselben Stelle im Kanal vorzufinden. Zusätzlich wurde die Anzahl der Blasen gezählt, welche sich zwischen diesen beiden Blasen befand. Die Dauer der Bildung einer Blase  $t_{Blase}$  berechnet sich, bei Kenntnis der Belichtungszeit  $t_{Bild} = 150 \mu\text{s}$ , mittels dem Zusammenhang

$$t_{Blase} = t_{Bild} \cdot \frac{\#Bilder}{\#Blasen}. \quad (6.1)$$

Die Frequenz ist der Kehrwert der Dauer der Bildung einer Blase:

$$f = \frac{1}{t_{Blase}}. \quad (6.2)$$

Es wurden für jede gemessene Parameterkombination mindestens drei verschiedene Videos mit je zwei Messungen pro Video aufgenommen und statistisch gemittelt. Die gemessenen Frequenzen hatten eine Abweichung von  $\pm 0,5\%$  bis  $\pm 1,7\%$ .

Das Volumen der Gasblasen  $V_{Blase}$  wurde mittels des Volumenflusses  $\dot{V}_{disp}$  der dispersen Phase berechnet:

## 6. Experimentelle Messungen

$$V_{Blase} = V_{disp} \cdot t_{Blase} \quad (6.3)$$

$$= \frac{\dot{V}_{disp}}{f} . \quad (6.4)$$

Zur Berechnung des Durchmessers der Gasblasen  $d_{Blase}$  wurden die Blasen als näherungsweise kugelförmig betrachtet. Dass dies eine gute Näherung ist, ergibt sich aus der Minimierung der Oberflächenenergie, welche in der Mikrofluidik ein sehr dominanter Effekt ist (Kapitel 2.2.1), aus den Auswertungen und Bildern der Simulationen (Kapitel 4.3) und aus den Aufnahmen aus Abbildung 6.2.

Mit der Annahme, dass das Volumen der Blase  $V_{Blase}$  dem einer Kugel  $V_{Kugel} = \frac{\pi}{6} d_{Blase}^3$  entspricht,

$$V_{Blase} = V_{Kugel} \quad (6.5)$$

$$= \frac{\pi}{6} d_{Blase}^3 , \quad (6.6)$$

erhält man den Zusammenhang für den Durchmesser der Gasblasen. Unter Verwendung von Gleichung 6.4 gilt

$$d_{Blase} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot V_{Blase}} \quad (6.7)$$

$$= \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot \frac{\dot{V}_{disp}}{f}} \propto f^{-\frac{1}{3}} . \quad (6.8)$$

Die aus der Frequenz berechneten Werte des Durchmessers wurden maßstabsgetreu in die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera eingezeichnet um stichprobenartig die Plausibilität der gemessenen Daten zu überprüfen. In Abbildung 6.2 ist der mittels Gleichung 6.8 berechnete Wert des Durchmessers  $d_{Blase,1}$  durch die weißen Kreise gekennzeichnet. Die roten Kreise mit Durchmesser  $d_{Blase,2}$  wurden manuell in das Bild eingezeichnet und anhand zuvor vermessener Referenzlängen (beispielsweise die Länge der Düsen oder die Breite des Reaktionskanals) ausgemessen.

Die gemessenen Durchmesser  $d_{Blase,2}$  waren in der Regel 8% bis 20% größer als die aus der Frequenz  $f$  und dem Volumenfluss  $\dot{V}_{disp}$  ermittelten Durchmesser  $d_{Blase,1}$ . Eine Analyse der Abweichungen kam zu dem Schluss, dass eine systematische Überschätzung des Durchmessers beim Einzeichnen der Blasenoberfläche in die Videoaufnahmen auf Grund von optischen Effekten<sup>1</sup> die Ursache der Diskrepanz sein könnte.

Ein weiterer Grund für die Diskrepanz könnte das Übersteuern des Masseflussreglers in Bezug auf die Stickstoffzufuhr sein. Der Hersteller gibt Schwankungen des

<sup>1</sup>Es ist problematisch die Blasen bei derart hohen Fließgeschwindigkeiten und schlechten Lichtverhältnissen scharf zu stellen. Zudem ist es schwierig den eigentlichen Rand der Blasen von Schatteneffekten auf dem Kanalboden zu unterscheiden (siehe Abbildung 6.2).



Abb. 6.2.: (I) Die quadratische Düse Q1 bei den Parametern  $\dot{V}_{disp} = 18 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$ . Der Blasendurchmesser  $d_{Blase,1} = 162,4 \mu\text{m}$ , welcher aus der Frequenz berechnet wurde, ist kleiner als der manuell eingezeichnete Blasendurchmesser  $d_{Blase,2} = 193,9 \mu\text{m}$ . Die bereits vermessenen Referenzlängen (Düsenmaß=33,2  $\mu\text{m}$ , Kanalbreite 308  $\mu\text{m}$ ) sind gelb gekennzeichnet.

(II) In dem Mikrokanal sieht man die Düse S1 bei den Parametern  $\dot{V}_{disp} = 54 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{kont} = 100 \text{ ml/h}$ , mit den Referenzlängen Düsenmaß=298  $\mu\text{m}$ , Kanalbreite 304  $\mu\text{m}$ . Der aus der Frequenz berechnete Durchmesser  $d_{Blase,1} = 228,5 \mu\text{m}$  ist kleiner als der gemessene Durchmesser  $d_{Blase,2} = 260,5 \mu\text{m}$ .

mit Stickstoff genormten Masseflussreglers von lediglich 0,8% an. Eine Überprüfung der Genauigkeit war nicht möglich, da ein Masseflusssensor zur Verifizierung der Angaben nicht zur Verfügung stand.

Mittels der Frequenz und dem Durchmesser der Blasen lässt sich eine dritte interessante Größe berechnen: die spezifische Oberfläche der Blasen  $O_{spez}$ . Sie gibt die bei der Direktfluorierung aktive Oberfläche der Blasen im Verhältnis zum Volumenfluss der kontinuierlichen Phase  $\dot{V}_{kont}$  wieder. Mit der Formel der Oberfläche der Blase ( $\pi d_{Blase}^2$ ) berechnet sich die spezifische Oberfläche zu

$$O_{spez} = \frac{f \cdot \pi d_{Blase}^2}{\dot{V}_{kont}} \propto f^{\frac{1}{3}} \quad (6.9)$$

## 6.4. Ergebnisse der Messungen

### 6.4.1. Ablösefrequenz und Durchmesser der Blasen

In Abbildung 6.3 wird die Ablösefrequenz dem Durchmesser der Blasen gegenübergestellt. Wie erwartet (vergleiche Gleichung 6.8), scheiden Düsen mit hoher Ablösefrequenz Blasen mit kleinem Durchmesser ab und umgekehrt.

## 6. Experimentelle Messungen

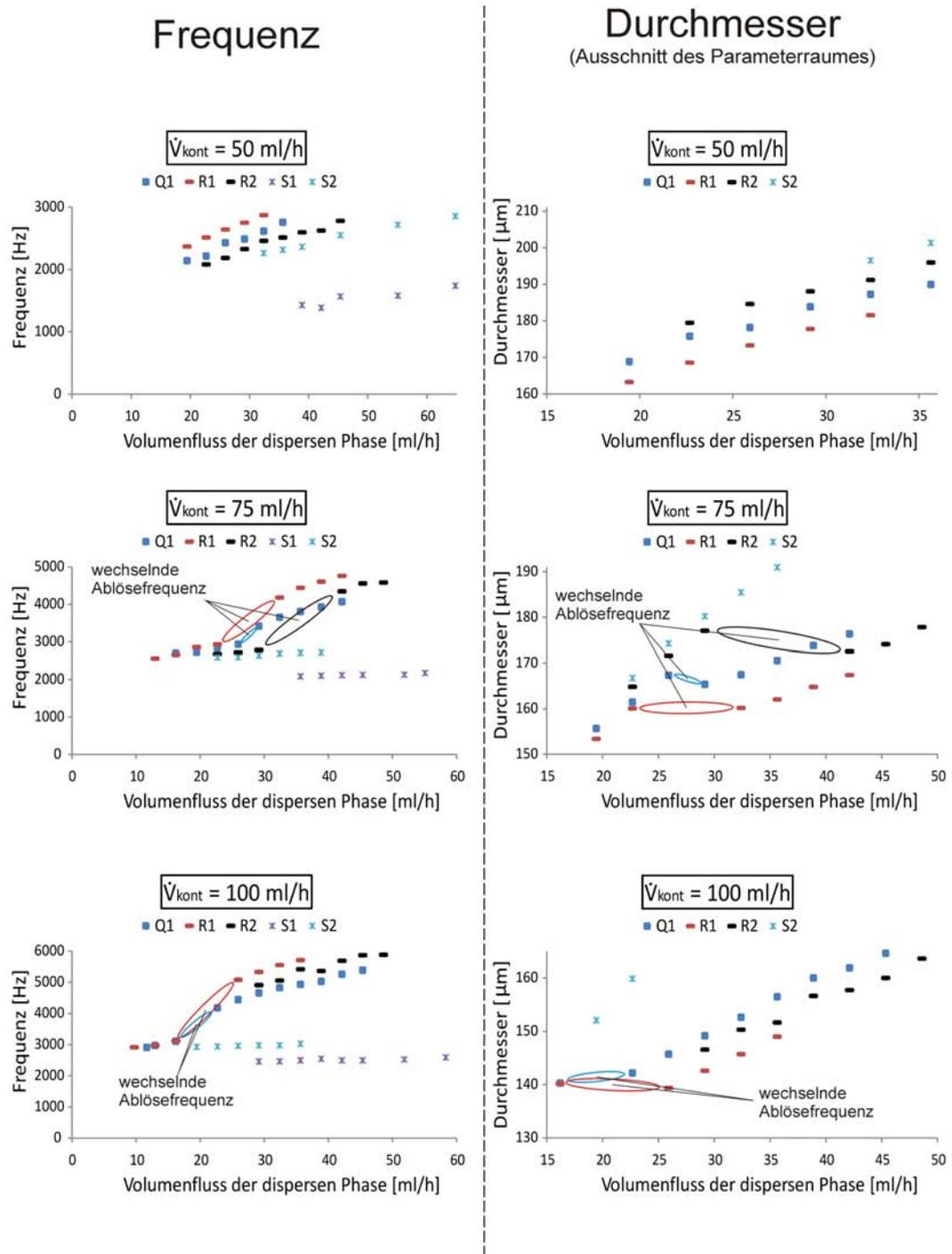


Abb. 6.3.: Darstellung der Frequenz der Blasenbildung in den Schaubildern der linken Spalte, und der Durchmesser der Blasen in den Schaubildern der rechten Spalte, in Abhängigkeit des Volumenflusses der dispersen Phase und für einen Fluss der kontinuierlichen Phase von 50 ml/h, 75 ml/h und 100 ml/h. Der Volumenfluss der kontinuierlichen Phase ist in horizontaler Anordnung der Schaubilder konstant gehalten. Die drei Diagramme in der rechten Spalte sind Ausschnitte des untersuchten Parameterraumes.

#### 6.4. Ergebnisse der Messungen

Die Düsenvarianten lassen sich nach Frequenz und Größe der abgeschiedenen Blasen ordnen. Dies wurde für  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h in Tabelle 6.1 und  $\dot{V}_{kont} = 100$  ml/h in Tabelle 6.2, bei einem Volumenfluss von  $\dot{V}_{disp} = 32,2$  ml/h gemacht. Es zeigt sich, dass Düse Q1 und R2 durch die Erhöhung von  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h auf  $\dot{V}_{kont} = 100$  ml/h ihre Positionen in der Rangfolge wechseln. Dieser Positionswechsel findet in dem Bereich einer wechselnden Ablösefrequenz bei  $\dot{V}_{kont} = 75$  ml/h statt, wie in Abbildung 6.3 erkennbar ist.

Rangfolge	Düse	Frequenz	Durchmesser	Spezifische Oberfläche
1	R1	2873 Hz	182 $\mu$ m	21417 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +9,78%	↑ -2,75%	↑ +3,15%
2	Q1	2617 Hz	187 $\mu$ m	20763 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +6,38%	↑ -2,14%	↑ +2,08%
3	R2	2460 Hz	191 $\mu$ m	20339 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +8,61%	↑ -3,14%	↑ +2,79%
4	S2	2265 Hz	197 $\mu$ m	19786 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
5	S1	hohe Varianz		

Tab. 6.1.: Die Gasdüsen ihrer Abscheidefrequenz nach geordnet, bei den Parametern:  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h,  $\dot{V}_{disp} = 32,4$  ml/h. Die Prozentangaben neben den Pfeilen zeigen den relativen Zuwachs beziehungsweise die relative Abnahme der Parameter bei einer Variation der Düsengeometrie an.

Rangfolge	Düse	Frequenz	Durchmesser	Spezifische Oberfläche
1	R1	5556 Hz	146 $\mu$ m	13341 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +9,78%	↑ -2,74%	↑ +3,15%
2	R2	5060 Hz	150 $\mu$ m	12933 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +9,80%	↑ -2,00%	↑ +1,56%
3	Q1	4831 Hz	153 $\mu$ m	12734 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +8,61%	↑ -16,99%	↑ +17,45%
4	S2	2982 Hz	179 $\mu$ m	10842 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
		↑ +62%	↑ -6,70%	↑ +6,52%
5	S1	2467 Hz	191 $\mu$ m	10178 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

Tab. 6.2.: Die Gasdüsen ihrer Abscheidefrequenz nach geordnet, bei den Parametern:  $\dot{V}_{kont} = 100$  ml/h und  $\dot{V}_{disp} = 32,4$  ml/h. Ein Vergleich der prozentualen Änderungen in horizontaler Richtung zeigt:  $d_{Blase} \propto f^{-\frac{1}{3}}$  (siehe Gleichung 6.8) und  $O_{spez} \propto f^{\frac{1}{3}}$  (siehe Gleichung 6.9).

Auch bei den Schaubildern mit  $\dot{V}_{kont} = 100$  ml/h sind für die Düsen Q1, R1 und R2 Bereiche wechselnder Ablösefrequenzen, das heißt Frequenzsprünge, erkennbar. In diesen Bereichen alternierte die Frequenz der Blasenabscheidung zwischen einem höheren und einem tieferen Wert. Da es hier nicht möglich war die Blasen monodispers abzuscheiden, haben die Datenreihen an diesen Stellen eine Lücke. Die Höhe der Frequenzdifferenz zwischen den beiden Randpunkten des alternierenden Berei-

## 6. Experimentelle Messungen

ches lag zwischen 488 Hz, was einer Frequenzerhöhung von 16,6% entspricht, und 1960 Hz was einer Frequenzerhöhung von 62,8% entspricht<sup>1</sup>.

Die unmittelbar neben des Bereichs der alternierenden Frequenz angrenzenden Werte des Durchmessers bei monodispersen Bedingungen bleiben bei den einzelnen Datenreihen relativ konstant (siehe Abbildung 6.3). Allerdings variierte der Durchmesser der Blasen innerhalb des alternierenden Bereichs sichtbar.

Das Alternieren der Frequenz verlief nicht chaotisch, sondern periodisch: Die beiden Frequenzwerte unterschiedlicher Höhe alternierten in konstanten Intervalllängen. Es war möglich diese Intervalllängen durch die Variation von  $\dot{V}_{disp}$  zu beeinflussen.

Wurde  $\dot{V}_{disp}$  (innerhalb des Bereichs der alternierenden Frequenz) erhöht, so wurde die Intervalllänge der höheren Frequenz dominanter.

Wurde  $\dot{V}_{disp}$  verringert, so wurde die Intervalllänge der niedrigeren Frequenz länger und somit die der höheren kürzer.

### 6.4.2. Spezifische Oberfläche der Blasen

Für jede Düsengeometrie wurden die Regimegrenzen in Abhängigkeit des Volumenflusses der dispersen Phase ermittelt, jeweils für  $\dot{V}_{kont} = 25$  ml/h, 50 ml/h, 75 ml/h und 100 ml/h. Für einen Volumenfluss der dispersen Phase der unter beziehungsweise über den Regimegrenzen lag, konnten keine monodispersen Blasen abgeschieden werden: Hier traten hohe Varianzen der Frequenzen und der Blasendurchmesser auf. Zudem lief die Blasenabscheidung außerhalb der Regimegrenzen pulsartig in unregelmäßigen Intervallen ab.

Die von Q1 erzeugte spezifische Oberfläche (siehe Abbildung 6.4) steigt bei einer Verdopplung des Volumenflusses der dispersen Phase um ca. 80% an, abhängig von den jeweiligen Parametern. Bei einer Verringerung von  $\dot{V}_{kont}$  von 100 ml/h auf 75 ml/h erhöht sich die spezifische Oberfläche um durchschnittlich 20%, von  $\dot{V}_{kont} = 75$  ml/h auf 50 ml/h um 35%, und von  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h auf 25 ml/h um 53%-60%. Die Konstanz dieses Vergleichs, welcher in Abbildung 6.4 graphisch dargestellt ist, deuten auf einen linearen Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Volumenfluss der dispersen Phase hin.

In Abbildung 6.5 sind die von R1 und R2 erzeugten spezifischen Oberflächen dargestellt. Auch die rechteckigen Düsen lassen einen linearen Zusammenhang, und somit die Möglichkeit einer linearen Skalierung der spezifischen Oberfläche, erkennen.

Die Gasdüse R2 konnte für  $\dot{V}_{kont} = 25$  ml/h gar keine monodispersen Blasen abscheiden, da die Blasen für  $5,2$  ml/h  $< \dot{V}_{disp} < 64,8$  ml/h in unregelmäßigen Pulsintervallen abgeschieden wurden.

---

<sup>1</sup>Der Frequenzsprung von 488 Hz wurde bei Düse Q1 und  $\dot{V}_{kont} = 75$  ml/h beobachtet, im Bereich  $\dot{V}_{disp} = 26$  ml/h bis 29 ml/h. Der Frequenzsprung von 1960 Hz wurde bei Düse R1 und einem Volumenfluss der kontinuierlichen Phase von 100 ml/h beobachtet, im Bereich  $\dot{V}_{disp} = 16,2$  ml/h bis 26 ml/h.

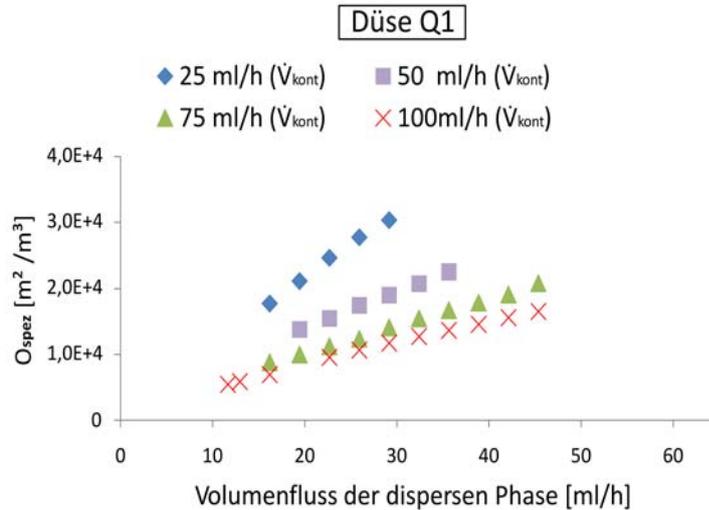


Abb. 6.4.: Spezifische Oberfläche für Blasen der Gasdüse Q1 bei variierendem Volumenfluss der dispersen Phase.

In Abbildung 6.6 ist die spezifische Oberfläche der Schlitzdüsen S1 und S2 dargestellt. Für einen Volumenfluss der kontinuierlichen Phase von  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h, 75 ml/h oder 100 ml/h steigt die spezifische Oberfläche von S1 und S2 bei einer Verdoppelung des Volumenflusses der dispersen Phase um ca. 65% an. Bei Düse S2 und  $\dot{V}_{kont} = 25$  ml/h steigt  $O_{spez}$  um 100%. Bei einer Verringerung von  $\dot{V}_{kont}$  von 100 ml/h auf 75 ml/h erhöht sich die spezifische Oberfläche um durchschnittlich 25% (S1) beziehungsweise 28% (S2); von  $\dot{V}_{kont} = 75$  ml/h auf 50 ml/h um 35% (S1) beziehungsweise 42% (S2).

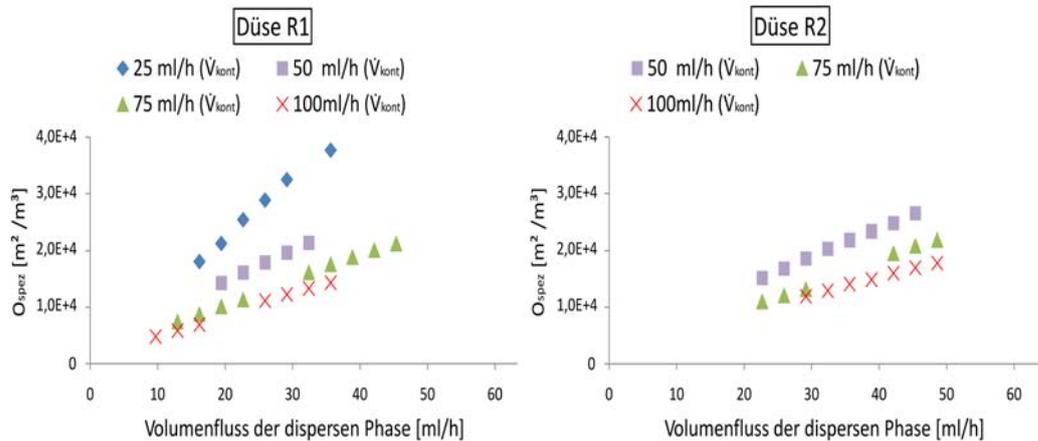


Abb. 6.5.: Der näherungsweise lineare Anstieg der spezifischen Oberfläche mit dem Fluss der kontinuierlichen Phase für R1 (links) und R2 (rechts).

## 6. Experimentelle Messungen

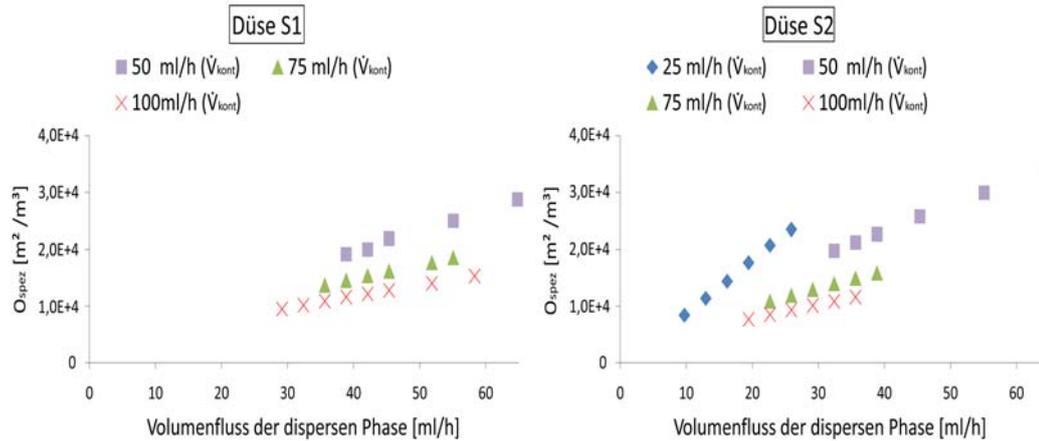


Abb. 6.6.: Die spezifische Oberfläche der Blasen von S1 (links) und S2 (rechts) in Abhängigkeit des Volumenflusses der dispersen Phase. Mit Düse S1 konnten bei  $\dot{V}_{kont} = 25 \text{ ml/h}$  keine monodispersen Blasen erzeugt werden, da die abgeschiedenen Blasengrößen eine hohe Varianz aufwiesen.

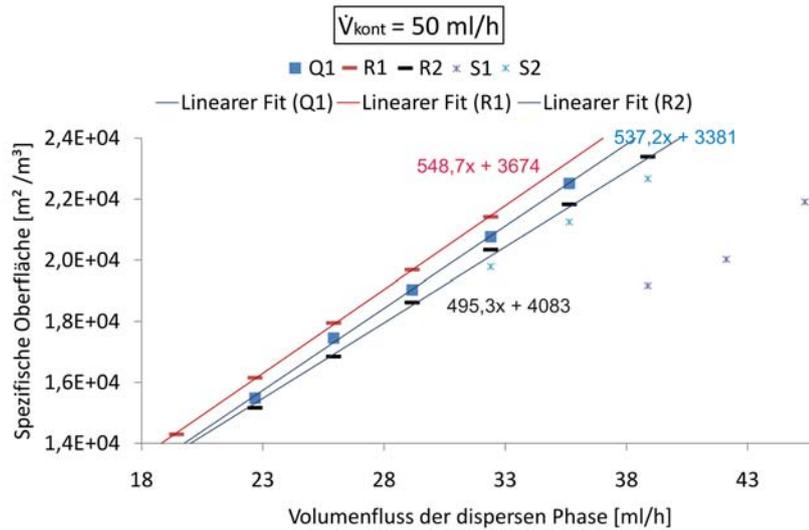
Diese Zahlen lassen, in Verbindung mit den Diagrammen in Abbildung 6.6, für S1 und S2 ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Volumenfluss der dispersen Phase vermuten.

Die Regimegrenzen, innerhalb derer die Blasen monodispers und mit geringer Varianz abgeschieden wurden, war für  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  größer im Vergleich zu den übrigen Testreihen der Schlitzdüsen und zu den Testreihen der anderen Düsen. So wird die Datenreihe von S1 und S2 für  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  nach oben nicht durch eine Regimegrenze sondern durch den experimentellen Aufbau begrenzt. Hier war es bis zu einem maximal einstellbaren Fluss des Masseflussreglers von  $\dot{V}_{disp,max} = 64,8 \text{ ml/h}$  möglich war Blasen monodispers abzuschneiden.

In Abbildung 6.7 sind die verschiedenen Düsenvarianten in einem Schaubild eingezeichnet und vergleichbar gemacht. Die linearen Trendlinien veranschaulichen wie die spezifische Oberfläche, innerhalb dieses Parameterraumes, durch eine Variation der Düsengeometrien oder des Volumenflusses der dispersen Phase manipuliert werden kann.

Dies ist auch in Tabelle 6.3 für die Parameter  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{disp} = 29,16 \text{ ml/h}$  dargestellt. Aufgrund ihres unterschiedlichen Aspektverhältnisses haben Q1, R1 und R2 unterschiedliche Eigenschaften, trotzdem die Öffnungsfläche der Düse und somit die charakteristischen Flussgeschwindigkeiten<sup>1</sup> an der Düsenöffnung, bei allen drei Düsen gleich groß ist. Die spezifische Oberfläche der Blasen von R1 ist um 3,41%

<sup>1</sup>Die Definition der charakteristischen beziehungsweise durchschnittlichen Flussgeschwindigkeit  $u$  kann in Gleichung 2.5 nachgelesen werden.

Abb. 6.7.: Ausschnitt des Parameterraumes für alle Düsenvarianten bei  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$ .

größer als die von Q1 und um 5,70% größer als die von R2. Die Frequenz erhöht sich um 10,56% (Vergleich von R1  $\leftrightarrow$  Q1) beziehungsweise um 18,26% (Vergleich von R1  $\leftrightarrow$  R2).

Gasdüse	Spezifische Oberfläche	Frequenz	Durchmesser
R1	$19683 \text{ m}^2/\text{m}^3$	2753 Hz	178 $\mu\text{m}$
	$\uparrow +3,41\%$	$\uparrow +10,56\%$	$\uparrow -3,26\%$
Q1	$19034 \text{ m}^2/\text{m}^3$	2490 Hz	184 $\mu\text{m}$
	$\uparrow +2,22\%$	$\uparrow +6,96\%$	$\uparrow -2,13\%$
R2	$18621 \text{ m}^2/\text{m}^3$	2328 Hz	188 $\mu\text{m}$

Tab. 6.3.: Vergleich der spezifischen Oberfläche, Frequenz und Durchmesser der von Q1, R1 und R2 erzeugten Blasen bei  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  und  $\dot{V}_{disp} = 29,16 \text{ ml/h}$ .

### 6.4.3. Variation des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase

Abbildung 6.8 verdeutlicht den Einfluss des Flusses der kontinuierlichen Phase, und damit der Scherkräfte (vergleiche Gleichung 2.15), auf die Frequenz der Blasenbildung: Bei einer Verdopplung des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase von  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  auf  $\dot{V}_{kont} = 100 \text{ ml/h}$  stieg die Ablösefrequenz um durchschnittlich 95 % an. Die linearen Trendlinien haben ein hohes Bestimmtheitsmaß ( $R^2 \approx 0,95$  bis  $0,99$ ) und lassen somit auch hier einen linearen Zusammenhang vermuten.

## 6. Experimentelle Messungen

Des Weiteren ist im Schaubild der Rangfolgenwechsel der Düsen Q1 und R2 erkennbar. Für einen Volumenfluss der kontinuierlichen Phase von  $\dot{V}_{kont} = 50$  ml/h ist die Ablösefrequenz von Q1 größer als diejenige von R2. Bei  $\dot{V}_{kont} = 100$  ml/h hat R2 die höhere Ablösefrequenz.

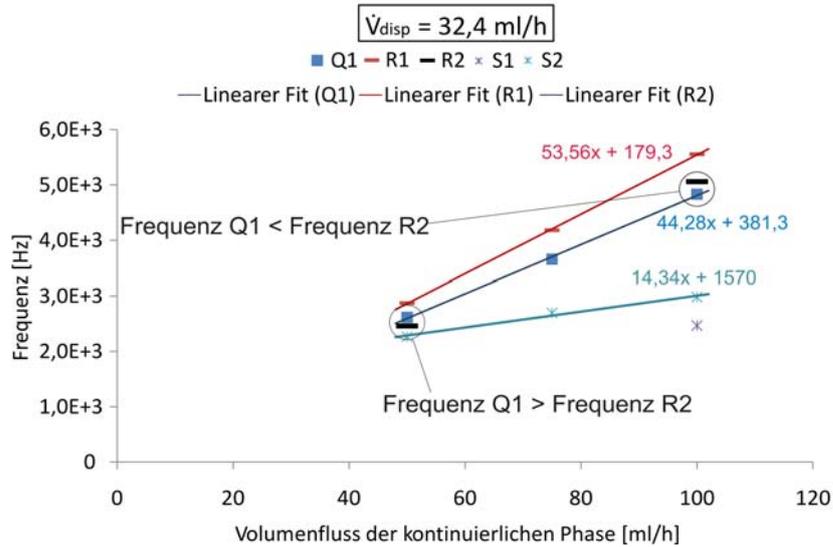


Abb. 6.8.: Die Ablösefrequenz in Abhängigkeit des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase bei fixem  $\dot{V}_{disp} = 32,4$  ml/h.

## 7. Ergebnisse

Zu Beginn dieser Arbeit wurden drei fragebezogene Zielsetzungen formuliert (Kapitel 1.2), welche mit den nun gesammelten Informationen beantwortet werden sollen. Nach einem Vergleich der Ergebnisse der Simulationen mit denen der Experimente und einem Vergleich zwischen DRIE- und KOH-Düsen wird überprüft, ob sich KOH-Düsen sinnvoll in den Mikroreaktor integrieren lassen. Anschließend sollen dominante Blasenabrissmechanismen identifiziert und in Designregeln für die KOH-Düsen umgesetzt werden.

### 7.1. Vergleich der Ergebnisse aus Simulationen und Experimenten

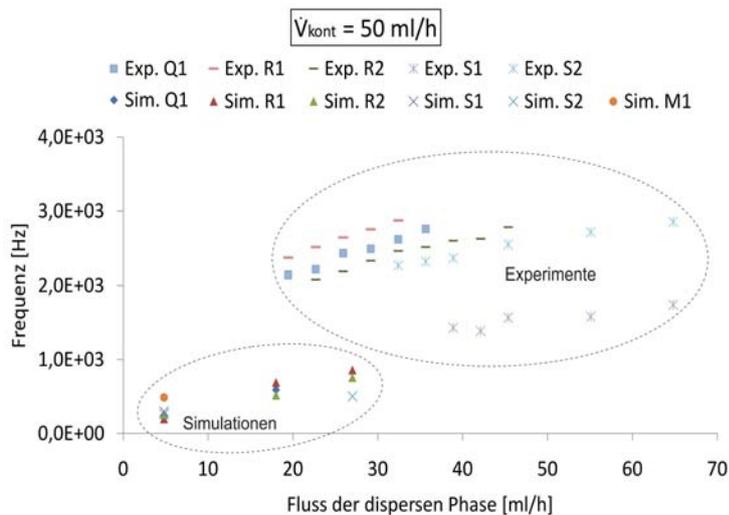


Abb. 7.1.: Die absolute Höhe der Frequenzen sind bei den Simulationen niedriger als bei den Experimenten. Der Anstieg der Datenreihen ist allerdings vergleichbar.

In Abbildung 7.1 werden die ermittelten Frequenzen der Simulationen mit den gemessenen Frequenzen der Experimente in einem Schaubild verglichen. Die in den Simulationen ermittelten Frequenzen liegen zwischen 1500 Hz bis 1800 Hz unter den experimentellen Ergebnissen (bei  $\dot{V}_{disp} = 27 \text{ ml/h}$ ), dies entspricht einer ungefähren Verdreifachung der in den Simulationen ermittelten Werte.

## 7. Ergebnisse

Abgesehen von dieser Diskrepanz, zeigen die verschiedenen Düsen ein sehr ähnliches Verhalten, sowohl in Bezug auf den Anstieg der Datenreihen als auch der Rangfolge der Düsen untereinander.

Dabei ist anzumerken dass die Simulationen mit den Stoffparametern von Toluol und Fluor durchgeführt wurden, bei den Experimenten allerdings Isopropanol und Stickstoff verwendet wurde. Desweiteren werden bei den Experimenten nie dieselben idealen Bedingungen und Geometrien wie bei den Simulationen erreicht. Die Fläche der Düsenöffnungen sind bei den gefertigten KOH-Düsen um 21 % bis 58 % kleiner als bei den Düsen der Simulationen (siehe Tabelle 5.3). Eine gewisse Abweichung zwischen den Ergebnissen aus den Simulationen und denen aus den Experimenten war also zu erwarten.

### 7.2. Vergleich der KOH-Düsen mit den DRIE-Düsen

Bei dem in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Vergleich zwischen Simulationen zu der KOH-Düse R1 und einer entsprechenden Düse mit DRIE-Ätzkanal, schnitt die DRIE-Düse mit einer um 114,8 % erhöhten Ablösefrequenz und 20,7 % kleineren Blasen ab (vergleiche Tabelle 4.7). Die Simulationen lassen also eine niedrigere Ablösefrequenz beziehungsweise größere Blasenvolumina bei den KOH-Düsen vermuten.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse ist aus zweierlei Gründen derzeit noch problematisch. Zum einen wurden die Experimente zu den DRIE-Düsen bei einem Fluss der dispersen Phase von  $\dot{V}_{disp} \leq 4,8$  ml/h, und somit relativ weit außerhalb der Regimegrenzen der KOH-Düsen durchgeführt [2, 49]. Zum anderen ist bei der DRIE-Ätzung ein Maschinenfehler aufgetreten, weswegen die DRIE-Düse mit einer nominalen Düsenöffnung von  $20 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  tatsächlich eine Düsenöffnung von  $60 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$  haben. Desweiteren sind keine ebenen Rechtecke, sondern trichterförmige Langlöcher entstanden [2].

Die in Abbildung 7.2 dargestellten Messergebnisse können also bloß als grober Anhaltspunkt dienen. Die experimentelle Verifizierung des Vergleichs zwischen KOH-Düsen und DRIE-Düsen muss auf eine zweite Produktionsreihe der DRIE-Düsen warten, welche derzeit in Arbeit ist.

### 7.3. Ergebnisse der Machbarkeitsanalyse

Im Zuge der Machbarkeitsanalyse muss geprüft werden, ob die hergestellten Gasdüsen den in Kapitel 3.1.2 gestellten Anforderungen genügen: Die Gasdüsen müssen Blasen mit möglichst kleinem Durchmesser und ohne signifikanter Variation des Volumens, das heißt monodispers, abscheiden. Zusätzlich müssen sie beschichtbar sein.

Durch die durchgeführten Experimente wurde gezeigt, dass es mit allen untersuchten Düsenvarianten (Q1, R2, R2, S1, S2) möglich war, innerhalb düsenspezifischer Regimegrenzen monodisperse Blasen abzuscheiden.

## 7.4. Identifizierung dominanter Blasenabrissmechanismen

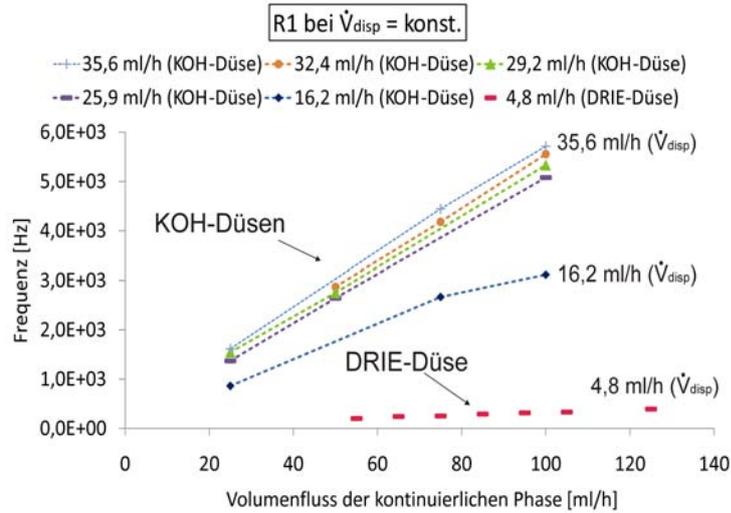


Abb. 7.2.: Vergleich der Messergebnisse von R1 in der KOH-Variante mit der DRIE-Variante für verschiedene Volumenflüsse der dispersen Phase von 4,8 ml/h bis 35,6 ml/h. Die gestrichelten Verbindungen der KOH-Messergebnisse dienen lediglich der Übersichtlichkeit.

Zusätzlich lassen, insbesondere die Ergebnisse der spezifischen Oberfläche (Kapitel 6.4.2), eine sehr gute lineare Skalierbarkeit der Düseneigenschaften erwarten. Die rechteckigen und quadratischen Düsen (Q1, R1 und R2) zeigten zwar Frequenzsprünge bei den Versuchsreihen, diese wirkten sich aber kaum auf die entscheidende spezifische Oberfläche der Blasen aus (da  $O_{spez} \propto \sqrt[3]{f}$ , siehe Gleichung 6.9). Die Schlitzdüsen (S1 und S2) konnten über einen besonders großen Bereich des Volumenflusses der dispersen Phase monodisperse Blasen abscheiden:  $9,72 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{disp} \leq 64,8 \text{ ml/h}$  abhängig vom Volumenfluss der kontinuierlichen Phase. Dabei stellte die obere Grenze eine messtechnische Grenze und keine Regimegrenze dar. Zudem zeigten die Schlitzdüsen nicht das Verhalten der wechselnden Ablösefrequenz, wodurch die Blasen noch gleichförmiger, in Bezug auf Ablösefrequenz und Größe der Blasen, abgeschieden wurden.

Die Gasdüsen erfüllen somit die gestellten Anforderungen in Bezug auf Größe und Monodispersität der Blasen. Durch ihre V-förmigen KOH-Ätzgruben sind sie zudem einfach zu beschichten. Eine Integration der KOH-Düsen in den Mikroreaktor kann folglich als sinnvoll und vorteilhaft bewertet werden.

## 7.4. Identifizierung dominanter Blasenabrissmechanismen

Zur Identifizierung der entscheidenden Mechanismen bei der Blasenbildung, ist die Kombination von Informationen aus Simulationen, Experimenten und einer Analyse der fluidischen Kennzahlen sinnvoll. So können die in Kapitel 2.4 aufgestellten Arbeitsthesen verifiziert beziehungsweise falsifiziert werden.

### 7.4.1. Verifizierung der Arbeitsthese A: Einfluss der Scherkräfte

Im Hinblick auf die Signifikanz der involvierten Scherkräfte, sind Testreihen bei denen der Volumenfluss der kontinuierlichen Phase variiert wurde besonders aufschlussreich. In den Abbildungen 4.5 und 6.8 steigt die Ablösefrequenz bei einer Verdopplung des Volumenflusses der kontinuierlichen Phase von  $\dot{V}_{kont} = 50 \text{ ml/h}$  auf  $\dot{V}_{kont} = 100 \text{ ml/h}$  um durchschnittlich 97 % bei den Simulationen beziehungsweise 95 % bei den Experimenten.

Die Ablösefrequenz wächst also näherungsweise proportional mit dem Volumenfluss der kontinuierlichen Phase. Da dieser über die Schubspannung  $\tau_{kont}$  maßgeblich die Scherkräfte verursacht (siehe Gleichung 2.15), lässt sich ein deutlicher Einfluss der Scherkräfte auf die Ablösefrequenz festhalten.

### 7.4.2. Falsifizierung der Arbeitsthese B: Einfluss des Effekts der spontanen Blasenbildung

Bei Arbeitsthese B, welche die Minimierung der Oberflächenenergie<sup>1</sup> in den Mittelpunkt der Analyse stellt, sieht das Ergebnis anders aus. Ein Argument für das Modell der spontanen Blasentransformation<sup>1</sup> wäre eine signifikant höhere Ablösefrequenz der energetisch ungünstigeren Düsen R1 und R2 gegenüber der energetisch günstigeren Düse Q1 gewesen.

Zwar scheidet die rechteckige Düsenöffnung von R1 im Rahmen dieser Arbeit sowohl bei den Simulationen als auch bei den Experimenten immer Blasen mit höherer Frequenz ab als die quadratische Düsenöffnung von Q1, jedoch gilt dies nicht für die zweite rechteckige Düsenvariante R2. In den Simulationen hat Q1 in der Regel eine um 8-15 %ig höhere Ablösefrequenz als R2 (siehe Abbildung 4.5). Bei den Experimenten wechselt die Rangfolge der Ablösefrequenz von Q1 und R2 in Abhängigkeit der eingestellten Volumenflüsse (vergleiche Abbildungen 6.3 und 6.8 sowie dazugehörige Tabellen 6.1 und 6.2). Die Gasdüse Q2 zeigt also keine signifikant niedrigere Blasenablösefrequenz im Vergleich zu den energetisch ungünstigeren, rechteckigen Düsenvarianten - und schon gar nicht im Vergleich mit den Schlitzdüsen S1 und S2 (siehe Abbildung 6.3), bei denen das Aspektverhältnis der Düsenöffnung noch weiter von der energetisch günstigsten, runden Form entfernt ist.

Auch die Annahmen zur Gültigkeit des Modells der spontanen Blasenbildung (siehe Kapitel 2.3.4) sind nicht hinreichend erfüllt: Die Kapillarzahl  $Ca$  ist nicht wie von Garstecki et al. [27] gefordert deutlich kleiner eins, sondern variiert je nach eingestelltem Volumenfluss der dispersen Phase knapp über beziehungsweise knapp unter eins<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Erläuterungen zu Arbeitsthese B, der Minimierung der Oberflächenenergie und dem Modell der spontanen Blasenbildung sind in Kapitel 2.3.2 nachzulesen.

<sup>2</sup>Die Kapillarzahl wurde mittels der dynamischen Viskosität von Isopropanol  $\eta = 2,43 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , der Oberflächenspannung  $\gamma = 22,8 \text{ mJ/m}^2$  und der charakteristischen Geschwindigkeit der dispersen Phase berechnet.

Auch die zweite Annahme des Modells, dass die Scherkräfte vernachlässigbar sind [35, 36], lässt sich bei den Testreihen dieser Arbeit nicht halten (siehe Kapitel 7.4.1).

Das Modell der spontanen Blasenbildung (Kapitel 2.3.2) und die Minimierung der Oberflächenenergie dürften also bei den Untersuchungen der Düsen relativ wenig Einfluss auf die Blasenbildung gehabt haben.

#### 7.4.3. Verifizierung der Arbeitsthese C: Einfluss des Kapillareffekts

Der in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Vergleich zwischen DRIE-Düsen und KOH-Düsen zum Einfluss des Kapillareffekts, lässt einen starken Einfluss des Kapillareffekts auf die Blasenbildung vermuten. Bei dem simulierten Vergleich schnitt die DRIE-Düse mit einer deutlich höheren Ablösefrequenz und kleineren Blasen ab (vergleiche Tabelle 4.7). Dies ist lediglich durch die Einschnürung des Blasenhalbes durch den erhöhten Kapillarfluss an den senkrechten Wänden der DRIE-Düse erklärbar, da sonstige Merkmale wie Prozessparameter und Düsenöffnungen der beiden Simulationen konstant gehalten wurden.

Die experimentell aufgestellte Rangfolge der Düsen untereinander (Tabellen 6.1 und 6.2) sind tendenziell mit dem unterschiedlich stark ausgeprägten Kapillarflusse der kontinuierlichen Phase in den Düsenkanal erklärbar. Dabei kann die Ausprägung des Kapillarflusses mittels den Simulationsbildern in Abbildung 4.8 eingeschätzt werden. Der im Folgenden dargestellte Vergleich der Bilder mit den experimentellen Ergebnissen ergab, dass die Höhe des Kapillarflusses positiv mit der Ablösefrequenz korreliert:

- Der Kapillarfluss der mit der langen Seite parallel zum Fluss der kontinuierlichen Phase ausgerichteten Düse R1 ist stärker ausgeprägt<sup>1</sup> als bei den vergleichbaren Düsen R2 und Q1. Dies könnte die hohe Ablösefrequenz von R1 in den Experimenten erklären.
- Bei den Schlitzdüsen zeigt die mit der langen Düsenkante senkrecht zum Fluss der kontinuierlichen Phase ausgerichtete Düse S2 den signifikant höheren Kapillarfluss. Auch hier könnte dies die Erklärung für die höhere Ablösefrequenz von S2 im Vergleich mit der Schlitzdüse S1 sein.
- Zwischen Q1 und R2 ist ein Unterschied des Kapillareffekts kaum auszumachen, dies könnte den Wechsel in der experimentell bestimmten Rangfolge verursachen.
- Der Kapillareffekt sollte bei den Schlitzdüsen geschwächt wirken, da die Ecken an denen sich der Kapillarfluss bildet weiter von der Blase entfernt sind als

---

<sup>1</sup>Neben einem deutlichen Kapillarfluss an den beiden hinteren Düsenkanten (in x-Richtung gesprochen), zeigt R1 einen sehr hohen Kapillarfluss an den vorderen, von der Blase abgewandten Düsenkanten.

## 7. Ergebnisse

bei den übrigen Düsen. Tatsächlich zeigen die Schlitzdüsen im Vergleich über den gesamten untersuchten Parameterraum niedrigere Ablösefrequenzen als die übrigen Düsen.

- Die Mesadüse M1 zeigt gleichzeitig die höchste Ablösefrequenz und den am stärksten ausgeprägten Kapillarfluss in den Simulationen. Leider konnte dieses Ergebnis aber nicht experimentell verifiziert werden, da die Fertigung der Düse nicht abgeschlossen werden konnte.

Die positive Korrelation des Kapillarflusses mit der Ablösefrequenz der Düsen, in Verbindung mit den aus den Simulationen zu erwartenden höheren Ablösefrequenzen der DRIE-Düsen, lässt einen signifikanten Einfluss des Kapillareffektes im Rahmen der Untersuchungen für diese Arbeit vermuten.

### 7.5. Designregeln für die KOH-Düsen

Mittels den Testreihen lassen sich Designregeln ableiten um beispielsweise besonders monodisperse Blasen oder besonders kleine Blasen volumina abscheiden zu können.

Möchte man den in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Frequenzsprung in einem düsen-spezifischen Parameterbereich vermeiden, empfiehlt sich die Verwendung der Schlitzdüsen S1 oder S2. Beide Schlitzdüsen schieden besonders monodisperse Blasen ab. Dabei ist Düse S2, also diejenige bei der die lange Seite senkrecht zum Fluss der kontinuierlichen Phase ausgerichtet ist, in zweierlei Hinsicht als vorteilhaft gegenüber Düse S1 zu bewerten: (1) S2 erzeugte im Vergleich mit S1 in den Experimenten durchweg die kleineren Blasen mit einer höheren spezifischen Oberfläche. (2) S2 schied unter allen Düsenvarianten über den größten Bereich des Volumenflusses der dispersen Phase monodisperse Blasen ab:  $9,72 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{disp} \leq 64,8 \text{ ml/h}$  (siehe Abbildung 6.6).

Da sich auch bei den Düsen Q1, R1, und R2 der Frequenzsprung kaum auf die Blasengröße und die entscheidende spezifische Oberfläche der Blasen auswirkte (vergleiche Kapitel 6.4.2), war es mit allen Düsenvarianten möglich monodisperse Blasen abzuscheiden.

Die Gruppe der rechteckigen Düsen Q1, R1, und R2, bildeten mit der gegenüber den Schlitzdüsen um 26,67 % verkleinerten Düsenoberfläche, in allen experimentellen Testreihen kleinere Blasen. Allen Varianten voran, schied die mit der kurzen Düsenkante senkrecht zum Fluss ausgerichtete Düse R1, die kleinsten Blasen ab. Im Gegensatz zu den Schlitzdüsen ist bei den rechteckigen Düsen also diese Ausrichtung zum Fluss der kontinuierlichen Phase vorteilhaft.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Düsen ermöglichen eine Variation der spezifischen Oberfläche ohne die Volumenflüsse der Eingänge zu verändern. Man könnte zum Beispiel durch Düsen verschiedener Aspektverhältnisse eine

von  $\dot{V}_{kont}$  und  $\dot{V}_{disp}$  unabhängige Variation der Blasengröße realisieren.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass sich mit Designvariante R1 besonders kleine, und mit Designvariante S2 besonders monodisperse Blasen über einen besonders weiten Bereich des Parameterraumes erzeugen lassen.

In Kapitel 7.4 wurde die Scherkraft zusammen mit dem Kapillareffekt als entscheidende Blasenabrissmechanismen identifiziert. Eine Designoptimierung im untersuchten Parameterraum sollte sich also auf das Ausnützen dieser beiden Effekte konzentrieren.

Hier stellt die Mesadüse nach wie vor eine interessante Designvariante dar. In den Simulationen zeigte sich ein deutlich erhöhter Kapillarfluss. Durch die lokale Erhöhung der charakteristischen Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase an dem Pyramidenstumpf der Mesaerhöhung und die Abscheidung der Blase in der Kanalmitte, werden zusätzlich die wirkenden Scherkräfte erhöht. Aber auch die wirkenden Scherkräfte bei den einfacher herzustellenden Varianten Q1, R1 und R2 ließen sich optimieren. Beispielsweise durch eine lokal begrenzte Verjüngung des Reaktionskanals an der Düsenöffnung, wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Ein solches Design würde die Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase und somit die Scherkraft lokal erhöhen, was wiederum die Ablösefrequenz erhöhen könnte.

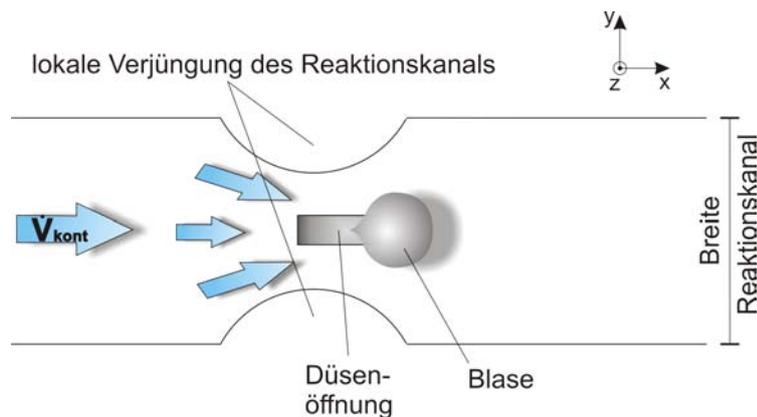


Abb. 7.3.: Erhöhung der Scherkräfte auf die entstehende Blase durch die lokale Fokussierung des Flusses der kontinuierlichen Phase.



## 8. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Gasdüsen verschiedener geometrischer Variationen hergestellt und in einen fluidischen Chip integriert. Die Düsen wurden mittels KOH-Ätztechnik hergestellt, eine unkomplizierte und gut reproduzierbare Fertigungstechnik um sehr genau definierte Ecken und Kanten der Düsen herzustellen. Des Weiteren sind KOH-Düsen, im Gegensatz zu DRIE-Düsen, im Batch-Verfahren gerade auch in größeren Stückzahlen schnell und kostengünstig produzierbar.

Die Düsen wurden simuliert und über einen großen Bereich des Parameterraums ( $5,2 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{disp} \leq 64,8 \text{ ml/h}$ ;  $25 \text{ ml/h} \leq \dot{V}_{kont} \leq 100 \text{ ml/h}$ ) experimentell charakterisiert. Eine Machbarkeitsanalyse kam zu dem Ergebnis, dass die Düsen (a) monodisperse Blasen innerhalb düsenpezifischer Regimegrenzen erzeugen, (b) hinreichend kleine Blasen (Durchmesser:  $120 \mu\text{m}$  bis  $280 \mu\text{m}$ ) abscheiden und (c) mit den V-förmigen KOH-Ätzgruben die Voraussetzungen für eine gute Beschichtbarkeit geschaffen worden sind. Sämtliche Anforderungen werden von den KOH-Düsen somit erfüllt. Durch die erfolgreichen Testergebnisse dieser Diplomarbeit können die entwickelten Gasdüsen in den Mikroreaktor zur direkten Fluorierung integriert werden.

Vor dem Hintergrund verschiedener Modelle aus der Literatur wurden drei Arbeitsthesen zur Identifizierung der entscheidenden Blasenabrissmechanismen bei den KOH-Düsen aufgestellt. Durch Implikationen aus Simulationen und Experimenten konnte der Kapillareffekt und die Scherkraft des Flusses der kontinuierlichen Phase als dominante Effekte identifiziert werden. Der Kapillareffekt führte zu unterschiedlichen Düseneigenschaften bei den verschiedenen Düsenvarianten, was dem Entwickler zusätzliche Designfreiheit bei der Konstruktion des Mikroreaktors gibt: Eine Variation beispielsweise der Blasengröße ist möglich, ohne die angelegten Volumenflüsse verändern zu müssen.

Der Einfluss der Scherkraft ermöglicht die lineare Skalierbarkeit der Blaseigenschaften über die eingestellten Volumenflüsse der dispersen und der kontinuierlichen Phase, ein großer Mehrwert für den Betrieb und die Handhabung des Mikroreaktors.

Bei den Simulationen zeigte sich dass die Mesadüse sowohl den Kapillareffekt als auch den Effekt der Scherkraft verstärkt. Eine erneute Fertigung der Mesadüse ist also durchaus interessant, wobei höhere Toleranzen zu wählen sind als die im Zuge dieser Arbeit gewählten Toleranzen (breitere KOH-Seitenwände, großflächigere Mesaebene).

Unter den experimentell charakterisierten Düsen hatte die rechteckige Düse R1 die höchste Ablösefrequenz, gefolgt von der um  $90^\circ$  gedrehten Düse R2 und der qua-

## 8. Fazit und Ausblick

dratischen Düse Q1. Man erhält also allein durch die unterschiedliche Ausrichtung einer Düsenfläche eine Variation der Blaseneigenschaften.

Die beiden Schlitzdüsen schieden im Vergleich mit den übrigen Düsen größere Blasen ab, allerdings über einen besonders weiten Bereich des Parameterraums.

Die entwickelten KOH-Düsen könnten auch für flüssig-flüssig Anwendungen verwendet werden. An der Realisierung von sogenannten Emulsifikation wird von verschiedenen Forschergruppen seit längerem geforscht [30, 33, 72–74]. Im Speziellen die monodisperse Emulsifikation ist, auf Grund der erhöhten Kontrollierbarkeit und Stabilität, von großer Bedeutung sowohl für wissenschaftliche Anwendungen als auch für die Lebensmittelindustrie sowie die Pharma- und Kosmetikindustrie [75, 76]. Eine Verwendung der KOH-Düsen zur monodispersen Emulsifikation zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten sollte grundsätzlich möglich sein. Dies könnte durch nachfolgende Arbeiten untersucht werden und würde den Einsatzbereich, der in dieser Diplomarbeit entwickelten KOH-Düsen, auf eine Vielzahl anderer chemischer Reaktionen erweitern.

## A. Maskenlayout am Beispiel der Mesadüse

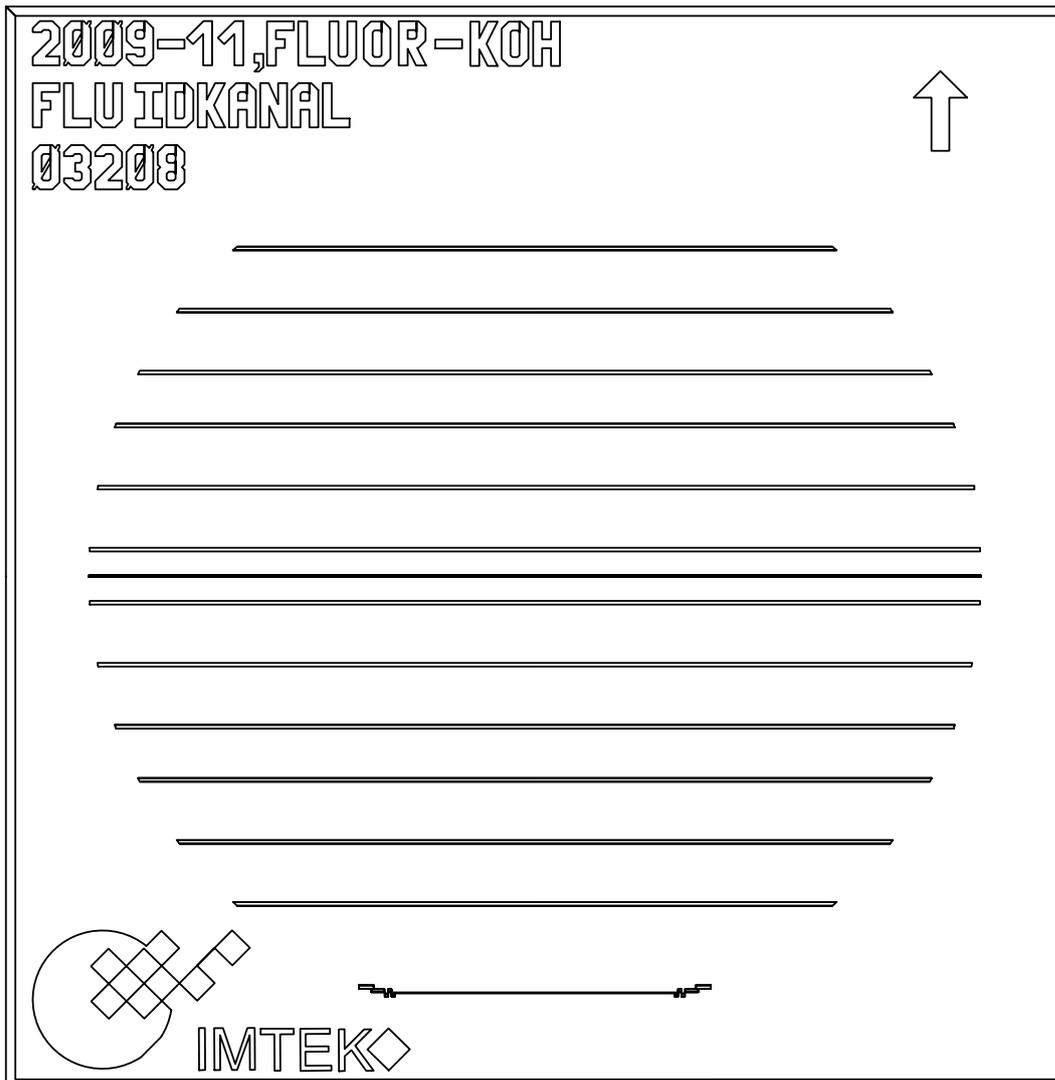


Abb. A.1.: Maske für den Pyrex-Wafer mit den Reaktionskanälen.

A. Maskenlayout am Beispiel der Mesadüse

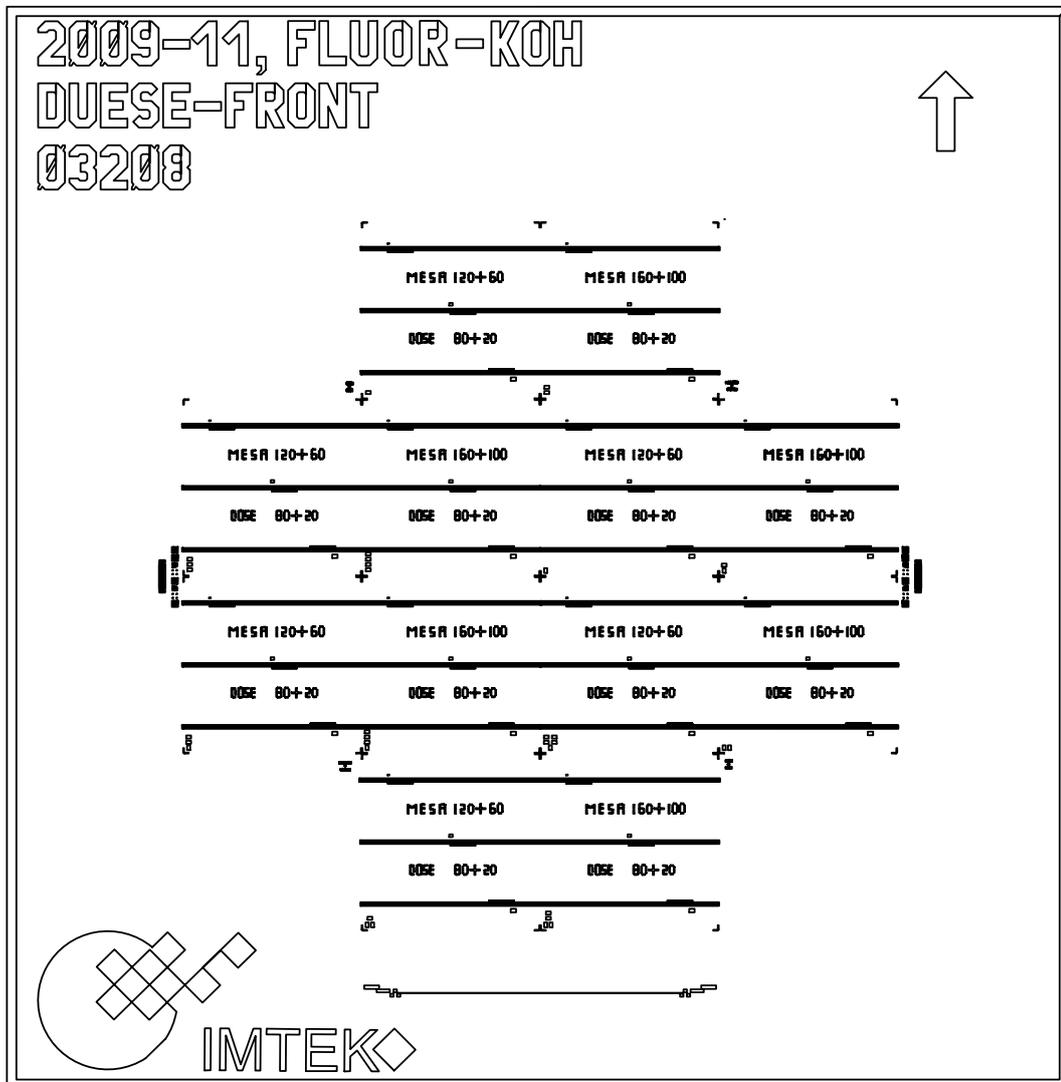


Abb. A.2.: Maske für die Oberseite des Wafers mit den KOH-Düsen. Im Falle der hier gezeigten Mesadüsen werden die Reaktionskanäle auch in den Siliziumwafer mittels KOH geätzt.

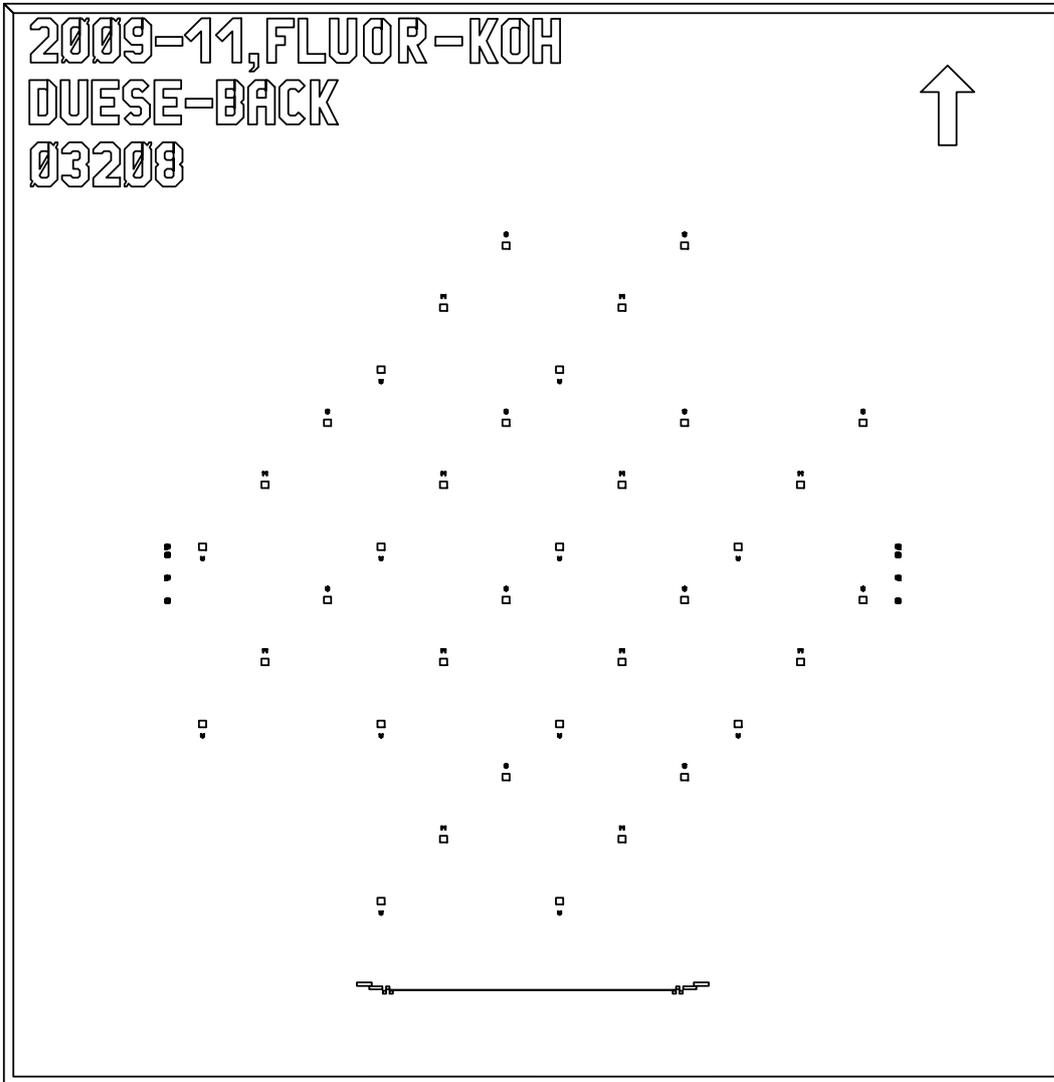


Abb. A.3.: Maske für die Unterseite des Wafers mit den KOH-Düsen. Die erkennbaren Rechtecke zeigen die KOH-Ätzgrubenöffnungen der Düsen.

A. Maskenlayout am Beispiel der Mesadüse

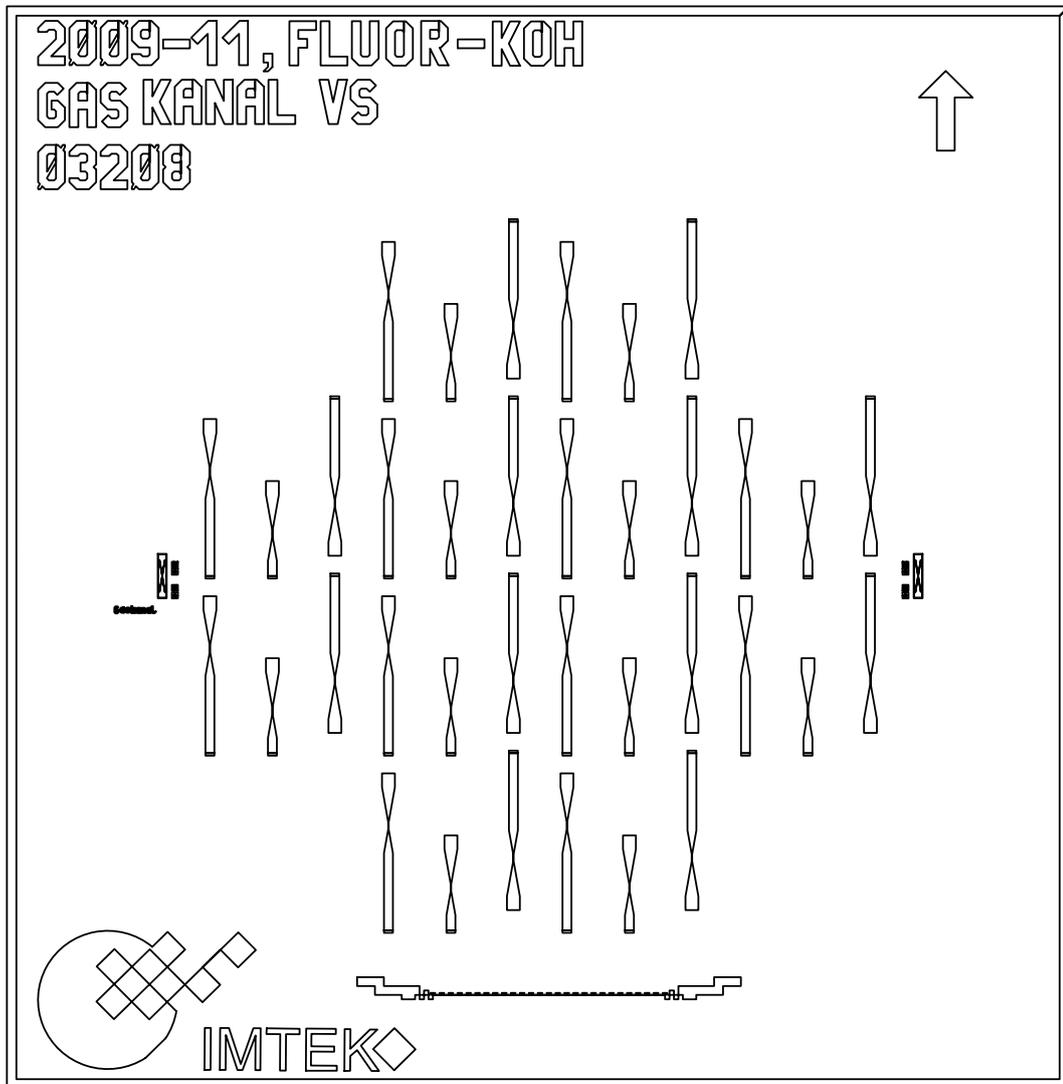


Abb. A.4.: Maske für die Oberseite des Wafers mit den Gaskanälen.

## B. Beispielscript zur Geometrierstellung in ACE-GEOM

Das folgende Script zeigt die Geometrierstellung anhand des Beispiels der Mesadüse M1 in ACE-GEOM.

```
# -*- coding: cp1252 -*-
# This file was journalled by CFD-GEOM
import GUtils
import GGeometry
import GMesh
import GFileIO
import GBCVC
import math

##### KOH_Duese Symmetrie #####

## ..... Variablen .....

# Duesenoeffnung Laenge
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'aaa', '80')
# Mesaebene Laenge
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'aaaa', '120')

# Duesenoeffnung Breite
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'bbb', '20')
# Mesaebene Breite
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'bbbb', '60')

# Kanallaenge VOR der Düse
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'c_vor', '750')
# Kanallaenge NACH der Düse
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'c_nach', '1200')

# Duesenhoehoe im Kanal
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'zz', '120')

## Knotenanzahl

# Duesenoeffnung Laenge
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_aaa', '25')

# Duesenoeffnung Breite
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_bbb', '11')

# Reaktionskanal Laenge
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_Kanal_VOR_Duese', '53')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_Kanal_VOR_Duese', '1')

# Reaktionskanal Laenge
```

## B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM

```

GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_Kanal_NACH_Duese', '71')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_Kanal_NACH_Duese', '1.1')

# Reaktionskanal Breite
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_d', '12')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_d', '1')

# Reaktionskanal KOH-Kanten-Breite
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_dd_d', '11')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_dd_d', '1.1')

GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_duesenflanke', '17')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_duesenflanke', '1.2')

GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_duesenrand', '9')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_duesenrand', '1.2')

# Große KOH Flanken welche die beiden KOH-Duesenöffnungen verbinden
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_KOH_Rand', '45')
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_KOH_Rand', '1.2')

# Höhe des gesamten Reaktionskanals
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'n_z', '17')
#nur die Potenz der 4 äussersten Linien an der KOH-Kanten-Seite des
#FlüReaktionskanals, welche senkrecht verlaufen
GUtils.AddUserVariable(globals(), 'p_z', '1.1')

## ..... Punkte .....

## Reaktionskanal
##oberer Deckel
P1 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, 0.0, 2*zz)
P2 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2, 2*zz)
P3 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2, 2*zz)
P4 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, 0.0, 2*zz)

P5 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2- math.sqrt(2)*zz/2, 2*zz)
P6 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2, zz)
P7 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2, zz)
P8 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2- math.sqrt(2)*zz/2, 2*zz)
##Kanalboden
P9 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, 0.0, 0.0)
P10 = GGeometry.CreatePoint(-c_vor, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2- math.sqrt(2)*zz/2, 0.0)
P11 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, (300**2/(2*zz) + zz/(2*math.sqrt(2)))/2- math.sqrt(2)*zz/2, 0.0)
P12 = GGeometry.CreatePoint(c_nach, 0.0, 0.0)
##Unterkante Düse im Reaktionskanal
P13 = GGeometry.CreatePoint(-(aaaa+math.sqrt(2)*zz)/2, 0, 0)
P14 = GGeometry.CreatePoint(-(aaaa+math.sqrt(2)*zz)/2, (bbbb+math.sqrt(2)*zz)/2, 0)
P15 = GGeometry.CreatePoint((aaaa+math.sqrt(2)*zz)/2, (bbbb+math.sqrt(2)*zz)/2, 0)
P16 = GGeometry.CreatePoint((aaaa+math.sqrt(2)*zz)/2, 0, 0)

```

## Duesenboden

P17 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaa+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  
0,  $-(525-zz)$ )  
P18 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaa+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  $(bbb+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  $-(525-zz)$ )  
P19 = GGeometry.CreatePoint( $((aaa+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  $(bbb+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  $-(525-zz)$ )  
P20 = GGeometry.CreatePoint( $(aaa+\text{math.sqrt}(2)*525)/2$ ,  
0,  $-(525-zz)$ )

##Duese obere Flaeche die in den Reaktionskanal muedet

##aeussere Umrandung

P21 = GGeometry.CreatePoint( $-aaaa/2$ , 0,  $zz$ )  
P22 = GGeometry.CreatePoint( $-aaaa/2$ ,  $bbbb/2$ ,  $zz$ )  
P23 = GGeometry.CreatePoint( $aaaa/2$ ,  $bbbb/2$ ,  $zz$ )  
P24 = GGeometry.CreatePoint( $aaaa/2$ , 0,  $zz$ )  
##innere Umrandung  
P25 = GGeometry.CreatePoint( $-aaa/2$ , 0,  $zz$ )  
P26 = GGeometry.CreatePoint( $-aaa/2$ ,  $bbb/2$ ,  $zz$ )  
P27 = GGeometry.CreatePoint( $aaa/2$ ,  $bbb/2$ ,  $zz$ )  
P28 = GGeometry.CreatePoint( $aaa/2$ , 0,  $zz$ )

##extrusion Duese

P29 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ , 0,  $2*zz$ )  
P30 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(bbbb+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $2*zz$ )  
P31 = GGeometry.CreatePoint( $((aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(bbbb+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $2*zz$ )  
P32 = GGeometry.CreatePoint( $(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ , 0,  $2*zz$ )

##aeussere Umrandung

P33 = GGeometry.CreatePoint( $-aaaa/2$ , 0,  $2*zz$ )  
P34 = GGeometry.CreatePoint( $-aaaa/2$ ,  $bbbb/2$ ,  $2*zz$ )  
P35 = GGeometry.CreatePoint( $aaaa/2$ ,  $bbbb/2$ ,  $2*zz$ )  
P36 = GGeometry.CreatePoint( $aaaa/2$ , 0,  $2*zz$ )

##innere Umrandung

P37 = GGeometry.CreatePoint( $-aaa/2$ , 0,  $2*zz$ )  
P38 = GGeometry.CreatePoint( $-aaa/2$ ,  $bbb/2$ ,  $2*zz$ )  
P39 = GGeometry.CreatePoint( $aaa/2$ ,  $bbb/2$ ,  $2*zz$ )  
P40 = GGeometry.CreatePoint( $aaa/2$ , 0,  $2*zz$ )

##Verbindung der aeussere Umrandung in Reaktionskanaldeckel mit Rand

P41 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2 - \text{math.sqrt}(2)*zz/2$ ,  $2*zz$ )  
P42 = GGeometry.CreatePoint( $(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2 - \text{math.sqrt}(2)*zz/2$ ,  $2*zz$ )

P43 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2 - \text{math.sqrt}(2)*zz/2$ , 0)

P44 = GGeometry.CreatePoint( $(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2 - \text{math.sqrt}(2)*zz/2$ , 0)

P45 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2$ ,  $2*zz$ )

P46 = GGeometry.CreatePoint( $(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2$ ,  $2*zz$ )

P47 = GGeometry.CreatePoint( $-(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2$ ,  $zz$ )

P48 = GGeometry.CreatePoint( $(aaaa+\text{math.sqrt}(2)*zz)/2$ ,  $(300**2/(2*zz) + zz)/(2*\text{math.sqrt}(2)))/2$ ,  $zz$ )

## B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM

```
## ..... Linien .....

##Reaktionskanal

  ##oberste Ebene
L1 = GGeometry.CreateLine( P1, P5 )
L2 = GGeometry.CreateLine( P41, P42 )
L3 = GGeometry.CreateLine( P8, P4 )
L4 = GGeometry.CreateLine( P29, P1 )
L5 = GGeometry.CreateLine( P5, P2 )
L6 = GGeometry.CreateLine( P45, P46 )
L7 = GGeometry.CreateLine( P3, P8 )

  ##Kanal Hoehe
L8 = GGeometry.CreateLine( P1, P9 )
L9 = GGeometry.CreateLine( P5, P10 )
L10 = GGeometry.CreateLine( P2, P6 )
L11 = GGeometry.CreateLine( P3, P7 )
L12 = GGeometry.CreateLine( P8, P11 )
L13 = GGeometry.CreateLine( P4, P12 )

L14= GGeometry.CreateLine( P9, P10 )
L15= GGeometry.CreateLine( P10, P6 )
L16= GGeometry.CreateLine( P48, P47 )
L17= GGeometry.CreateLine( P7, P11 )
L18= GGeometry.CreateLine( P11, P12 )
L19= GGeometry.CreateLine( P12, P16 )
L20= GGeometry.CreateLine( P13, P9 )
L21= GGeometry.CreateLine( P43, P44 )

  ##Duese im Reaktionskanal

  ##Duese untereste Ebene
L22= GGeometry.CreateLine( P13, P14 )
L23= GGeometry.CreateLine( P14, P15 )
L24= GGeometry.CreateLine( P15, P16 )

  ##Duese andere Ebenen
L25= GGeometry.CreateLine( P16, P24 )
L26= GGeometry.CreateLine( P13, P21 )
L27= GGeometry.CreateLine( P21, P22 )
L28= GGeometry.CreateLine( P22, P23 )
L29= GGeometry.CreateLine( P23, P24 )
L30= GGeometry.CreateLine( P24, P28 )
L31= GGeometry.CreateLine( P25, P21 )
L32= GGeometry.CreateLine( P25, P26 )
L33= GGeometry.CreateLine( P26, P27 )
L34= GGeometry.CreateLine( P27, P28 )
L35= GGeometry.CreateLine( P14, P22 )
L36= GGeometry.CreateLine( P15, P23 )

  ##Lange Kanten der Düse aus dem Reaktionskanal herausfuehrend
L37= GGeometry.CreateLine( P19, P27 )
L38= GGeometry.CreateLine( P18, P26 )
L39= GGeometry.CreateLine( P17, P25 )
L40= GGeometry.CreateLine( P20, P28 )

  ##Extrusion Duese
  ## senkrechte Linien
  ## aeusserster Ring
L41= GGeometry.CreateLine( P13, P29 )
L42= GGeometry.CreateLine( P14, P30 )
```

```

L43= GGeometry.CreateLine( P15, P31 )
L44= GGeometry.CreateLine( P16, P32 )
      ## ein Ring weiter innen
L45= GGeometry.CreateLine( P21, P33 )
L46= GGeometry.CreateLine( P22, P34 )
L47= GGeometry.CreateLine( P23, P35 )
L48= GGeometry.CreateLine( P24, P36 )
      ## zwei Ringe weiter innen
L49= GGeometry.CreateLine( P25, P37 )
L50= GGeometry.CreateLine( P26, P38 )
L51= GGeometry.CreateLine( P27, P39 )
L52= GGeometry.CreateLine( P28, P40 )
      ## waagerechte Linien (oberste Ebene, Kanaldeckel)
      ## aeusserster Ring
L53= GGeometry.CreateLine( P29, P30 )
L54= GGeometry.CreateLine( P30, P31 )
L55= GGeometry.CreateLine( P31, P32 )
L56= GGeometry.CreateLine( P32, P36 )
L57= GGeometry.CreateLine( P29, P33 )
      ## ein Ring weiter innen
L58= GGeometry.CreateLine( P33, P34 )
L59= GGeometry.CreateLine( P34, P35 )
L60= GGeometry.CreateLine( P35, P36 )
L61= GGeometry.CreateLine( P36, P40 )
L62= GGeometry.CreateLine( P33, P37 )
      ## zwei RInge weiter innen
L63= GGeometry.CreateLine( P37, P38 )
L64= GGeometry.CreateLine( P38, P39 )
L65= GGeometry.CreateLine( P39, P40 )
L66= GGeometry.CreateLine( P37, P40 )

L67= GGeometry.CreateLine( P32, P4 )

## Duesenboden

L68= GGeometry.CreateLine( P17, P18 )
L69= GGeometry.CreateLine( P18, P19 )
L70= GGeometry.CreateLine( P19, P20 )
L71= GGeometry.CreateLine( P20, P17 )

L72= GGeometry.CreateLine( P5, P41 )
L73= GGeometry.CreateLine( P42, P8 )

L74= GGeometry.CreateLine( P30, P41 )
L75= GGeometry.CreateLine( P31, P42 )

L76= GGeometry.CreateLine( P14, P43 )
L77= GGeometry.CreateLine( P15, P44 )

L78= GGeometry.CreateLine( P10, P43 )
L79= GGeometry.CreateLine( P44, P11 )

L80= GGeometry.CreateLine( P26, P22 )
L81= GGeometry.CreateLine( P27, P23 )

L82= GGeometry.CreateLine( P25, P28 )

#L83= GGeometry.CreateLine( P46, P35 )

L84= GGeometry.CreateLine( P34, P30 )
L85= GGeometry.CreateLine( P35, P31 )

```

## B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM

```
L86= GGeometry.CreateLine( P38, P34 )
L87= GGeometry.CreateLine( P39, P35 )

L88= GGeometry.CreateLine( P43, P41 )
L89= GGeometry.CreateLine( P44, P42 )

L90= GGeometry.CreateLine( P45, P47 )
L91= GGeometry.CreateLine( P46, P48 )

L92= GGeometry.CreateLine( P6 , P47 )
L93= GGeometry.CreateLine( P48, P7 )

L94= GGeometry.CreateLine( P3 , P46 )
L95= GGeometry.CreateLine( P45, P2 )
```

```
## ..... Mesh-Kanten .....
```

```
geom_edge1 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L1 , n_d, p_d, 2)
geom_edge2 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L2 , n_aaa, 1, 1)
geom_edge3 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L3 , n_d, p_d, 1)
geom_edge4 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L4 , n_Kanal_VOR_Duese,
p_Kanal_VOR_Duese, 1)
geom_edge5 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L5 , n_dd_d, p_dd_d, 1)
geom_edge6 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L6 , n_aaa, 1, 1)
geom_edge7 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L7 , n_dd_d, p_dd_d, 2)
geom_edge8 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L8 , n_z, 1, 1)
geom_edge9 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L9 , n_z, 1, 1)
geom_edge10 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L10, n_z, p_z, 2)
geom_edge11 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L11, n_z, p_z, 2)
geom_edge12 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L12, n_z, 1, 1)
geom_edge13 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L13, n_z, 1, 1)
geom_edge14 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L14, n_d, p_d, 2)
geom_edge15 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L15, n_dd_d, p_dd_d, 1)
geom_edge16 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L16, n_aaa, 1, 1)
geom_edge17 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L17, n_dd_d, p_dd_d, 2)
geom_edge18 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L18, n_d, p_d, 1)
geom_edge19 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L19, n_Kanal_NACH_Duese,
p_Kanal_NACH_Duese, 2)
geom_edge20 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L20, n_Kanal_VOR_Duese,
p_Kanal_VOR_Duese, 1)
geom_edge21 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L21, n_aaa, 1, 1)
geom_edge22 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L22, n_bbb, 1, 1)
geom_edge23 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L23, n_aaa, 1, 1)
geom_edge24 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L24, n_bbb, 1, 1)
geom_edge25 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L25, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge26 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L26, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge27 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L27, n_bbb, 1, 1)
geom_edge28 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L28, n_aaa, 1, 1)
geom_edge29 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L29, n_bbb, 1, 1)
geom_edge30 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L30, n_duesenrand, p_duesenrand, 2)
geom_edge31 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L31, n_duesenrand, p_duesenrand, 1)
geom_edge32 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L32, n_bbb, 1, 1)
geom_edge33 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L33, n_aaa, 1, 1)
geom_edge34 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L34, n_bbb, 1, 1)
geom_edge35 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L35, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge36 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L36, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge37 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L37, n_KOH_Rand, p_KOH_Rand, 2)
geom_edge38 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L38, n_KOH_Rand, p_KOH_Rand, 2)
geom_edge39 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L39, n_KOH_Rand, p_KOH_Rand, 2)
```

```

geom_edge40 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L40, n_KOH_Rand, p_KOH_Rand, 2)
geom_edge41 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L41, n_z, 1, 1)
geom_edge42 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L42, n_z, 1, 1)
geom_edge43 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L43, n_z, 1, 1)
geom_edge44 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L44, n_z, 1, 1)
geom_edge45 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L45, n_z, 1, 1)
geom_edge46 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L46, n_z, 1, 1)
geom_edge47 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L47, n_z, 1, 1)
geom_edge48 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L48, n_z, 1, 1)
geom_edge49 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L49, n_z, 1, 1)
geom_edge50 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L50, n_z, 1, 1)
geom_edge51 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L51, n_z, 1, 1)
geom_edge52 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L52, n_z, 1, 1)
geom_edge53 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L53, n_bbb, 1, 1)
geom_edge54 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L54, n_aaa, 1, 1)
geom_edge55 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L55, n_bbb, 1, 1)
geom_edge56 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L56, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge57 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L57, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 2)
geom_edge58 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L58, n_bbb, 1, 1)
geom_edge59 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L59, n_aaa, 1, 1)
geom_edge60 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L60, n_bbb, 1, 1)
geom_edge61 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L61, n_duesenrand, p_duesenrand, 2)
geom_edge62 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L62, n_duesenrand, p_duesenrand, 2)
geom_edge63 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L63, n_bbb, 1, 1)
geom_edge64 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L64, n_aaa, 1, 1)
geom_edge65 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L65, n_bbb, 1, 1)
geom_edge66 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L66, n_aaa, 1, 1)
geom_edge67 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L67, n_Kanal_NACH_Duese,
    p_Kanal_NACH_Duese, 1)
geom_edge68 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L68, n_bbb, 1, 1)
geom_edge69 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L69, n_aaa, 1, 1)
geom_edge70 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L70, n_bbb, 1, 1)
geom_edge71 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L71, n_aaa, 1, 1)
geom_edge72 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L72, n_Kanal_VOR_Duese,
    p_Kanal_VOR_Duese, 2)
geom_edge73 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L73, n_Kanal_NACH_Duese,
    p_Kanal_NACH_Duese, 1)
geom_edge74 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L74, n_d - n_bbb+1, 1, 1)
geom_edge75 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L75, n_d - n_bbb+1, 1, 1)
geom_edge76 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L76, n_d - n_bbb+1, 1, 1)
geom_edge77 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L77, n_d - n_bbb+1, 1, 1)
geom_edge78 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L78, n_Kanal_VOR_Duese,
    p_Kanal_VOR_Duese, 2)
geom_edge79 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L79, n_Kanal_NACH_Duese,
    p_Kanal_NACH_Duese, 1)
geom_edge80 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L80, n_duesenrand, p_duesenrand, 1)
geom_edge81 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L81, n_duesenrand, p_duesenrand, 1)
geom_edge82 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L82, n_aaa, 1, 1)
geom_edge84 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L84, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 1)
geom_edge85 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L85, n_duesenflanke, p_duesenflanke, 1)
geom_edge86 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L86, n_duesenrand, p_duesenrand, 1)
geom_edge87 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L87, n_duesenrand, p_duesenrand, 1)
geom_edge88 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L88, n_z, 1, 1)
geom_edge89 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L89, n_z, 1, 1)
geom_edge90 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L90, n_z, p_z, 2)
geom_edge91 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L91, n_z, p_z, 2)
geom_edge92 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L92, n_Kanal_VOR_Duese,
    p_Kanal_VOR_Duese, 2)
geom_edge93 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L93, n_Kanal_NACH_Duese,
    p_Kanal_NACH_Duese, 1)
geom_edge94 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L94, n_Kanal_NACH_Duese,
    p_Kanal_NACH_Duese, 2)

```

## B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM

```
geom_edge95 = GMesh.CreatePowerLawEdge(L95, n_Kanal_VOR_Duese,
    p_Kanal_VOR_Duese, 1)

## ..... Mesh-Flächen .....

    ##Reaktionskanal Deckel
geom_face1Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge1 , geom_edge72, [geom_edge74,
    geom_edge53], geom_edge4 )
geom_face2Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge74, geom_edge2 , geom_edge75,
    geom_edge54)
geom_face3Deckel = GMesh.CreateFace([geom_edge55, geom_edge75], geom_edge73,
    geom_edge3, geom_edge67)
geom_face4Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge5 , [geom_edge95 , geom_edge6,
    geom_edge94], geom_edge7 , [geom_edge73, geom_edge2 , geom_edge72])
geom_face5Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge53, geom_edge84, geom_edge58,
    geom_edge57)
geom_face6Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge84, geom_edge54, geom_edge85,
    geom_edge59)
geom_face7Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge60, geom_edge85, geom_edge55,
    geom_edge56)
geom_face8Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge58, geom_edge86, geom_edge63,
    geom_edge62)
geom_face9Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge86, geom_edge59, geom_edge87,
    geom_edge64)
geom_face10Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge65, geom_edge87, geom_edge60,
    geom_edge61)
geom_face11Deckel = GMesh.CreateFace(geom_edge63, geom_edge64, geom_edge65,
    geom_edge66)

    ##Reaktionskanal Boden
geom_face1Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge14 , geom_edge78, [geom_edge76,
    geom_edge22], geom_edge20 )
geom_face2Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge76, geom_edge21, geom_edge77,
    geom_edge23)
geom_face3Boden = GMesh.CreateFace([geom_edge24, geom_edge77], geom_edge79,
    geom_edge18, geom_edge19)
geom_face4Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge15, [geom_edge92, geom_edge16,
    geom_edge93], geom_edge17, [geom_edge79, geom_edge21, geom_edge78])
geom_face5Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge22, geom_edge35, geom_edge27,
    geom_edge26)
geom_face6Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge35, geom_edge23, geom_edge36,
    geom_edge28)
geom_face7Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge29, geom_edge36, geom_edge24,
    geom_edge25)
geom_face8Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge27, geom_edge80, geom_edge32,
    geom_edge31)
geom_face9Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge80, geom_edge28, geom_edge81,
    geom_edge33)
geom_face10Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge34, geom_edge81, geom_edge29,
    geom_edge30)
geom_face11Boden = GMesh.CreateFace(geom_edge32, geom_edge33, geom_edge34,
    geom_edge82)

    ##KOH Duese
    ##Seitenwaende
geom_face12 = GMesh.CreateFace(geom_edge38, geom_edge32, geom_edge39,
    geom_edge68)
geom_face13 = GMesh.CreateFace(geom_edge37, geom_edge34, geom_edge40,
    geom_edge70)
```

```

geom_face14 = GMesh.CreateFace(geom_edge37, geom_edge33, geom_edge38,
    geom_edge69)
geom_face15 = GMesh.CreateFace(geom_edge39, geom_edge82, geom_edge40,
    geom_edge71)
    #Boden
geom_face16 = GMesh.CreateFace(geom_edge68, geom_edge69, geom_edge70,
    geom_edge71)

    #Reaktionskanal Seitenwaende
    #Einlass
geom_face17 = GMesh.CreateFace(geom_edge10, geom_edge5, geom_edge9,
    geom_edge15)
geom_face18 = GMesh.CreateFace(geom_edge9, geom_edge1, geom_edge8,
    geom_edge14)
    #Auslass
geom_face19 = GMesh.CreateFace(geom_edge11, geom_edge7, geom_edge12,
    geom_edge17)
geom_face20 = GMesh.CreateFace(geom_edge12, geom_edge3, geom_edge13,
    geom_edge18)

    #Seitenwand auf Spiegelachsebene
geom_face23 = GMesh.CreateFace(geom_edge8, geom_edge4, geom_edge41,
    geom_edge20)
geom_face24 = GMesh.CreateFace(geom_edge41, geom_edge57, geom_edge45,
    geom_edge26)
geom_face25 = GMesh.CreateFace(geom_edge45, geom_edge62, geom_edge49,
    geom_edge31)
geom_face26 = GMesh.CreateFace(geom_edge49, geom_edge66, geom_edge52,
    geom_edge82)
geom_face27 = GMesh.CreateFace(geom_edge52, geom_edge61, geom_edge48,
    geom_edge30)
geom_face28 = GMesh.CreateFace(geom_edge48, geom_edge56, geom_edge44,
    geom_edge25)
geom_face29 = GMesh.CreateFace(geom_edge44, geom_edge67, geom_edge13,
    geom_edge19)
    #Seitenwand 1 parallel zu nicht Spiegelachsen-Ebene
geom_face30 = GMesh.CreateFace(geom_edge12, geom_edge73, geom_edge89,
    geom_edge79)
geom_face31 = GMesh.CreateFace(geom_edge89, geom_edge2, geom_edge88,
    geom_edge21)
geom_face32 = GMesh.CreateFace(geom_edge88, geom_edge72, geom_edge9,
    geom_edge78)
    #Seitenwand nicht Spiegelachsen-Ebene (Rueckseite)
geom_face33 = GMesh.CreateFace(geom_edge11, geom_edge94, geom_edge91,
    geom_edge93)
geom_face34 = GMesh.CreateFace(geom_edge91, geom_edge6, geom_edge90,
    geom_edge16)
geom_face35 = GMesh.CreateFace(geom_edge90, geom_edge95, geom_edge10,
    geom_edge92)
    #Seitenwand 2 parallel zu Seite nicht Spiegelachse
geom_face37 = GMesh.CreateFace(geom_edge42, geom_edge54, geom_edge43,
    geom_edge23)
    #Seitenwand 3 neben Seite nicht Spiegelachse bzw. 2 parallel zu
    Spiegelachsebene
geom_face38 = GMesh.CreateFace(geom_edge46, geom_edge59, geom_edge47,
    geom_edge28)
    #Seitenwand 1 parallel zu Seite Spiegelachsebene
geom_face39 = GMesh.CreateFace(geom_edge50, geom_edge64, geom_edge51,
    geom_edge33)

    #Schräge Ebenen

```

## B. Beispielscript zur Geometrieerstellung in ACE-GEOM

```
#Schräge Ebenen zwischen 3. und 4. Ebene parallel zur Spiegelebene
geom_face40 = GMesh.CreateFace(geom_edge42, geom_edge84, geom_edge46,
    geom_edge35)
geom_face41 = GMesh.CreateFace(geom_edge47, geom_edge85, geom_edge43,
    geom_edge36)
#Schräge Ebenen zwischen 2. und 3. Ebene parallel zur Spiegelebene
geom_face42 = GMesh.CreateFace(geom_edge46, geom_edge86, geom_edge50,
    geom_edge80)
geom_face43 = GMesh.CreateFace(geom_edge51, geom_edge87, geom_edge47,
    geom_edge81)

#Ebenen parallel zu Ein- u. Auslass des Flüssigkeiteskanals
#Ebene 1 parallel zu Einlass
geom_face44 = GMesh.CreateFace(geom_edge88, geom_edge74, geom_edge42,
    geom_edge76)
geom_face45 = GMesh.CreateFace(geom_edge42, geom_edge53, geom_edge41,
    geom_edge22)
#Ebene 2 parallel zu Einlass
geom_face46 = GMesh.CreateFace(geom_edge46, geom_edge58, geom_edge45,
    geom_edge27)
#Ebene 3 parallel zu Einlass (an Düsenöffnung)
geom_face47 = GMesh.CreateFace(geom_edge50, geom_edge63, geom_edge49,
    geom_edge32)
#Ebene 4 parallel zu Einlass (an Düsenöffnung)
geom_face48 = GMesh.CreateFace(geom_edge51, geom_edge65, geom_edge52,
    geom_edge34)
#Ebene 5 parallel zu Einlass (an Düsenöffnung)
geom_face49 = GMesh.CreateFace(geom_edge47, geom_edge60, geom_edge48,
    geom_edge29)
#Ebene 6 parallel zu Einlass (an Düsenöffnung)
geom_face50 = GMesh.CreateFace(geom_edge89, geom_edge75, geom_edge43,
    geom_edge77)
geom_face51 = GMesh.CreateFace(geom_edge43, geom_edge55, geom_edge44,
    geom_edge24)

## ..... Blöcke .....

Block1 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face12, geom_face13, geom_face14,
    geom_face15, geom_face16, geom_face11Boden)
Block2 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face26, geom_face39,
    geom_face11Deckel, geom_face47, geom_face48, geom_face11Boden)
Block3 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face25, geom_face42,
    geom_face8Deckel, geom_face46, geom_face47, geom_face8Boden)
Block4 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face39, geom_face9Deckel,
    geom_face38, geom_face43, geom_face42, geom_face9Boden)
Block5 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face27, geom_face43,
    geom_face10Deckel, geom_face49, geom_face48, geom_face10Boden)
Block6 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face24, geom_face5Deckel,
    geom_face40, geom_face45, geom_face46, geom_face5Boden)
Block7 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face38, geom_face37,
    geom_face6Deckel, geom_face41, geom_face40, geom_face6Boden)
Block8 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face28, geom_face7Deckel,
    geom_face41, geom_face51, geom_face49, geom_face7Boden)
Block9 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face23, geom_face32,
    geom_face1Deckel, geom_face18, [geom_face44, geom_face45], geom_face1Boden
)
Block10 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face37, geom_face50, geom_face44,
    geom_face31, geom_face2Deckel, geom_face2Boden)
Block11 = GMesh.CreateStructuredDomain(geom_face29, geom_face30,
    geom_face3Deckel, geom_face20, [geom_face50, geom_face51], geom_face3Boden)
```

```

)
Block12 = GMesh.CreateStructuredDomain([geom_face33, geom_face34, geom_face35
], geom_face4Deckel, geom_face19, geom_face4Boden, geom_face17, [
geom_face30, geom_face31, geom_face32])

##..... Flaechen definiert, Volumina benannt.....

GBCVC.AddEntitiesToBCGroup( [geom_face29, geom_face3Deckel, geom_face4Deckel,
geom_face2Deckel, geom_face1Deckel, geom_face7Deckel, geom_face6Deckel,
geom_face5Deckel, geom_face24, geom_face28, geom_face26, geom_face27,
geom_face10Deckel, geom_face9Deckel, geom_face11Deckel, geom_face8Deckel,
geom_face25, geom_face23, geom_face12, geom_face15, geom_face13,
geom_face5Boden, geom_face8Boden, geom_face10Boden, geom_face6Boden,
geom_face7Boden, geom_face9Boden, geom_face14, geom_face4Boden,
geom_face34, geom_face33, geom_face35, geom_face3Boden, geom_face2Boden,
geom_face1Boden], 'Kanalwand' )
GBCVC.SetBC( [geom_face28, geom_face1Deckel, geom_face2Deckel,
geom_face3Deckel, geom_face4Deckel, geom_face5Deckel, geom_face6Deckel,
geom_face7Deckel, geom_face8Deckel, geom_face9Deckel, geom_face10Deckel,
geom_face11Deckel, geom_face1Boden, geom_face2Boden, geom_face3Boden,
geom_face4Boden, geom_face5Boden, geom_face6Boden, geom_face7Boden,
geom_face8Boden, geom_face9Boden, geom_face10Boden, geom_face12,
geom_face13, geom_face14, geom_face15, geom_face23, geom_face24,
geom_face25, geom_face26, geom_face27, geom_face29, geom_face33,
geom_face34, geom_face35], 'NoName', 'Wall' )
GBCVC.SetBC( [geom_face18, geom_face17], 'Toluol_Inlet', 'Inlet' )
GBCVC.SetBC( geom_face16, 'F2_Inlet', 'Inlet' )
GBCVC.SetBC( [geom_face20, geom_face19], 'Mix_Outlet', 'Outlet' )
GBCVC.SetBC( [geom_face20, geom_face19], 'Mix_Outlet', 'Outlet' )
GBCVC.RemoveEntitiesFromBCGroup( [geom_face29, geom_face28, geom_face27,
geom_face47, geom_face26, geom_face25, geom_face24, geom_face23,
geom_face15] )
GBCVC.SetBC( [geom_face29, geom_face28, geom_face27, geom_face47, geom_face26,
geom_face25, geom_face24, geom_face23, geom_face15], 'Symmetrie', '
Symmetry' )
GBCVC.AddEntitiesToBCGroup( [geom_face15, geom_face23, geom_face24,
geom_face25, geom_face26, geom_face27, geom_face28, geom_face29], '
Symmetry' )
GBCVC.SetVC( Block1, 'F2', 'Fluid' )
GBCVC.SetVC( Block9, 'Toluol', 'Fluid' )
GBCVC.SetVC( Block2, 'Ueber_Duese', 'Fluid' )
GBCVC.SetVC( [Block3, Block4, Block5, Block6, Block7, Block8, Block10, Block11
, Block12], 'Mix', 'Fluid' )

##..... Ausgabedatei.....

GFileIO.ExportDTF('<Zielordner>/<Datiename>', 3, 1, 5)

```



## C. Eingereichter Abstract ICNMM10 2010

### **KOH-etched nozzles for monodisperse bubble generation in microreactors**

Monodisperse microbubbles are a great benefit for direct fluorination of liquid aromatics or alcohols. In particular, the large gas-liquid interface improves the fluorination process compared to slug or jet flow.

In our study, bubbles are generated in rapid sequence by direct gas injection into the streaming medium, through a nozzle in the sidewall of a  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  wide silicon microchannel. The nozzles, the crucial part of the fluidic system, are fabricated by KOH-etching to achieve a better coating with electro-plated nickel which is used as an inert passivation layer against fluorine and HF. Three different kinds of nozzle geometries were tested. The first geometry has a square cross section (S1:  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ ), whereas the other two geometries have the same rectangular cross section, but a different orientation to the flow direction of the channel (R1:  $80\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , R2:  $20\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ ).

For experimental testing the liquid volume flow is kept constant at 50 ml/h and the gas flow is varied between 21 ml/h and 30 ml/h. In this gas flow range it is possible to generate well-controlled, monodisperse microbubbles (radius  $\approx 90\ \mu\text{m}$ ) with all nozzles.

We have observed that the nozzle's aspect ratio and its orientation to the liquid flow have important influences on the bubble frequency. For nozzle S1 and an increasing gas flow the bubble frequency rises linear from 2140 Hz to 2760 Hz. For the rectangular nozzles, the frequency curves are shifted parallel to the behavior of S1. The frequency drops by 170 Hz for nozzle R1 and increases by 260 Hz for R2. Also the bubble radius rises linear with the gas flow for all nozzles, e.g. from  $85\ \mu\text{m}$  to  $91\ \mu\text{m}$  for S1. The rectangular nozzle R1 injects approximately  $4\ \mu\text{m}$  bigger and R2 approximately  $4\ \mu\text{m}$  smaller bubbles. Hence, the rectangular nozzle R2 with the narrow side in flow direction generates the smallest bubbles with the highest bubble frequency. Therefore, this geometry represents the largest gas-liquid interface for chemical reactions.

This geometric variation of the nozzle represents an additional freedom of design for the generation of monodisperse microbubbles inside a laminar liquid flow, independent from rheology and flow rate of the fluids which are strictly specified by the chemical reaction and the process engineering of the reactor.

Currently, the influence of fluid flow variations on the bubble formation process is under study.



# Literaturverzeichnis

- [1] LANG, P. ; BAMESBERGER, S.: KOH-Etched Nozzles for Monodisperse Bubble Generation in Microreactors (Submitted). In: *ICNMM10*, 2010
- [2] LANG, P. ; HERBSTTRITT, T. ; DREHER, S. ; WOIAS, P.: Nozzles for Monodisperse Bubble Generation in Microreactors. In: *Proc. of IMRET 11, Kyoto*, 2010
- [3] JÄHNISCH, K. ; BAERNS, M. ; HESSEL, V. ; EHRFELD, W. ; HAVERKAMP, V. ; LÖWE, H. ; WILLE, Ch. ; GUBER, A.: Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 105 (2000), S. 117–128
- [4] MAS, N. de ; GÜNTHER, A. ; SCHMIDT, M. ; JENSEN, K.: Increasing Productivity of Microreactors for Fast Gas-Liquid Reactions: The Case of Direct Fluorination of Toluene. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 1428–1434
- [5] CHAMBERS, R. D. ; HOLLING, D. ; SPINK, R. C. H. ; SANDFORD, G.: Gas-Liquid Thin Film Microreactors for Selective Direct Fluorination. In: *Lab Chip* 1 (2001), S. 132–137
- [6] CHAMBERS, R. ; SPINK, R.: Microreactors for elemental fluorine. In: *Chemical Communication* (1999), S. 883–884
- [7] CHAMBERS, R. D. ; FOX, M. A. ; HOLLING, D. ; NAKANO, T. ; OKAZOE, T. ; SANDFORD, G.: Versatile thin-film gas-liquid multi-channel microreactors for effective scale-out. In: *Lab Chip* 5 (2005), S. 191–198
- [8] LANG, P. ; WOIAS, P.: CFD simulation and analysis of micro bubble generating nozzles for microreactors. In: *Proc. of MikroSystemTechnik Kongress*, 2009
- [9] HUTCHINSON, J. ; SANDFORD, G.: Elemental Fluorine in Organic Chemistry. In: *Current Chemistry* 193 (1997), S. 1–43
- [10] DAPPERHEID, Heumüller; Steffen; R. Steffen; Rudolf: *Verfahren zur Herstellung von Fluormaisäure und ihren Derivaten*. 1989
- [11] JÄHNISCH, K. ; HESSEL, V. ; LÖWE, H. ; BAERNS, M.: Chemistry in Microstructured Reactors. In: *Angewandte Chemie* 43 (2004), S. 406–446
- [12] PIRK, T.: *A Foundry Process Flow for a Microfluidic Application Kit in Silicon/Glass*, IMTEK, Albert-Ludwigs-Universität, Diss., 2008

- [13] VIERTEL, J.: *Strömunglenkung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Oberflächenstrukturierung im Mikrokanal*, IMTEK, Universität Freiburg, Diss., 2008
- [14] DÖRFLER, H.-D.: *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag, 1996
- [15] GEIPEL, A.: *Novel two-stage peristaltic micropump optimized for automated drug delivery and integration into polymer microfluidic systems*, IMTEK, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diss., 2008
- [16] ADAMSON, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 4th. Wiley, 1982
- [17] SHUI, L. ; EIJKEL, J.C.T. ; BERG, A. van d.: Multiphase flow in microfluidic systems - Control and applications of droplets and interfaces. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 133 (2007), S. 35–49
- [18] SIGLOCH, H.: *Technische Fluidmechanik*. VDI Verlag, 1996
- [19] SHUI, L. ; EIJKEL, J.C.T. ; BERG, A. van d.: Multiphase flow in micro- and nanochannels. In: *Sensors and Actuators B* 121 (2007), S. 263–276
- [20] ZENGERLE, R. ; CUPELLI, C. ; HÄBERLE, S. ; STEIGERT, J. ; METZ, T.;; Introduction to Microfluidics. In: *Vorlesungsunterlagen*, 2005
- [21] BRUUS, H.: Theoretical microfluidics. In: *Vorlesungsunterlagen, Technical University of Denmark*, 2006
- [22] NGUYEN, N.-T.: *Mikrofluidik*. B.G. Teubner Verlag, 2004
- [23] GÜNTHER, A. ; JENSEN, K.: Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and material synthesis. In: *Lab Chip* 6 (2006), S. 1487–1503
- [24] XU, J.H. ; LI, S.W. ; WANG, Y.J. ; LUO, G.S.: Controllable gas-liquid phase flow patterns and monodisperse microbubbles in a microfluidic T-Junction device. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 133506
- [25] TEH, S. Y. ; LIN, R. ; HUNG, L. H. ; LEE, A. P.: Droplet microfluidics. In: *Lab Chip* 8 (2008), S. 198–220
- [26] UTADA, A.S. ; LORENCEAU, E. ; LINK, D.R. ; KAPLAN, P.D. ; STONE, H.A. ; WEIT, D.A.: Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device. In: *Science* 308 (2005), S. 537–541
- [27] GARSTECKI, P. ; FUERSTMAN, M.J. ; STONE, H.A. ; WHITESIDES, G.M.: Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction. In: *Lab on a Chip* 6 (2006), S. 437–446

- [28] KATO, R. ; ASANO, Y. ; FURUYA, A. ; SOTOYAMA, K. ; TOMITA, M.: Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. In: *Journal of Membrane Science* 113 (1996), S. 131–135
- [29] MINE, Y. ; SHIMIZU, M. ; NAKASHIMA, T.: Preparation and stabilization of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane. In: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 6 (1996), S. 261–268
- [30] SUGIURA, S. ; NAKAJIMA, M. ; ODA, T. ; SATAKE, M. ; SEKI, M.: Effect of interfacial tension on the dynamic behavior of droplet formation during microchannel emulsification. In: *Colloids and Interface Science* 269 (2004), S. 178–185
- [31] RAYNER, M. ; TRÄGÅRDH, G.: Membrane emulsification modelling: how can we get from characterisation to design? In: *Desalination* 145 (2002), S. 165–172
- [32] SCHRÖDER, V. ; BEHREND, O. ; SCHUBERT, H.: Effect of Dynamic Interfacial Tension on the Emulsification Process Using Microporous, Ceramic Membranes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 202 (1998), S. 334–340
- [33] KOBAYASHI, I. ; NAKAJIMA, M. ; CHUN, K. ; KIKUCHI, Y. ; FUJITA, H.: Silicon Array of Elongated Through-Holes for Monodisperse Emulsion Droplets. In: *American Institute of Chemical Engineers* 48, No. 8 (2002), S. 1639–1644
- [34] RAYNER, M. ; TRÄGÅRDH, G. ; TRÄGÅRDH, C. ; DEJMEK, P.: Using the Surface Evolver to model droplet formation processes in membrane emulsification. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 279 (2004), S. 175–185
- [35] DE LUCA, G. ; DRIOLI, E.: Force balance conditions for droplet formation in cross-flow membrane emulsifications. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (2006), S. 436–448
- [36] IZUMIDA, Y. ; SUGIURA, S. ; ODA, T. ; SATAKE, M. ; NAKAJIMA, M.: Production of Quasi-monodisperse Emulsions with Large Droplets Using a Microchannel Device. In: *Journal of American Oil Chemists' Society* 82 (2005), S. 73–78
- [37] PENG, S. ; WILLIAMS, R.: Controlled Production of Emulsions Using a Cross-flow Membrane. In: *Particle and Particle Systems Characterisation* 15 (1998), S. 21–25
- [38] SUGIURA, S. ; NAKAJIMA, M. ; IWAMOTO, S. ; SEKI, M.: Interfacial Tension Driven Monodispersed Droplet Formation from Microfabricated Channel Array. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 5562–5566
- [39] SUGIURA, S. ; NAKAJIMA, M. ; SEKI, M.: Prediction of Droplet Diameter for Microchannel Emulsification. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 3854–3859

- [40] SUGIURA, S. ; NAKAJIMA, M. ; KUMUZAWA, N. ; IWAMOTO, S. ; SEKI, M.: Characterization of Spontaneous Transformation-Based Droplet Formation during Microchannel Emulsification. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 9405–9409
- [41] LANG, P. ; WOIAS, P.: Numerical simulation of micro bubbles generating nozzles for microreactors. In: *Proc. of ProcessNET*, 2009
- [42] RANSOHOFF, T. C. ; GAUGLITZ, P. A. ; RADKE, C. J.: Snap-Off of Gas Bubbles in Smoothly Constricted Noncircular Capillaries. In: *American Institute of Chemical Engineers* 33, No. 5 (1987), S. 753–765
- [43] HÄBERLE, S.: *Multiphase Microfluidics on a Centrifugal Platform*, IMTEK, Universität Freiburg, Diss., 2008
- [44] PENG, S. J. ; WILLIAMS, R. A.: Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. In: *Chemical engineering research & design* 76 (1998), S. 894–901
- [45] RÖHR, C.: Anorganische Chemie I: Nichtmetalle. In: *Vorlesungsunterlagen*. Universität Freiburg, 2008
- [46] LEROU, J.J. ; HAROLD, M.P. ; RYLEY, J. ; ASHMEAD, J. ; O'BRIEN, T.C. ; JOHNSON, M. ; PERROTTO, J. ; BLAISDELL, C.T. ; RENSI, T.A ; NYQUIST, J.: Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors. In: *Monographs* 132 (1996), S. 51
- [47] SCHUBER, K. ; BIER, W. ; BRANDNER, J. ; FICHTNER, M. ; FRANZ, C. ; LINDER, G.: IMRET 2: 2nd International Conference on Microreaction Technology. In: *Process Miniaturization*, 1998
- [48] DUCREE, J. ; ZENGERLE, R. ; 978-3540201885, ISBN (Hrsg.): *Microfluidics (Microtechnology and MEMS)*. Springer Verlag, 2009
- [49] HERBSTTRITT, T.: *Entwicklung eines Messstandes und Verifizierung fluidischer Chips zur Generierung von Mikroblasen*. 2009
- [50] WEICHART, Jürgen ; ELGHAZZALI, Mohamed ; BAMMESBERGER, Stefan ; MINKOLEY, Dennis: *Apparatus for Sputtering and a Method of Fabricating a Metallization Structure*. 2009
- [51] TAY, Francis E. ; TAY, Francis E. (Hrsg.): *Microfluidics and BioMEMS Applications*. Kluwer Academic Publishers, 2002
- [52] KOLTAY, P. ; ZIEGLER, C. ; ZENGERLE, R.: Introduction to Computational Fluid Dynamics (CFD). In: *Lecture Script*. Universität Freiburg, 2008
- [53] HAK, Mohamed G.: The Fluid Mechanics of Microdevices - The Freeman Scholar Lecture. In: *Journal of Fluids Engineering* 121 (1999), S. 5–33

- [54] *CFD-ACE+ V2008.2 Modules Manual V2. : CFD-ACE+ V2008.2 Modules Manual V2*
- [55] MENZ, W. ; MOHR, J. ; PAUL, O.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [56] <http://www.halbleiter.org/oxidation/oxidation/>
- [57] SHERMAN, A. ; NOYES (Hrsg.): *Chemical Vapour Deposition for Microelectronics*. 1997
- [58] KAMINS, T.: *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications*. Kluwer, 1988
- [59] STOFFEL, A. ; KOVACS, A. ; KRONAST, W. ; MULLER, B.: LPCVD against PECVD for micromechanical applications. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 6 (1996), S. 1
- [60] ZENGERLE, Prof. Dr. R.: *Vorlesungsunterlagen: Mikrosystemtechnik, Technologie und Prozesse*. IMTEK, 2006
- [61] KO, W. H. ; SUMITO, J. T.: Semiconductor Integrated Circuit Technology and Micromachining, Ch. 5. In: *Sensors A Comprehensive Survey* 1 (1989), S. 1
- [62] BHAT, K. N. ; DAS GUPTA, A. ; RAO, P. R. S. ; BHATTACHARYA, E. ; SIVAKUMAR, K. ; KUMAR, V. ; ANITHA, H. ; JOSEPH, J. D. ; MADHAVI, S. P. ; NATARAJAN, K.: Wafer bonding - A powerful tool for MEMS. In: *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 45 (2007), S. 311–316
- [63] LASKY, J. B.: Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. In: *Applied Physics Letters* 48, Nr. 1 (1986), S. 78–80
- [64] SANDMAIER, H. ; OFFEREINS, H. I. ; LANG, W.: Corner Compensations Techniques in Anisotropic Etching of (100)-Silicon using Aqueous KOH. In: *IEEE* (1991), S. 456–459
- [65] WACOGNE, B. ; ZEGGARI, R. ; SADAMI, Z. ; GHARBI, T.: A very simple compensation technique for bent V-grooves in KOH etched (100) silicon when thin structures or deep etching are required. In: *Sensors and Actuators A* 126 (2006), S. 264–269
- [66] FAN, W. ; ZHANG, D.: A simple approach to convex corner compensation in anisotropic KOH etching on a (100) silicon wafer. In: *Journal for Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), S. 1951–1957
- [67] SHIKIDA, M. ; NANBARA, K. ; KOIZUMI, T. ; SASAKI, H. ; ODAGAKI, M. ; SATO, K. ; ANDO, M. ; FURUTA, S. ; ASAUMI, K.: A model explaining mask-corner undercut phenomena in anisotropic silicon etching. In: *Sensors and Actuators A* 97-98 (2002), S. 758–763

- [68] KWON, J. W. ; KIM, E. S.: Multi-level microfluidic channel routing with protected convex corners. In: *Sensors and Actuators A* 97-98 (2002), S. 729–733
- [69] ENOKSSON, Peter: New structure for corner compensation in anisotropic KOH etching. In: *Journal for Micromechanics and Microengineering* 4 (1997), S. 141–144
- [70] PAL, P. ; SATO, K. ; SHIKIDA, M. ; GOSALVEZ, M. A.: Study of corner compensating structures and fabrication of various shapes of MEMS structures in pure and surfactant added TMAH. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 1 (2009), S. 1–12
- [71] PAL, P. ; SATO, K. ; GOSALVEZ, M. A. ; SHIKIDA, M.: Novel Wet Etching Process for the Realization of New Shapes of Silicon MEMS Structure. In: *Micro-Nano-Mechatronics and Human Science* 9 (2007), S. 499–504
- [72] SIMON, M. J. ; TRÄGÂRDH, G.: Membrane emulsification, a literature review. In: *Journal of Membrane Science* 169 (2000), S. 107–117
- [73] UMBANHOWAR, P.B. ; PRASAD, V. ; WEITZ, D. A.: Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 347–351
- [74] KOBAYASHI, I. ; SUKEKUNI, M. ; NAKAJIMA, M.: Effect of slot aspect ratio on droplet formation from silicon straight-through microchannels. In: *Journal of Colloids and Interface Science* 279 (2004), S. 277–280
- [75] MCCLEMENTS, D.J.: *Food Emulsion: Principles, Practice and Techniques*. Boca Raton, 1999
- [76] KOBAYASHI, I. ; MUKATAKA, S. ; NAKAJIMA, M.: Effects of Type and Physical Properties of Oil Phase on Oil-in-Water Emulsion Droplet Formation in Straight-Through Microchannel Emulsification, Experimental and CFD Studies. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 5722–5730

# Danksagung

Ich möchte allen Personen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben:

- Prof. Dr.-Ing. Peter Woias für die Möglichkeit diese Diplomarbeit am Lehrstuhl für Konstruktion von Mikrosystemen durchführen zu dürfen und die finanzielle Unterstützung
- Priv.-Doz. Dr. Andreas E. Guber für die Erstkorrektur dieser Diplomarbeit und die immer freundliche Unterstützung bei allerlei Fragen
- Prof. Dr.rer.nat. Dres.rer.pol.h.c. Wolfgang Eichhorn für die Zweitkorrektur und die Ermöglichung der Durchführung einer ingenieurwissenschaftlichen Diplomarbeit
- Dipl.-Ing. Philipp Lang für die hervorragende Betreuung und sein großes Interesse an dieser Arbeit
- Dipl.-Ing. Simon Dreher bei dem stets beide Ohren offen waren wenn Rat von Nöten war
- Dr. Frank Goldschmidtböing, Dipl.-Ing. Thomas Lemke und Dipl.-Ing. Till Huesgen für die vielen Anregungen, Tips und Hilfestellungen
- Dem Reinraum Team um Dr. Michael Wandt für die Hilfe bei der Fabrikation der Chips und die Klärung so mancher Frage zu später Stunde
- Marika Halfmann und Franz Richardt für das Erledigen bürokratischen Herausforderungen und die Bereitstellung eines stets gut sortierten Werkzeugraums
- Stefanie Walker für ihre Hilfe bei der Bearbeitung der Bilder
- Dipl.-Wi.-Ing. Martin Zens für die lustige Zeit in der „Denkzelle“ und die Unterstützung im Kampf mit dem Proxy-Server
- Tamara Herbstritt, Sabrina Kartmann, Sebastian Kiss, Alexander Leibold und den restlichen Mitarbeitern des Lehrstuls Konstruktion von Mikrosystemen für die freundliche Unterstützung und schöne Zeit im Labor

Schließlich möchte ich mich bei Marietta für ihre Geduld und die moralische Unterstützung bedanken. Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern, Ruth und Rudi, bedanken: Vielen Dank dass ihr jederzeit und überall für mich da gewesen seid.