

Grundlagen einer magnetischen Manipulation von Partikeln für Anwendungen in der miniaturisierten kombinatorischen chemischen Reaktionstechnik

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR

(Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Ilmenau

vorgelegt

von

Dipl.-Ing. Arne Albrecht

geboren am 24.11.1964

in Berlin

Vorsitzender:

Univ. -Prof. Dr.-Ing. Renè Theska

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Wurmus

Prof. em. Dr.-Ing. habil. Eberhard Kallenbach

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Andreas Schober

Tag der Einreichung: 13. Februar 2004

Tag öffentlichen Aussprache: 24. August 2004

Verf.-Nr.: MB 109



Gewidmet meinem Vater

Kurzzusammenfassung

Die Miniaturisierung und Parallelisierung kombinatorischer Verfahren in der Chemie, die beispielsweise für die pharmazeutische Wirkstoffsuche genutzt werden, erfordert neue Wege für die Substanzmanipulation. Während eine Vielzahl von technischen Lösungen für die Substanzdosierung bis hinunter in den Picoliterbereich verfügbar sind, erfordert der Substanztransfer im Mikrobereich, d.h. das Aufnehmen und erneute Abgeben kleinster Substanzmengen bei mehrstufigen Reaktionen neue Lösungen.

In dieser Arbeit wird aufbauend auf dem Prinzip der Festphasensynthese ein neues Prinzip zum hochparallelen Substanztransfer mittels magnetischer Partikel vorgestellt. Im Gegensatz zu bisher vor allem in der Biochemie üblichen magnetischen Mikropartikeln werden makroskopische Magnetpartikel verwendet, auf die im magnetischen Feld so große Kräfte einwirken, dass sie aus einer Reaktionslösung durch die Flüssigkeitsoberfläche hindurch entnommen werden können. Durch die große Wirkdistanz des magnetischen Feldes kann diese Entnahme ohne direkten Kontakt des Magnetsystems zur Reaktionslösung erfolgen, wodurch sich die Gefahr der Kontamination reduziert.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden, ausgehend von der Beschreibung der relevanten fluidmechanischen und magnetischen Effekte sowie experimentellen Untersuchungen, Konzepte für die magnetische Manipulation entwickelt und Lösungsvarianten dimensioniert. Dabei wird auch das Skalierungsverhalten dargestellt und die minimal mögliche Partikelgröße abgeschätzt. Das entwickelte magnetische Manipulationssystem besteht aus mehreren Komponenten. Ein zeilenförmiger Magnet erzeugt bei Überstreichen der Reaktionsplatten eine so große Kraft auf die magnetischen Partikel, dass sie in eine Transportplatte übernommen werden. Dort werden sie durch eine Magnetmatrix, die dem Raster der Reaktionskammern entspricht, während des Transports fixiert.

Der zweite Teil der Arbeit ist der technologischen Realisierung der magnetischen Makropartikel und der Reaktionskammerplatten mit integrierter Magnetmatrix gewidmet. Es werden verschiedene Verfahren zur Herstellung der magnetischen Partikel verglichen und die magnetischen Eigenschaften bewertet. Ebenso werden geeignete Verfahren zur Herstellung der Reaktionskammerplatten, zur Einbettung der Magnetmatrix und zum Aufbau der Verbundplatten untersucht. Der Fokus liegt dabei auf dem Mikropulverstrahlen. Die favorisierten technologischen Verfahren werden an Reaktionskammerplatten mit 1536 und 6144 Kammern evaluiert.

Abstract

The miniaturisation and parallelisation of combinatorial methods in chemistry, which are used for the pharmaceutical research require new ways for manipulating substances. A variety of technical solutions is available for the dosage of substances down to the picolitre area. However, new solutions are required for the transfer of substances between micro reaction plates, i.e. to take the substance out from one plate and unload it to another plate.

In this thesis, a new principle of the very parallel substance transfer is introduced based on the principle of solid phase synthesis by means of magnetic particles.

Magnetic microparticles have been used in the biochemistry until now. Contrary to this, for the new principle magnetic macroparticles are used. The forces due to the magnetic field are strong enough to overcome the surface force of the solution and thereby allow these particles to be taken out from the solution. Due to the large working distance of the magnetic field, this can be done without direct contact of the magnetic system to the reaction solution and thereby reducing the danger of contamination.

In the first part of this thesis, different concepts for the magnetic manipulation of the particles are developed and resulting solutions are dimensioned. These calculations are based on the description of the relevant fluid-mechanical and magnetic effects as well as on experimental experiences. The scaling behaviour is represented and also the minimal particle size assessed. The developed magnetic manipulation system consists of several components. A narrow magnet produces such a immense force, that the magnetic particles are taken into a transportation plate by sweeping off the reaction plates. The particles are fixed there during the transportation by a magnetic matrix that corresponds to the grid of the reaction chambers.

The second part of the thesis deals with the technological realisation of the magnetic macroparticles and the reaction chamber plates with an integrated magnetic matrix. Different methods of the production of the magnetic particles are compared and the magnetic qualities are evaluated. Suitable production methods of the reaction chamber plates, the embedding of the magnet matrix and the construction of the sandwich plates are examined. The focus lies on micro powder blasting. The most promising technological methods are evaluated on reaction chamber plates with 1536 and 6144 chambers.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in den Fachgebieten Antriebstechnik und Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Ilmenau. Teile dieser Arbeit wurden von mir im Rahmen der Förderprojekte „Untersuchungen zum Prozessieren mit magnetischen Festphasenpartikeln“ (TMWFK) 1997 – 1999 und „Untersuchung zur Anwendung kontaminationsfreier prozessierbarer Arrays von magnetischen Festphasenpartikeln für die biomedizinische Wirkstoffsuche“ (BMBF) 1999 – 2002 bearbeitet.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Wurmus und Herrn Prof. em. Dr.-Ing. habil. Eberhard Kallenbach für die nachhaltige Motivation zu dieser Arbeit und die Diskussionen, Hinweise und Kritiken.

Die intensive Unterstützung durch die Kooperationspartner in den oben genannten Projekten machte diese Arbeit erst möglich. Mein spezieller Dank gilt Dr. rer. nat. habil. Andreas Schober für die inhaltliche Anregung dieser Arbeit sowie Dr.-Ing. Bernd Halbedel vom Fachgebiet Glas- und Keramik-Technologie und Dr.-Ing. habil. Klaus Müller vom Fachgebiet Theoretische Elektrotechnik der TU Ilmenau, Dr. rer. nat. Thomas Henkel und Dr. rer. nat. Günter Mayer vom Institut für physikalische Hochtechnologien Jena und Dr.-Ing. Thomas Frank von der Little Things Factory GmbH Ilmenau für die technologische Unterstützung. Danken möchte ich besonders Dr.-Ing. habil. Gernot Scheinert für die substantiellen Anregungen und die kritische Diskussion der Modellierung sowie Dipl.-Math. Michael Katzschmann.

Den Mitarbeitern des Fachgebietes Mikrosystemtechnik und des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien danke ich für die vielfältige Unterstützung beim Gelingen dieser Arbeit. Dipl.-Ing. Michael Fischer, Christine Lohmann, Dr. rer. nat. Cornelius Schilling und Dr. rer. nat. Herwig Döllefeld seien stellvertretend genannt.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und das Verständnis in der arbeitsreichen Zeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Technik.....	2
1.2.1	Anmerkungen zur Chemie an der festen Phase.....	2
1.2.2	Anmerkungen zur kombinatorischen chemischen Reaktionstechnik.....	3
1.2.3	Magnetische Partikel in der Chemie, Biologie und Medizin	5
1.2.4	Magnetische Manipulation von Partikeln in der Technik	8
1.3	Zielstellung der Arbeit	10
2	Kraftwirkungen bei der Manipulation von Partikeln	12
2.1	Nichtmagnetische Kraftwirkungen	12
2.2	Kraftwirkungen im magnetischen Feld	17
2.3	Analytische Modellierung	23
2.3.1	Modellbildung für Partikel	23
2.3.1.1	Kugelförmige hartmagnetische Partikel	23
2.3.1.2	Kugelförmige weichmagnetische Partikel	25
2.3.2	Modellbildung der Wirkfeldquellen.....	31
2.3.2.1	Geradlinig begrenzte Magnete	32
2.3.2.2	Zylinder- und kugelförmige Magnete	33
2.4	Numerische Modellierung.....	35
3	Entwurf der magnetischen Komponenten	36
3.1	Manipulationsprinzip	36
3.2	Entwurf des Manipulationssystems.....	36
3.2.1	Auswahl der Wirkfeldquelle	36
3.2.2	Prinzip der Krafrichtungsumkehr.....	38
3.2.3	Flächenmagnetsystem	40
3.2.4	Scan-Magnetsystem	44
3.2.4.1	Aufbau des Scan-Magnetsystems.....	44
3.2.4.2	Modellierung	45
3.2.4.3	Dimensionierung der Scan-Magnete.....	46
3.2.4.4	Dimensionierung der Fixiermagnete	48
3.3	Magnetische Partikel	52
3.3.1	Magnetische Materialien	52
3.3.2	Anforderungen an weichmagnetische Partikel.....	53
3.3.3	Anforderungen an hartmagnetische Partikel	55
3.3.4	Grenzabschätzung zur Partikelgröße.....	56
3.3.5	Messung der magnetischen Eigenschaften der Partikel	57
3.3.5.1	Vibrationsmagnetometer	57
3.3.5.2	Magnetische Kraftmessung	58
3.3.5.2.1	Dimensionierung von Gradientenquellen.....	59
3.3.5.2.2	Realisierung der Gradientenquellen.....	64
3.3.5.2.3	Verifizierung der Gradientenquellen.....	65
3.4	Messaufbau zur Kraft- und Flussdichtemessung	66

3.5	Skalierung des Manipulationssystems	67
4	Technologische Realisierung	71
4.1	Magnetische Partikel	71
4.1.1	Partikeltypen.....	71
4.1.2	Kompositpartikel.....	71
4.1.3	Kern-Hülle-Partikel	74
4.1.3.1	Granulierverfahren	74
4.1.3.2	Ergebnisse der Granulatherstellung	77
4.1.3.3	Magnetische Eigenschaften der Partikel	78
4.2	Mikroreaktionskammerplatten	80
4.2.1	Anforderungen an die Reaktionskammerplatten.....	81
4.2.2	Technologische Realisierungsmöglichkeiten	81
4.2.2.1	Nasschemisches Ätzen von Silizium.....	82
4.2.2.2	Trockenchemisches Ätzen von Silizium	86
4.2.2.3	Ätzen von Glas	88
4.2.2.4	Mikropulverstrahlen von Glas.....	91
4.2.2.5	Vergleich der Herstellungstechnologien	96
4.2.3	Integration des Magnetsystems	98
4.2.3.1	Auswahl des magnetischen Materials	99
4.2.3.2	Thermisches Verhalten der Magnetmaterialien	100
4.2.3.3	Einbettung des magnetischen Materials.....	101
4.2.3.4	Herstellung des Mehrschichtverbundes der Reaktionskammerplatten	104
5	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	111

1 Einleitung

Im einleitenden Kapitel wird aus dem Anwendungsfeld der kombinatorischen Reaktionstechnik die Zielstellung der Arbeit abgeleitet und ein Einblick in die Anwendung magnetischer Verfahren in der Reaktionstechnik und für die magnetische Manipulation von Partikeln in der Technik allgemein gegeben.

1.1 Motivation

In vielen Bereichen der chemischen Forschung, insbesondere in der Arzneimittelforschung, hat sich in den letzten Jahrzehnten ein grundlegender Wandel vollzogen. An die Stelle der Einzelsubstanzsynthese und -analyse treten zunehmend Hochdurchsatzverfahren, bei denen Hunderte oder Tausende von Substanzen parallel erzeugt bzw. getestet werden. Damit wandelt sich auch die Prozesstechnik. Sie ist durch zunehmende Miniaturisierung und Parallelisierung gekennzeichnet. Die Reaktionen finden nicht mehr in Einzelgefäßen statt, sondern in Reaktionskammerarrays¹. Die Grenzen des Machbaren verschieben sich zu immer kleineren Substanzmengen und größeren Substanzzahlen.

Durch die extreme Verfeinerung der Nachweisverfahren in den letzten Jahren, bis hin zum Einzelmolekülnachweis [Dör01], werden nur noch geringste Substanzmengen benötigt. Dadurch ist es möglich geworden, die Reaktionsvolumina extrem zu reduzieren und damit die Anzahl der Reaktionskammern auf einem Träger entsprechend zu erhöhen. Inzwischen sind Titerplatten mit einigen Tausend Kammern und Volumen unter einem Mikroliter pro Reaktionskammer verfügbar.

Die Verfahren der kombinatorischen Chemie [Bec99, Jun96] nutzen diese parallelen Reaktionssysteme, um durch systematische Kombination chemischer Bausteine ganze Substanzbibliotheken zu erzeugen. Derartige kombinatorisch erzeugte Substanzbibliotheken spielen vor allem in der pharmazeutischen Wirkstoffsuche eine bedeutende Rolle für die Suche nach Leitstrukturen und im Optimierungszyklus (Abbildung 1).

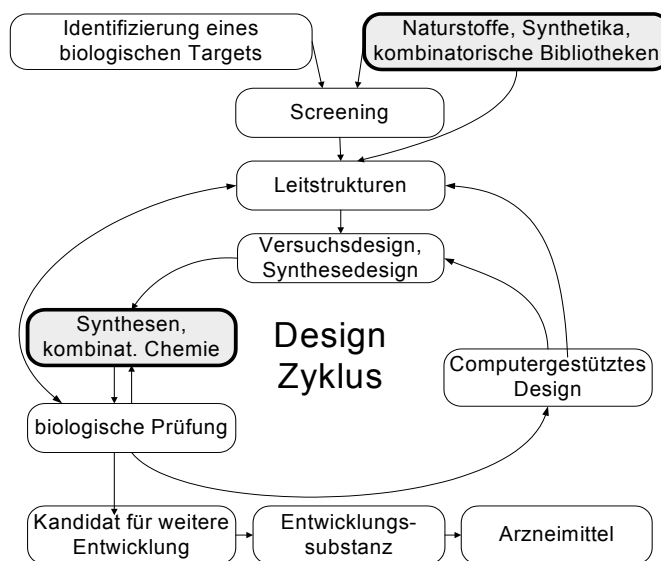


Abbildung 1 Pharmazeutisches Wirkstoffdesign (modifiziert nach [Böh96])

¹ Reaktionskammerarrays werden häufig als Titerplatten bezeichnet, da sie ursprünglich zur gestuften Konzentrationsbestimmung (Titration) verwendet wurden.

Die Verfügbarkeit hochparalleler Syntheseverfahren in Kombination mit neuen, computergestützten molekularen Designverfahren verkürzt vor allem den Zyklus aus Design, Substanzsynthese und biologischer Testung. Diese kombinatorischen Verfahren sind nicht auf die pharmazeutische Wirkstoffforschung beschränkt, sondern finden auch in anderen Bereichen der chemischen Forschung u.a. der Katalysator- und Materialentwicklung [Bec00, Rie98] Anwendung.

Mit der Reduzierung der Reaktionsvolumina bis in den Sub-Mikroliter-Bereich treten die technischen Probleme beim Manipulieren dieser extrem kleinen Substanzmengen in den Vordergrund. Da die Volumina von mit herkömmlichen Pipetten generierten Tropfen im Mikroliter-Bereich liegen und somit nicht geeignet sind, wurden zahlreiche mikrosystemtechnische Lösungen für die Substanzdosierung entwickelt. Die meisten Dosiersysteme arbeiten mit piezoelektrischen Verdrängern [Mic03, Fie00, Imt03, Schw93] oder nach dem Air-Displacement-Prinzip [Hei03, Hen00, Hew03]. Typische Volumina liegen im Nano- und Picoliterbereich. Mit sogenannten Pin-Tool-Systemen, bei denen die zu transferierende Flüssigkeit an einer Nadel haftet, können typischerweise Volumina von 2-200 nl übertragen werden [Bra97]. All diese Systeme sind geeignet, um einer Reaktionslösung neue Reaktionspartner zuzuführen.

Ein bislang nicht zufriedenstellend gelöstes Problem ist der Substanztransfer zwischen den Reaktionsschritten. Dabei sollten die Reaktionsprodukte möglichst vollständig übertragen werden. Durch Kapillar- und Oberflächeneffekte ist dies mit den bekannten Systemen kaum möglich. Durch das erforderliche Eintauchen in die Lösungen können außerdem Kontaminationsprobleme auftreten.

Einen alternativen Ansatz bietet die Festphasensynthese, bei der die Reaktionsprodukte an einer Festkörperoberfläche chemisch angekoppelt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Fluidtransfer durch einen Festkörpertransfer ohne Substanzverlust zu ersetzen. Bei den bislang verfügbaren Systemen sind die Träger aber entweder permanent fixiert [Fra92, Rei02], so dass nur ein Wechsel der Reaktionspartner, aber kein individueller Transfer der Reaktionsprodukte möglich ist, oder die Träger lassen sich lediglich makroskopisch manipulieren [Dyn03, Cor03, Atr01], wodurch eine Verfahrensminiaturisierung nur sehr eingeschränkt möglich ist. Wenn es gelingt, wie von Schober angeregt, sehr kleine Festphasenträger definiert auch im Mikrobereich zu manipulieren, steht eine einfache Möglichkeit für den vollständigen und individuellen Substanztransfer zur Verfügung, die es erlaubt, sehr komplexe, hochparallele, vielstufige kombinatorische Verfahren mit hoher Substanzausbeute im Mikromaßstab zu realisieren.

1.2 Stand der Technik

1.2.1 Anmerkungen zur Chemie an der festen Phase

Die Synthese von Peptiden an einem festen polymeren Träger wurde 1962 von Merrifield entwickelt [Mer63, Leh01, Wün02]. Charakteristikum der Festphasensynthese ist die temporäre kovalente Bindung der Reaktionsprodukte und -produkte an den Festphasenträger. Dies geschieht durch eine spezifische Kopplungsreaktion über ein als Linker bezeichnetes Molekül (Abbildung 2). Dadurch können die chemischen Reaktionen unter hohem

Reagenzüberschuss durchgeführt werden. Die vollständige Entnahme der Reaktionsprodukte erfolgt durch Abtrennung der Festphasenträger von der flüssigen Phase. Der Reaktionszyklus kann durch Zugabe neuer Reagenzien wiederholt werden, so dass mehrstufige Synthesesequenzen ohne Verlust an Ausbeute möglich sind. Nach der Beendigung der Synthese wird das finale Reaktionsprodukt durch Auftrennen des Linkers abgespalten und steht dann in Lösung beispielsweise für das Screening zur Verfügung. Die jeweils anzukoppelnden Bausteine sind am freien Bindungsende mit einer Schutzgruppe versehen, die innerhalb eines Syntheseschrittes ein mehrfaches Anbinden des gleichen Bausteines an eine Kette verhindert. Nach dem Entfernen der überschüssigen Reagenzien werden die Schutzgruppen von den gebundenen Bausteinen entfernt, so dass im folgenden Syntheseschritt die nächsten Bausteine angefügt werden können. In Abbildung 2 ist dieses Syntheseprinzip schematisch dargestellt.

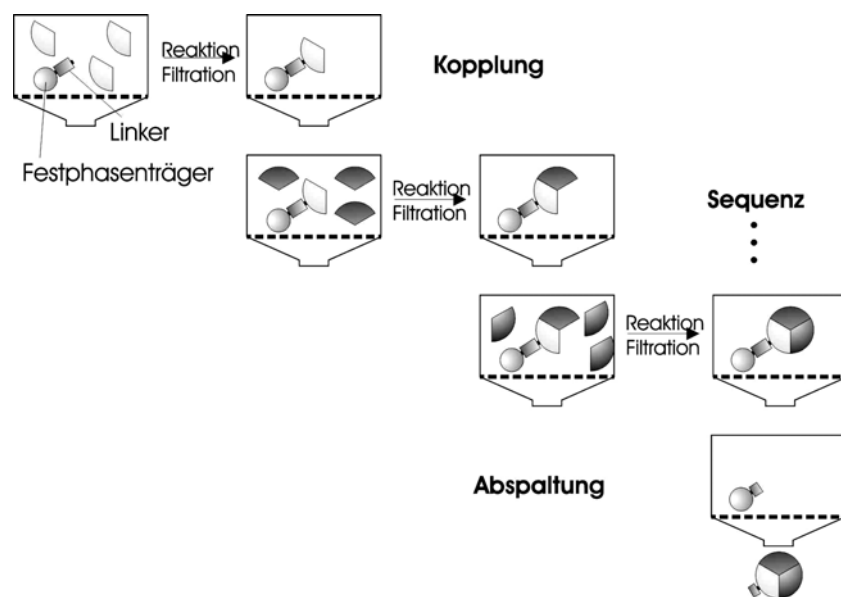


Abbildung 2 Prinzip der Festphasensynthese (nach [Hip99])

Als Festphasenträger kommen häufig Harze zum Einsatz, die mit den sogenannten Linkern versehen sind. Das sind Moleküle, die eine Brücke zwischen dem Festkörper und der anzukoppelnden Substanz herstellen [Hip99]. Die Linker haben eine terminale Funktionalität, d.h. eine am Molekülende sitzende funktionelle Gruppe, die eine leichte Ankopplung von spezifischen Molekülen erlaubt. Im Reaktionsmedium sind die Linker stabil. Unter spezifischen Bedingungen z.B. durch Zugabe eines Abspaltreagenz oder durch UV-Bestrahlung kann die Abspaltung durch Zerstörung des Linkers oder der spezifischen Bindung an der terminalen Funktionalität erfolgen.

1.2.2 Anmerkungen zur kombinatorischen chemischen Reaktionstechnik

Die kombinatorische Chemie umfasst ein breites Spektrum an Verfahren, mit denen zeitlich parallel eine Vielzahl unterschiedlicher, allerdings chemisch ähnlicher Substanzen erzeugt werden können. Man spricht dabei auch von Substanzbibliotheken, die je nach Verfahren als Substanzgemische oder als Einzelsubstanzen erzeugt werden.

Kombinatorische Verfahren werden bevorzugt an Festphasenträgern durchgeführt, da so das Grundproblem der kombinatorischen Chemie – die Abtrennung und Aufreinigung der Produkte bzw. Zwischenprodukte aus der Reaktionslösung mit hoher Reinheit und hoher Ausbeute durch einfache Trennungs- und Waschoperationen gelöst werden kann, wodurch eine Vielzahl von fehlerfreien Kopplungsschritten möglich wird. Festphasenträger ermöglichen auch das Prinzip „ein Träger - eine Substanz“, das für eine effektive Wirkstoffsuche vorteilhaft ist [Lam97].

Eine Gruppe von Verfahren mit Festphasenträgern sind die sogenannten „split & mix“-Verfahren, bei denen jeweils mit einer großen Zahl von Trägern eine kleine Zahl von Kopplungsvorgängen mit unterschiedlichen Reagenzien parallel abläuft [Fur82, Lam91]. Nach einem Kopplungsschritt werden die Träger aller Reaktionen gemischt und anschließend zufällig auf die nächsten parallelen Kopplungsreaktionen verteilt. Der verfahrenstechnische Aufwand ist relativ gering, allerdings liegt zum Schluss eine Mischung von Trägern mit unterschiedlichen Substanzen vor. Dadurch ist es erforderlich, aussichtsreiche Substanzen nach dem Testen durch geeignete Analyse-schritte zu identifizieren. Das Prinzip der „split & mix“-Synthese ist schematisch in Abbildung 3 veranschaulicht.

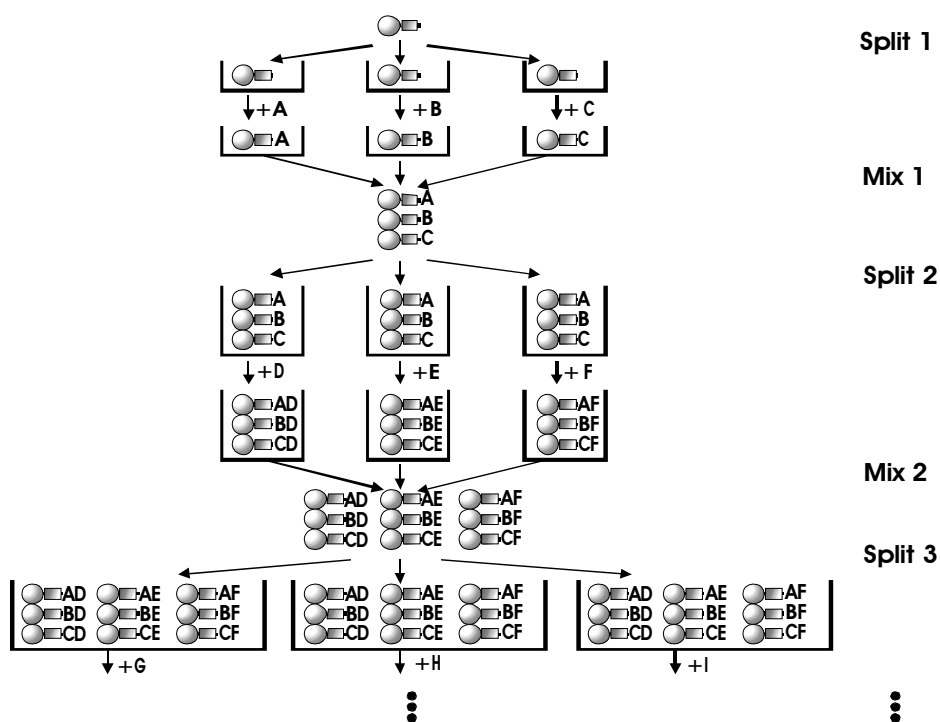


Abbildung 3 Prinzip der „split & mix“-Synthese (nach [Hip99])

Durch eine vollständig parallele Synthese in großen Arrays kann der aufwendige und fehleranfällige Identifizierungsschritt umgangen werden. Bei dieser Verfahrensgruppe werden an Trägern in einem Array von Reaktionsgefäßen definierte Kopplungsschritte ausgeführt. Dabei kann jedes Reaktionsgefäß ein anderes Reagenz enthalten. Jeder Träger ist durch seine Position im Array einer definierten Folge von Syntheseschritten zugeordnet, so dass an jedem Träger ein eindeutig definiertes Reaktionsprodukt entsteht. Das Prinzip der Parallelsynthese ist in Abbildung 4 gezeigt.

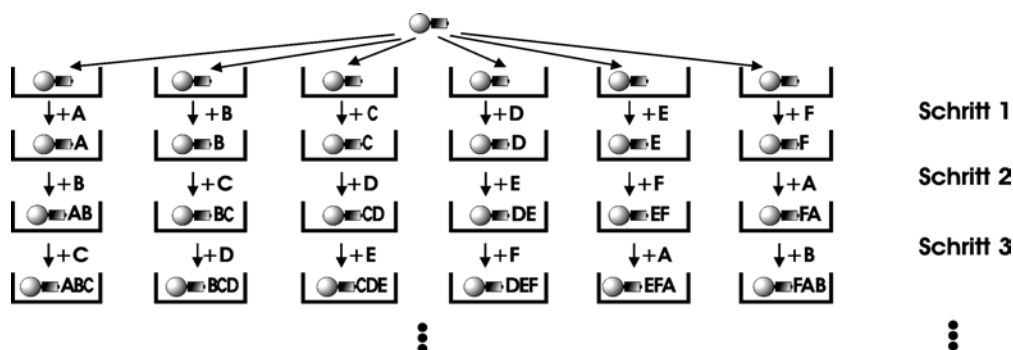


Abbildung 4 Prinzip der Parallelsynthese (nach [Hip99])

Eine Vielzahl neuer kombinatorischer Ansätze wird durch diese Verfahrensgruppe möglich. Der Verfahrensaufwand ist wesentlich höher, da die Zahl der parallelen Reaktionen mindestens so groß sein muss wie die Zahl der unterschiedlichen Substanzen pro Prozess. Bekannte Verfahren sind u.a. die Multipin-Synthese, bei der ein Array von Polymerstiften als Festphasenträger verwendet wird [Bec99] und die Spot-Array-Verfahren [Fra92], bei denen die Festphasenträger als diskrete Reaktionspunkte auf einem neutralen planaren Substrat aufgebracht sind [Lin02].

1.2.3 Magnetische Partikel in der Chemie, Biologie und Medizin

- **Magnetische Festphasenträger**

Durch die Implementierung von weichmagnetischem² Material in das Harz der Festphasenträger (auch magnetic support oder carrier genannt) ergibt sich eine elegante Möglichkeit der Trennung der festen Bestandteile von der flüssigen Phase [Bos96, Szy95]. Unter der Einwirkung eines starken Magnetfeldes wird das weichmagnetische Material in den Festphasenträgern polarisiert und sie agglomerieren durch die magnetische Wechselwirkung mit benachbarten Festphasenträgern in der Lösung. Die entstehenden Cluster werden schließlich so groß, dass sie sich in Richtung des Feldgradienten zur Wandung des Reaktionsgefäßes bewegen und dadurch räumlich fixiert werden. Nach Entfernen des Magnetfeldes verschwindet die Polarisation der Partikel wieder und die Festphasenträger dispergieren wieder im umgebenden Fluid. Um auch über längere Reaktionszeiten eine Sedimentation zu vermeiden, werden sehr kleine Festphasenträger mit Durchmessern von wenigen Mikrometern verwendet.

Die magnetischen Festphasenträger enthalten Nanopartikel aus Eisenoxiden, z.B. Magnetit (Fe_3O_4), die sich als massives Material ferrimagnetisch verhalten. Allerdings ist ihre Größe so weit reduziert, dass die thermische Energie bereits bei Raumtemperatur die Kristallanisotropieenergie überschreitet, dadurch kommt es zu einer spontanen Umorientierung des magnetischen Momentes. Die Partikel besitzen daher bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes keine remanente Magnetisierung, d.h. sie zeigen ein superparamagnetisches Verhalten [Lyb90]. Übliche Größen der implementierten Nanopartikel sind 1 - 30 nm [Hat01]. Die Festphasenträger bestehen in der Regel aus einer Vielzahl von

² Ein weichmagnetisches Material ist durch eine ausgeprägte Polarisierung in einem äußeren Magnetfeld charakterisiert, die bei Wegfall des äußeren Feldes teilweise oder vollständig verschwindet. Dazu zählen ferro-, ferri- und superparamagnetische Materialien. Dia- und paramagnetische Materialien werden auf Grund der sehr geringen Kraftwirkungen in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Nanopartikeln, die in eine polymere Matrix eingebettet sind. Ihre Größe liegt typischerweise im unteren Mikrometerbereich. Je nach Funktionalisierung der Oberfläche oder der polymeren Matrix der Partikel kann man eine spezifische oder eine unspezifische Kopplung der molekularen oder zellularen Komponenten erreichen und darüber den Separationsvorgang steuern.

- **Magnetische Separation**

Die häufigste Anwendung magnetischer Partikel in der Chemie und Biochemie ist die Separation aus fluidischen Systemen. In der Biochemie werden verschiedene Arten von magnetischen Separatoren eingesetzt, bei denen die in einem Reaktionsgefäß im Fluid verteilten Magnetpartikel durch ein äußeres Magnetfeld agglomerieren und am Boden oder an der Seitenwand des Reaktionsgefäßes fixiert werden. In diesem Zustand kann das Fluid abgossen werden [Suc99]. Eine spezielle Bauform für eine großvolumige Separation bzw. für die Separation im Durchflussverfahren nutzt ferromagnetische Stäbe oder Gitter im Separationsraum, die durch eine äußere Feldquelle magnetisiert werden und dadurch die magnetischen Partikel an ihrer Oberfläche fixieren. Durch Abschalten des äußeren Feldes können die Magnetpartikel entnommen werden.

Separatoren werden auch für Titerplatten angeboten, so dass magnetische Festphasenträger auch in Titerplatten einsetzbar sind. Neben permanentmagnetischen Separatoren für Titerplatten [Dex03, Hao98, Moo00] sind auch elektromagnetische Separatoren [Sto02, Zho00] beschrieben worden.

Für hochparallele Verfahren ergeben sich jedoch beim Einsatz der üblichen Magnetpartikel mit Durchmessern von wenigen Mikrometern gravierende Einschränkungen. Die magnetische Manipulation beschränkt sich auf das Fixieren der Partikel in den Reaktionskammern. Ein Partikeltransfer kann nur durch einen Transfer des Fluids mit den dispergierten Partikeln erfolgen.

Wichtige Anwendungsgebiete der magnetischen Separation sind z.B. die Zellsortierung durch die spezifische Kopplung von Zellen an mit Antikörpern funktionalisierte Magnetpartikel und die Affinitätsseparation, die die Fähigkeit von Enzymen ausnutzt, spezifische Moleküle nichtkovalent zu binden [Aur98, Voe02].

- **Magnetische Markierung**

Magnetische Nanopartikel können zur Markierung von Molekülen in Immunoassays genutzt werden [Hal99]. Bei Immunoassays werden spezifische Bindungsreaktionen an Antikörper zum Nachweis von Bestandteilen biologischer Proben genutzt. Am häufigsten werden bisher Fluoreszenzmarker eingesetzt. Bei diesen Nachweisverfahren müssen die ungebundenen Marker allerdings vor dem Test entfernt werden. Dieser Schritt kann bei den magnetischen Markern vermieden werden. Der Nachweis erfolgt durch Messung der Relaxation der Magnetisierung der Nanopartikel nach kurzzeitigem Einwirken eines äußeren magnetisierenden Feldes. Aus den unterschiedlichen Relaxationsmechanismen freier und gebundener Partikel lässt sich deren Bindungszustand ermitteln. Die Detektion erfolgt mit einem höchstauflösenden SQUID-Sensorsystem.

Unter dem Begriff der magnetischen Markierung (magnetic tags) werden aber auch andere Verfahren verstanden [Str00], bei denen letztlich eine magnetische Trennung erfolgt. Im Unterschied zu den magnetischen Trägerpartikeln sind die Markierungspartikel in der Größenordnung oder kleiner als die zu markierenden Objekte. Typische Partikelgrößen liegen bei 10...100 nm.

- **Magnetische Immobilisierung**

Eine weitere Anwendung magnetischer Partikel ist die Immobilisierung. Die Partikel werden durch Einwirkung eines Magnetfeldes lokal fixiert. Dadurch wird die Wirkung des chemisch funktionellen Überzugs der Magnetpartikel, z.B. eine spezifische Bindungsfähigkeit, räumlich begrenzt. Wenn unterschiedlich funktionalisierte Partikel in räumlicher Nähe fixiert werden, sind komplexe parallele Analyse- und Syntheseprozesse in kleinen Volumina möglich [IPH02, Stä02]. Häufiger Anwendungsfall ist die Enzymimmobilisierung.

Großtechnisch wird in der Biochemie die Begrenzung des Reaktionsraumes in Durchflusssystemen durch sogenannte Festbettreaktoren genutzt, in denen die Partikel während der Reaktion beispielsweise durch ferromagnetische Stäbe gehalten werden, die wiederum durch externe Magnetquellen magnetisiert werden [Aur98]. In Wirbelbettreaktoren wirkt ein hochfrequentes Magnetfeld auf den Reaktionsraum. Dadurch werden die magnetischen Trägerpartikel einerseits im Reaktionsraum gehalten und andererseits wird durch die intensive Durchmischung ein höherer Reaktionsdurchsatz erzielt.

- **Magnetische Pinzetten**

Als magnetische Pinzetten werden steuerbare, lokal wirkende Magnetfelder bezeichnet, die vorwiegend zur Manipulation einzelner Zellen, Zellorganellen oder Molekülen eingesetzt werden, die zuvor durch eine spezifische Reaktion mit magnetischen Partikeln gekoppelt wurden [Hab00, Gau02]. Die gezielte magnetische Manipulation mit bekannter Kraft ermöglicht auch die Charakterisierung von Bindungsprozessen [Ass01] oder die Untersuchung der mechanischen und rheologischen Eigenschaften von Molekülen und biologischen Systemen [Amb96, Zie94]. Eine indirekte Messung der Bewegungskräfte von sogenannten Motorproteinen durch das Erzeugen einer definierten magnetischen Gegenkraft im Bereich von einigen Piconewton bis zu einigen Nanonewton auf angekoppelte magnetische Partikel ist in [Nan99] beschrieben worden.

Die magnetische Manipulation erfolgt über superparamagnetische oder ferromagnetische Partikel, die durch spezifische Bindungsreaktionen an die zu manipulierenden Objekte angekoppelt werden. Als Feldquellen werden bewegte Permanentmagnete [Jen01] und Spulen [Tre03], teilweise mit Flussleitelementen zur Feldformung [Nan99, Bar03], genutzt.

- **Magnetische Diagnoseverfahren**

Mit der Entwicklung der Magnet-Resonanz-Tomografie (MRT) fanden magnetische Partikel auch Einzug in die Medizin. Das Prinzip der MRT basiert auf der Wechselwirkung des Spins der Wasserstoffatome mit einem äußeren statischen Magnetfeld. Die Wasserstoffatome werden dabei zu einer Präzessionsbewegung mit einer feldstärkeabhängigen Frequenz gezwungen. Durch ein resonantes Hochfrequenzfeld wird diese Präzession verstärkt. Bei Abschalten des Resonanzfeldes entsteht durch die Relaxation der angeregten Atome ein messbares Feld. Das Verfahren setzt eine Dichtedifferenz der Wasserstoffatome voraus. Aber gerade im Bereich des Lymphsystems ist das nicht der Fall. Hier wird erst durch die Verwendung magnetischer Partikel als Kontrastmittel eine Untersuchung möglich. Dabei handelt es sich um biokompatible Makromoleküle, die ein magnetisch aktive Metallionen tragen (Seltenerdmetall Gadolinium) oder um umhüllte superparamagnetische Eisenoxid-Partikel [Kre96]. Die Partikelgröße liegt bei 5-35 nm.

- **Magnetische Therapie**

Es wurde beobachtet, dass es durch den extrem gesteigerten Stoffwechsel von Tumorzellen zu einer abnormen Anreicherung von injizierten magnetischen Partikeln kommt [Jor96]. Wirkt nun ein hochfrequentes Magnetfeld auf die Tumorregion, lassen sich die Tumorzellen auf Grund der thermischen Ummagnetisierungsverluste selektiv erhitzen. Bei Temperaturen von 45 bis 47°C sterben die Tumorzellen entweder ab (Thermoablation) oder werden empfindlicher für eine anschließende Chemo- bzw. Strahlentherapie. Das benachbarte gesunde Gewebe wird nur unwesentlich erhitzt. Das Verfahren wird als Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH) bezeichnet. Es werden umhüllte nanoskalige Eisenoxidpartikel in den Tumor injiziert. Durch die Partikelgröße und die Art der Beschichtung wird die Adsorption in den Zellen beeinflusst.

1.2.4 Magnetische Manipulation von Partikeln in der Technik

Magnetische Partikel spielen auch in anderen Bereichen der Technik eine wichtige Rolle. Einige ausgewählte Anwendungsfelder sind:

- **Magnetisches Mischen, Dispergieren und Mahlen**

Magnetisch bewegte Rührkörper werden häufig in der Verfahrenstechnik eingesetzt. Die Tatsache, dass das magnetische Feld von magnetisch neutralen Materialien nicht geschwächt wird, ermöglicht eine große Wirkdistanz. Es ist kein direkter Kontakt zwischen Antrieb und Rührkörper erforderlich, die Wirkung kann auch durch Gefäßwände hindurch erzielt werden. Ein besonders gutes Mischverhalten wird durch den Einsatz von Magnetpartikeln erzielt, die durch Wechselwirkung mit einem Wirbel- oder Drehfeld zu intensiver, chaotischer Bewegung angeregt werden. Dadurch wird ein sehr hoher Energieeintrag in das zu mischende Medium erreicht. Besonders vorteilhaft kann der hohe Energieeintrag zum Dispergieren, d.h. die Verteilung einer festen Phase in einer flüssigen Phase, genutzt werden. Typische Partikelgrößen liegen bei 0,5-6 mm [Sac94]. Wenn der Energieeintrag groß genug ist und die Partikel eine ausreichende Verschleißfestigkeit besitzen, können die magnetischen Partikel auch als Mahlkörper eingesetzt werden [Hal92]. Verwendet werden permanentmagnetische Mahlkörper aus Hartferrit mit Durchmessern im Millimeterbereich [Mül94].

- **Magnetische Filtration**

Magnetische Partikel werden auch großtechnisch zum Abtrennen von Substanzen aus flüssigen oder gasförmigen Systemen genutzt. So ist ein breitbandiges Verfahren zur Abwasseraufbereitung durch Ausnutzung von Adsorptionswirkungen auf Grund von Oberflächenladungseffekten an magnetithaltigen Partikeln eingeführt worden (Sirofloc-Verfahren [CSI03]). Mit geeigneten Matrixmaterialien können auch spezifische Kohlenwasserstoffverbindungen, Pestizide [Saf96] und Schwermetallionen [Cho93, Ror93] magnetisch gefiltert werden. Der Adsorptionsmechanismus ist teilweise reversibel; dadurch ist eine Wiederverwendung der Partikel möglich. So ändert sich beispielsweise pH-abhängig die Polarität der Oberflächenladung der Magnetpartikel beim Sirofloc-Verfahren, so dass die oberflächenpotentialabhängig adsorbierten Verunreinigungen nach der magnetischen Filtration leicht wieder abgespalten werden können. Abtrennungsprozesse sind auch über Bewuchsvorgänge von Mikroorganismen möglich. An geeigneten Partikeln und Verfahren

zur Reinigung von Abwässern und Abgasen wird an der TU Ilmenau gearbeitet [Hal01]. Um ein hohes Reinigungsvermögen zu erreichen, werden die Partikel meist durch einen porösen Aufbau mit einer extrem vergrößerten Oberfläche versehen. Typische Partikelgrößen reichen von 1 µm bis zu einigen Millimetern.

Neben der Filtration gibt es noch weitere Verfahren der Separation wie die Magneto-sedimentation mit geringen Feldgradienten oder die Magnetoflokkulation [Böh99], bei der die Wechselwirkung zwischen benachbarten magnetisierten Partikeln ausgenutzt wird, die zu einer Agglomeratbildung führt. Die Agglomeration kann im Gegensatz zu den anderen Separationsverfahren auch im homogenen Magnetfeld erfolgen.

• **Magnetische Werkstoffuntersuchung**

Feinste magnetische Partikel werden in der zerstörungsfreien Materialprüfung eingesetzt. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass in der Umgebung von Materialfehlern (Rissen, Lunkern etc.) Streufelder auftreten. Bringt man feinste magnetische Partikel auf die Oberfläche des Prüflings, so werden sie durch diese lokalen Streufelder festgehalten. Die Partikel bestehen vorwiegend aus Ferriten oder Eisenoxiden, die häufig zur besseren Identifikation mit fluoreszierenden Substanzen überzogen sind [Deu93]. Die Partikel können pulverförmig, in wässriger Dispersion oder auch als Indikatorfolien mit einer speziellen Gelmatrix eingesetzt werden.

Für die Materialprüfung werden Partikel im Durchmesserbereich von einigen Mikrometern verwendet. Magnetische Nanopartikel ermöglichen es auch, die Gestalt magnetischer Domänen durch Streufeldeffekte in den Wandzonen zu untersuchen.

• **Magnetische Flüssigkeiten**

Magnetische Flüssigkeiten (oft als Ferrofluide oder magnetorheological fluids MRF bezeichnet) sind kolloidale Suspensionen magnetischer Partikel mit typischen Durchmessern zwischen 2 und 20 nm [Häh97] in geeigneten Trägerflüssigkeiten. In diesem Größenbereich bilden die Partikel Einzeldomänen mit superparamagnetischen Eigenschaften. Außerdem liegt die potentielle Energie der Einzelpartikel durch magnetische Wechselwirkung und die Schwerkraftwirkung in gleicher Größenordnung wie die thermische Bewegungsenergie [Fer88]. Dadurch wird die Sedimentation verhindert. Zusätzlich sind die Partikel mit oberflächenaktiven, meist monolagigen Schichten überzogen, um eine Agglomeration zu vermeiden [Blu97, Fer88]. Sie können daher als stabilisierte, thermisch bewegte magnetische Dipole in der Flüssigkeit betrachtet werden. Die Partikel bestehen meist aus Magnetit, Ferrit oder metallischen Legierungen. Dies erlaubt den Einsatz magnetischer Kräfte zur reversiblen Änderung der rheologischen Eigenschaften sowie der Strömungen der Flüssigkeiten und bietet die Grundlage zahlreicher technischer Anwendungen.

Durch die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes richten sich die Partikel aus. Die Wechselwirkung zwischen ihnen führt zu einer Viskositätserhöhung, die durch die Feldorientierung eine Anisotropie aufweist. Gleichzeitig kommt es zu einer scheinbaren Erhöhung der Dichte.

Diese Effekte werden technisch sehr vielfältig genutzt u. a. zur gesteuerten Dämpfung [Jol98], für Dichtungen [Mül03], für Lager, aber auch zur Materialtrennung unter Ausnutzung der scheinbaren Dichteänderung.

Eine interessante Anwendung sind auch magnetische Tinten, die zur Erzeugung des Druckbildes im Magnetfeld abgelenkt werden [Fer88].

1.3 Zielstellung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Grundlagen für ein neues Prinzip zur Manipulation von Festphasenträgern³ für parallele kombinatorische Reaktionsverfahren zu entwickeln, das es erlaubt, diese Träger definiert und effizient zwischen Reaktionskammerplatten zu übertragen. Effizienz kann bei der zunehmenden Miniaturisierung nur durch Parallelisierung erreicht werden.

Bei diesem neuen Prinzip soll, nach Anregung von Schober, die magnetische Kraftwirkung für die Manipulation genutzt werden. Magnetische Kraftwirkungen zeichnen sich gegenüber anderen Kräfteerzeugungsprinzipien durch eine große Wirkdistanz aus [Kal92]. Das bedeutet, dass ein direkter Kontakt des Transfersystems zu den Festphasenträgern bei der Entnahme aus der Reaktionslösung vermieden werden kann. Dadurch können einmal in den Kammern vorgelegte Lösungen ohne Kontaminationsgefahr mehrfach verwendet werden.

Übliche magnetische Mikropartikel haben typische Durchmesser von 1..5 μm [Dyn98]. Diese magnetischen Mikropartikel besitzen so kleine magnetische Momente, dass eine Manipulation nur im agglomerierten Zustand möglich ist. Dadurch beschränken sich die bisher nutzbaren Manipulationsmöglichkeiten im wesentlichen auf die magnetische Separation. Eine berührungslose Entnahme aus Lösungen ist nicht zu realisieren und somit auch die Möglichkeit für eine Parallelisierung sehr eingeschränkt.

Für das neue Prinzip sollen dagegen magnetische Makropartikel mit Durchmessern $> 100 \mu\text{m}$ verwendet werden, die durch ihre großen magnetischen Momente Kräfte erreichen, die eine definierte Manipulation einzelner Partikel auch durch die Oberfläche von Reaktionslösungen hindurch ermöglichen. Mit diesem neuen Prinzip soll es möglich werden, alle Einzelpartikel, die sich in einem Array von Reaktionskammern befinden, gleichzeitig und definiert in ein zweites Array zu übertragen, d.h. dass alle Partikel ihre alte Position im neuen Array beibehalten. Ein derartiges Array (Titerplatte), kann bis zu mehreren tausend Reaktionskammern enthalten. Typische Abmessungen eines Arrays mit 1536 Kammern (Fa. Greiner bio-one) zeigt Abbildung 5.

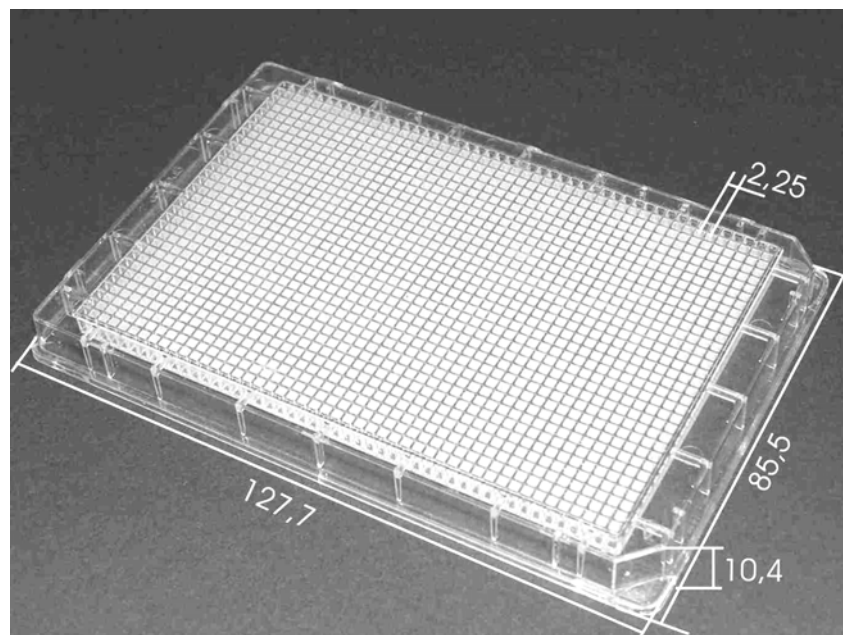


Abbildung 5 Reaktionskammerarray mit 1536 Kammern aus Polystyrol (32 · 48 Kammern)

³ Festphasenträger werden synonym auch als Funktionspartikel, Partikel oder Beads bezeichnet.

Für die hochparallele, kombinatorische Prozessführung, bei der in den benachbarten Kammern der Reaktionsplatten jeweils Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionspartnern ablaufen sollen, ist eine kontaminationsfreie Manipulation erforderlich. Dazu ist es notwendig, diese Manipulation ohne ein Eintauchen des Transfersystems in die Reaktionslösungen durchzuführen. Das bedeutet, dass die Wirkung der magnetischen Kräfte über eine große Distanz erfolgen muss, und außerdem die Kräfte groß genug sein müssen, um die Partikel durch die Phasengrenze des Reaktionsmediums in den Kammern zu bewegen.

Für die vorgelegte Arbeit ergaben sich aus dieser Zielsetzung folgende Teilaufgaben:

- Erstellung geeigneter Beschreibungsmodelle für das fluid-mechanische und magnetische Verhalten beim Manipulationsvorgang als Voraussetzung für den Entwurf,
- Entwurf und Dimensionierung eines magnetischen Systems zur parallelen Partikelmanipulation unter Berücksichtigung der technologischen Realisierungsmöglichkeiten,
- Aufbau eines Messplatzes zur experimentellen Untersuchung des Manipulationsvorganges,
- Entwicklung einer Konzeption für die technologische Realisierung der erforderlichen Systemkomponenten,
- Untersuchungen zur Herstellung und Eignung magnetischer Partikel für die parallele Manipulation,
- Untersuchungen zu technologischen Realisierungsmöglichkeiten von Reaktionskammerplatten mit integriertem Magnetsystem.

2 Kraftwirkungen bei der Manipulation von Partikeln

Im folgenden Kapitel werden Modellansätze für die Berechnung nichtmagnetischer und magnetischer Kraftwirkungen dargestellt, die die Grundlage für eine Dimensionierung des Manipulationssystems bilden. Es werden Grundmodelle für die analytische Berechnung der Kraftwirkungen auf hart- und weichmagnetische Körper im inhomogenen Feld vorgestellt, aus denen die Modelle für konkrete Magnetanordnungen abgeleitet werden. Zur Berechnung des Wirkfeldes permanentmagnetischer Quellen wird auf Grundlage der Ersatzstromtheorie eine auch für komplexere Magnetanordnungen analytisch einfach zu beschreibende Modellierung genutzt.

2.1 Nichtmagnetische Kraftwirkungen

Der bestimmende Vorgang bei der Partikelmanipulation in der kombinatorischen Reaktionstechnik ist das Durchdringen der Partikel durch die Phasengrenze zwischen dem Fluid im Reaktionsvolumen und der umgebenden Atmosphäre bei der Entnahme. Dabei wirken folgende Kräfte:

- Gewichtskraft F_G ,
- Auftriebskraft F_A ,
- viskose Reibkraft F_V ,
- Grenzflächenkraft F_O .

Die Gesamtkraft F_Σ ist dann

$$F_\Sigma = F_G - F_A + F_O + F_V. \quad (1)$$

Unter der Annahme sphärischer Partikel gilt für die Gewichtskraft F_G

$$\begin{aligned} F_G &= \rho_p \cdot g \cdot V_p \\ F_G &= \rho_p \cdot g \cdot \frac{4}{3} \pi r_p^3, \end{aligned} \quad (2)$$

mit der Partikeldichte ρ_p , der Erdbeschleunigung g und dem Partikelradius r_p .

Die Auftriebskraft F_A hängt von der Dichte des umgebenden Mediums und dem verdrängten Volumen ab. Der Auftrieb im gasförmigen Medium kann vernachlässigt werden. In einer Flüssigkeit der Dichte ρ_f hängt der Auftrieb vom eingetauchten Partikelvolumen ab. Für nur noch teilweise eingetauchte Partikel kann sie, abhängig von der Erhebung h über die Phasengrenze, ausgedrückt werden als

$$\begin{aligned} F_A(h) &= \rho_f \cdot g \cdot V_p(h) \\ F_A(h) &= \rho_f \cdot g \cdot \frac{1}{3} \pi (4r_p^3 - 3h^2r_p + h^3). \end{aligned} \quad (3)$$

Die viskose Reibkraft F_V kann nach [Boh94] in Abhängigkeit von der Bewegungsgeschwindigkeit v der Partikel und dem Widerstandsbeiwert c_w näherungsweise mit

$$F_V = c_w \frac{\rho_f}{2} v^2 \pi r_p^2 \quad (4)$$

beschrieben werden. Für kugelförmige Partikel ist der Widerstandsbeiwert $c_w = 0,4$.

Zur Bestimmung der Kraftkomponente F_O , verursacht durch die Oberflächenspannung, wird von der Oberflächenenergie an der Phasengrenze ausgegangen. Beim Herausheben der Kugel um dh wird die Grenzfläche der Flüssigkeit gewölbt. Die Oberfläche vergrößert sich dadurch um dA . Die dafür notwendige Energie muss zusätzlich beim Herausheben der Kugel aufgebracht werden und verursacht, abhängig von der Oberflächenspannung σ der Grenzfläche, eine Kraft F_O

$$dW_O = \sigma \cdot dA = F_O \cdot dh . \quad (5)$$

Die tatsächliche Flächenänderung dA ergibt sich aus der Änderung der durch die Oberfläche hindurchtretenden Kugelzonenfläche dA_Z mit einer Bewegung um dh und der Änderung der zuvor vorhandenen ungestörten Oberfläche der Reaktionslösung (Abbildung 6). Diese entspricht der Fläche dA_K des Basiskreisringes der Kugelzone. In der ersten Phase des Heraushebens bis zur Äquatorlinie des Partikels ist diese Änderung dA_K negativ, da die ursprüngliche Fläche verschwindet. In der zweiten Phase bis zum vollständigen Herausheben ergibt sich ein positiver Ausdruck für dA_K , da nun die ursprüngliche Oberfläche wieder entsteht.

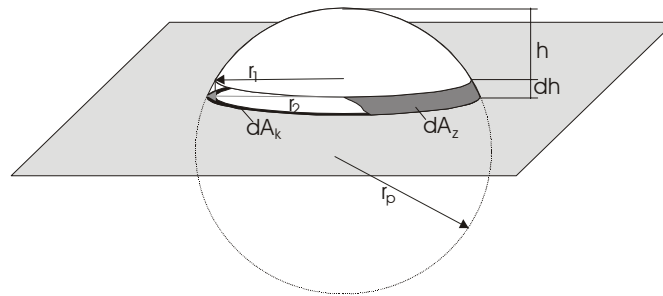


Abbildung 6 Oberflächenänderung beim Durchtritt durch eine Phasengrenze

Für die Flächenanteile ergibt sich

$$dA_Z = 2\pi \cdot r_p \cdot dh \quad (6)$$

und

$$dA_K = \pi (r_1^2 - r_2^2) \quad (7)$$

$$dA_K = 2\pi (h - r_p) dh ,$$

mit

$$r_1 = \sqrt{r_p^2 - (r_p - h)^2} \quad \text{und} \quad r_2 = \sqrt{r_p^2 - (r_p - (h + dh))^2} . \quad (8)$$

Daraus folgt für die Änderung der gesamten Oberfläche

$$dA_1 = dA_z + dA_k = 2\pi h dh . \quad (9)$$

Die Kraft F_0 ergibt sich nach (5) aus der Energieänderung dW_0 nun mit

$$F_0(h) = \frac{dW_0}{dh} \quad (10)$$

zu

$$F_0(h) = 2\pi \cdot \sigma_f \cdot h , \quad (11)$$

wobei F_0 nur bis zur Höhe

$$h_{\max} = 2r_p \quad (12)$$

definiert ist. Für eine größere Höhen h gilt

$$F_0(h > h_{\max}) = 0 . \quad (13)$$

Diese Beziehung ist nur eine Näherung, da der Übergang von der ungestörten zur gewölbten Oberfläche stetig erfolgt und dadurch ein veränderlicher Meniskus entsteht (Abbildung 7). Die tatsächliche Oberflächenänderung wird dadurch kleiner. Allerdings wirkt die Oberflächenkraft damit auch über einen längeren Bewegungsbereich bis zum Abreißen des Meniskus.

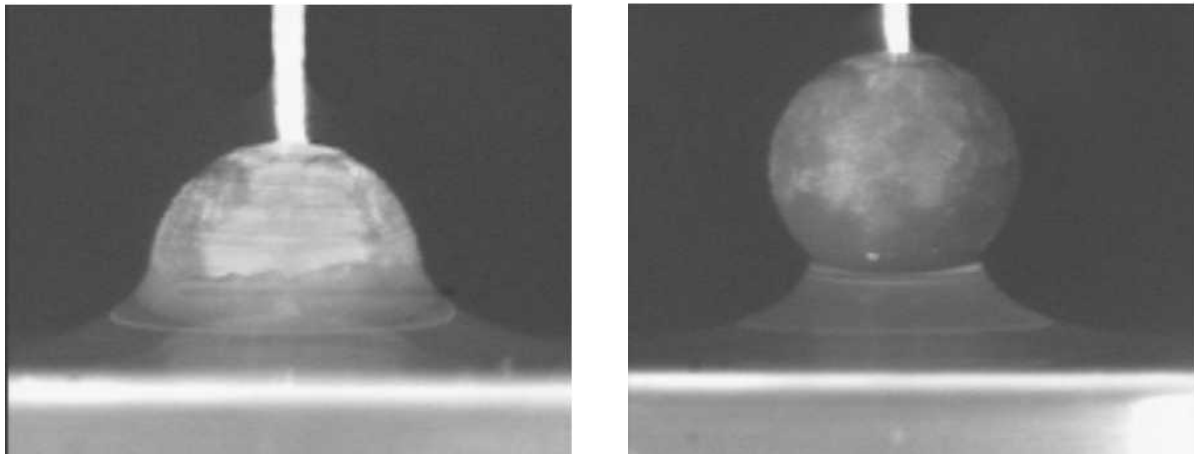


Abbildung 7 Ausbildung eines Meniskus beim Durchtritt durch die Phasengrenze

Zur Überprüfung des Modellansatzes wurden mit einem hochauflösenden Messsystem die Kräfte an Testpartikeln mit unterschiedlichen Durchmessern und Dichten gemessen. In Abbildung 8 sind für drei Testpartikeltypen (1, 2,5 und 7 mm Radius) die gemessenen und berechneten Kraftkennlinien gezeigt. Für die Berechnung wurde die an der Testflüssigkeit gemessene Oberflächenspannung von $\sigma = 0,0718 \text{ Nm}^{-1}$ angesetzt. Bei der Testflüssigkeit handelt es sich um destilliertes Wasser. Die hauptsächlich für die Synthese verwendeten

Lösungsmittel besitzen eine geringere Oberflächenspannung als Wasser (Tabelle 1), so dass dessen Parameter auch für die Dimensionierung benutzt werden.

Lösungsmittel	Oberflächenspannung [mNm ⁻¹]	Dichte [gcm ⁻³]
Wasser	72,2	1,0
Dichlormethan	27,2	1,33
Ethanol	22,5	0,791
Trifluoressigsäure	13,4	1,47
Toluol	28,5	0,867
Glycerol	62,5	1,26

Tabelle 1 Oberflächenspannungen und Dichte häufig verwendeter Lösungsmittel nach [Alt87]

In Abbildung 8 wird deutlich, dass die tatsächliche Kraft, wie oben erläutert, immer kleiner ist als die berechnete Kraft und dass diese Abweichung mit abnehmender Partikelgröße steigt. Unter Berücksichtigung dieser Abweichung bietet das Modell eine hinreichende Sicherheit bei der Dimensionierung des magnetischen Systems. Der Sprung in der berechneten Kennlinie (a) kennzeichnet das theoretische Ablösen des Partikels bei $h = D_p$. Tatsächlich löst sich ein Partikel durch die Meniskusbildung erst später (b). Dieser Effekt verstärkt sich ebenfalls mit sinkender Partikelgröße. Die unterschiedlichen Anstiege der Kennlinien resultieren aus den jeweiligen Partikeldichten.

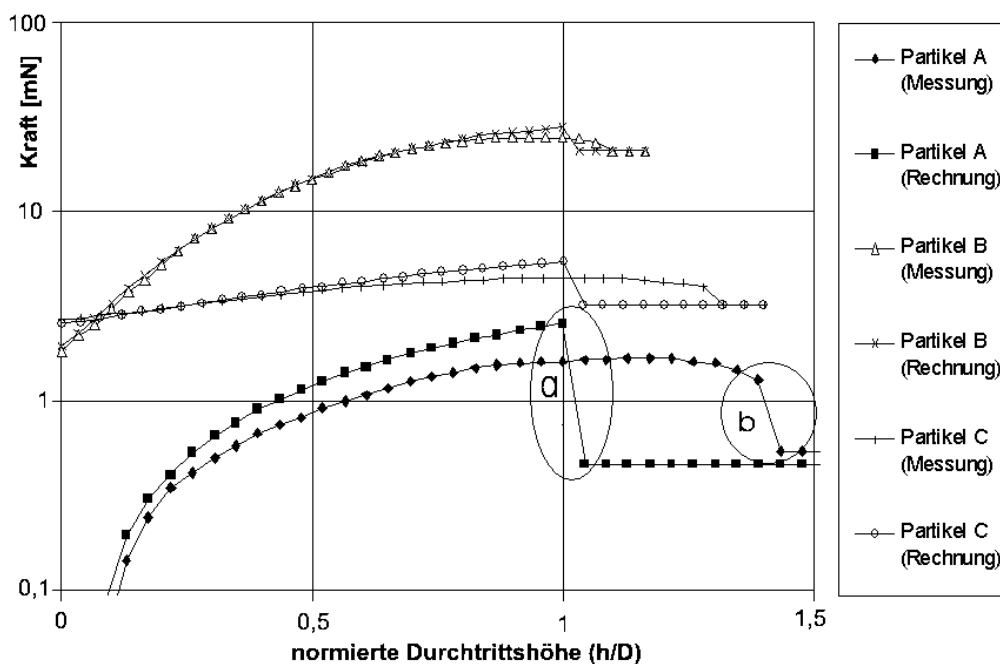


Abbildung 8 Vergleich berechneter und gemessener Kräfte an drei Testpartikeltypen aus Bariumhexaferrit (1, 2,5 und 7 mm Radius) in Wasser

Die Modellbildung oben zeigt auch, dass der Einfluss der einzelnen Kraftanteile in unterschiedlichem Maß von der Partikeldimension abhängt. Die Abhängigkeiten sind in (14) zusammengefasst.

$$\begin{aligned}
 F_G &\sim r_p^3 \\
 F_A &\sim r_p^3 \\
 F_V &\sim r_p^2 \\
 F_O &\sim r_p
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Mit sinkender Partikeldimension sinkt die Gewichtskraft und Auftriebskraft mit der dritten Potenz des Partikelradius. Der Anteil der viskosen Reibung F_V ändert sich quadratisch mit dem Partikelradius, bei als konstant angenommener Geschwindigkeit. Bei Geschwindigkeiten im Bereich mm/s erreicht der Widerstand in Wasser bei den für die Manipulation notwendigen Partikeldurchmessern, die sich aus den späteren Untersuchungen ergeben (Abschnitt 3.3), nur noch die Größenordnung 10^{-8} N. Damit kann der Reibungswiderstand generell vernachlässigt werden. Die Oberflächenspannung ändert sich dagegen nur linear mit der Partikeldimension. Damit wird sie bei kleiner werdenden Partikeln zum dominierenden Anteil.

Bei Partikeln mit Durchmessern unter 3 mm (Punkt A in Abbildung 9) übersteigt die Oberflächenspannung alle anderen Anteile. Bei einem Partikeldurchmesser von 300 μm und einer Dichte von $4,7 \text{ g/cm}^3$ beträgt die Gewichtskraft nur $6,5 \cdot 10^{-7}$ N, während die Kraft durch die Oberflächenspannung einer wässrigen Reaktionslösung etwa $1,4 \cdot 10^{-4}$ N erreicht.

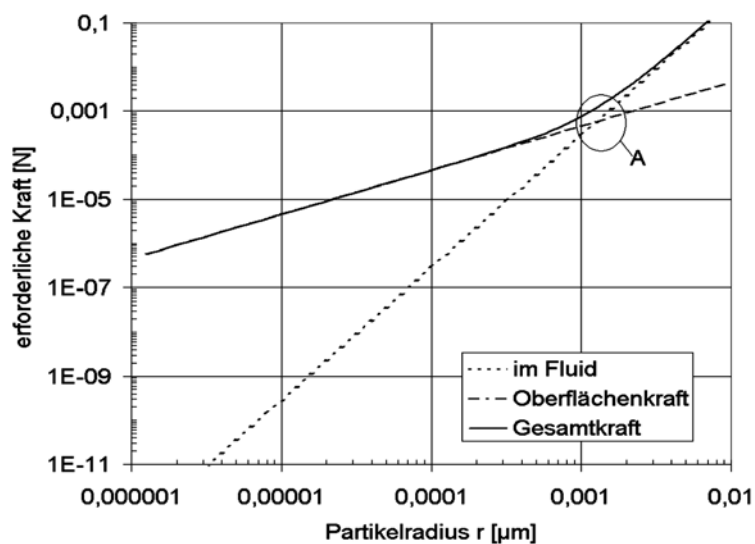


Abbildung 9 Abhängigkeit der erforderlichen Kraft von der Partikelgröße

In Tabelle 2 sind für die nachfolgende Dimensionierung die zur Durchdringung der Phasengrenze erforderlichen Kräfte für einige Partikeldurchmesser in unterschiedlichen Flüssigkeiten, die den Oberflächenspannungsbereich der relevanten Reaktionslösungen abdecken, zusammengestellt.

Partikeldurchmesser [µm]	Erforderliche Greifkraft in Wasser	Erforderliche Greifkraft in Glycerin	Erforderliche Greifkraft in Ethanol
50	$1,1 \cdot 10^{-5}$ N	$0,96 \cdot 10^{-5}$ N	$0,34 \cdot 10^{-5}$ N
100	$2,25 \cdot 10^{-5}$ N	$1,97 \cdot 10^{-5}$ N	$0,69 \cdot 10^{-5}$ N
200	$4,55 \cdot 10^{-5}$ N	$3,98 \cdot 10^{-5}$ N	$1,41 \cdot 10^{-5}$ N
400	$9,30 \cdot 10^{-5}$ N	$8,16 \cdot 10^{-5}$ N	$3,01 \cdot 10^{-5}$ N
600	$1,44 \cdot 10^{-4}$ N	$1,27 \cdot 10^{-4}$ N	$4,98 \cdot 10^{-5}$ N

Tabelle 2 Erforderliche Manipulationskräfte beim Durchdringen der Phasengrenze für verschiedene Partikeldurchmesser und unterschiedliche Lösungsmittel

2.2 Kraftwirkungen im magnetischen Feld

Um Partikel im magnetischen Feld zu manipulieren, muss eine geeignete Kraftwirkung gefunden werden, mit der die im vorherigen Abschnitt ermittelten Kräfte überwunden werden können. Der Zugang zu den magnetischen Kraftwirkungen auf magnetisierte Materie⁴ ist über zwei grundlegende theoretische Modellvorstellungen möglich: über die Mengentheorie des Magnetismus, die in Analogie zur Theorie der elektrischen Felder von magnetischen Dipolen ausgeht und über die Elementarstromtheorie des Magnetismus, die die magnetischen Effekte auf die Wechselwirkung bewegter Ladungsträger zurückführt [Hof86].

Der häufig verwendete Ausdruck

$$\mathbf{f}_V = \mathbf{S} \times \mathbf{B} - \frac{1}{2} \mathbf{H}^2 \text{grad} \mu - \mathbf{H} \text{div} \mathbf{J}_p + \frac{1}{2} \text{grad} \left(\mathbf{H}^2 \rho \frac{d\mu}{d\rho} \right) \quad (15)$$

(nach [Kal03], [Cas89]) vereint die Anteile der Kraftdichte, d.h. der lokalen volumenbezogenen Kraftwirkung im stationären magnetischen Feld nach beiden Modellvorstellungen, so dass sich teilweise alternative Berechnungsmöglichkeiten für einen Effekt ergeben.

Der erste Term gibt die Kraftwirkung auf stromdurchflossene Elemente mit der Leitungsstromdichte \mathbf{S} an und entspricht der auf ein Volumenelement bezogenen Lorentzkraft. Der zweite Term umfasst die Kraftwirkung auf Grund einer örtlichen Änderung der Permeabilität μ , d.h. der Magnetisierbarkeit des Materials in einem magnetischen Feld. Der dritte Term beschreibt die Kraftwirkung auf permanentmagnetisierte Materie mit der Polarisation \mathbf{J}_p , d.h. auf magnetische Dipole im Sinne der Mengentheorie. Hierbei ist zu beachten, dass die Polarisation von weichmagnetischem Material bereits im zweiten Term erfasst ist. Der vierte Term beschreibt letztlich eine Kraftwirkung, die aus einer Abhängigkeit der Permeabilität von der Stoffdichte resultiert, die bei magnetostriktiven Materialien besonders ausgeprägt ist. Diese Kraftwirkung führt zu einer mechanischen Spannung im Material und kann eine Deformation des Volumenelementes bewirken.

Da eine Deformation nicht unmittelbar in eine zur Manipulation notwendigen Lageveränderung überführt werden kann, sind nur die ersten drei Terme von Interesse.

Aus diesem allgemeinen Ausdruck für die Kraftdichte lassen sich für verschiedene Modellansätze spezielle Beziehungen ableiten, die als Werkzeug für die Dimensionierung technischer Anordnungen dienen können.

Nach einer kurzen Betrachtung häufig verwendeter Ansätze für Kraftberechnungen wird der Strombegriff im ersten Term so erweitert, dass spezielle Kraftwirkungen auf weichmagnetische und permanentmagnetisierte Materialien auch durch räumlich definierte Stromdichten behandelt werden können.

Die Kraftwirkung auf weichmagnetische, stromfreie Materialien wird für praktische Anwendungen häufig als Spezialfall der Kraftwirkung bei ortsveränderlicher Permeabilität dargestellt (Term 2 in (15))⁵.

$$\mathbf{f}_{V II} = -\frac{1}{2} \mathbf{H}^2 \text{grad} \mu. \quad (16)$$

Dabei wird angenommen, dass im Inneren eines Körpers die Permeabilität μ_1 konstant sei und damit der Gradient verschwindet.

⁴ qualitativ wird die magnetisierte Materie nach dem verbleibenden Magnetisierungszustand nach Wegfall eines äußeren Magnetfeldes in weichmagnetische und hart- bzw. permanentmagnetische Materialien unterteilt (siehe auch Abschnitt 3.3.1)

⁵ Die Zuordnung zu den Termen der Beziehung (15) wird im folgenden durch römische Ziffern im Index gekennzeichnet.

$$\mu_1 = \mu_{r1}\mu_0 = \text{const.} \quad (17)$$

Für die Manipulation von magnetischen Partikeln in chemischen Prozessen kann man von einem Umgebungsmedium mit einer ebenfalls konstanten Permeabilität

$$\mu_2 = \mu_0 \quad (18)$$

ausgehen. Weiterhin wird angenommen, dass keine Grenzflächenströme auftreten. Das heißt auch, dass das Feld stationär ist, so dass keine Wirbelströme induziert werden.

Unter diesen Annahmen verschwindet der Gradient der Permeabilität sowohl im Körper als auch im Umgebungsmedium und die Kraftwirkung reduziert sich auf die Grenzflächen des Körpers.

Da sich die Permeabilität an der Grenzfläche sprunghaft ändert, ist es sinnvoll [Wun96], durch die Betrachtung einer Grenzschicht der Dicke d auf eine Flächenkraft überzugehen (Abbildung 10).

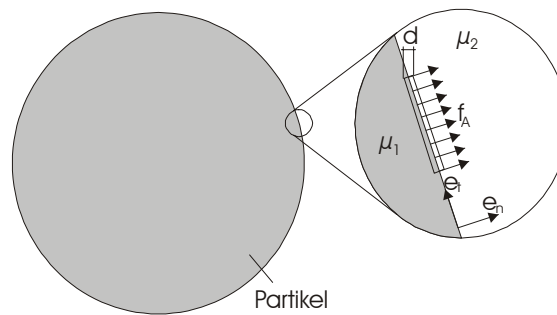


Abbildung 10 Flächenkraft an der Grenzfläche eines weichmagnetischen Körpers ($\mu_1 > \mu_2$)

Die Kraft ΔF auf ein Volumenelement ΔV der Grenzschicht ergibt sich mit der Volumenkraftdichte \mathbf{f}_V

$$\mathbf{f}_{V \parallel} = \frac{d\mathbf{F}_{\parallel}}{dV} \quad (19)$$

zu

$$\Delta \mathbf{F}_{\parallel} = \int_{\Delta V} \mathbf{f}_{V \parallel} dV. \quad (20)$$

Unter den oben genannten Voraussetzungen kann man die Betrachtung auf eine infinitesimale Grenzschicht der Dicke d reduzieren und damit zu einer Flächenkraft übergehen.

$$\Delta \mathbf{F}_{\parallel} = \Delta A \int_d \mathbf{f}_{V \parallel} dl \quad (21)$$

$$\mathbf{f}_{A \parallel} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{F}_{\parallel}}{\Delta A} \quad (22)$$

Mit dem zweiten Term der Volumenkraftdichte aus (15) wird

$$\mathbf{f}_{A \parallel} = -\frac{1}{2} \int_d \mathbf{H}^2 \text{grad} \mu dl. \quad (23)$$

Die Auflösung des Skalarproduktes in (23) in seine zur Oberfläche normale (\mathbf{e}_n) und tangentielle (\mathbf{e}_t) Komponente führt zum Ausdruck

$$\mathbf{f}_{AII} = -\frac{1}{2} \int_d \begin{pmatrix} H_n \\ H_t \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu}{\partial n} \mathbf{e}_n \\ \frac{\partial \mu}{\partial t} \mathbf{e}_t \end{pmatrix} dl. \quad (24)$$

Da sich die Permeabilität in tangentialer Richtung nicht ändert

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0, \quad (25)$$

vereinfacht sich der Ausdruck (24) zu

$$\mathbf{f}_{AII} = -\frac{1}{2} \int_d \left(H_n^2 \frac{\partial \mu}{\partial n} + H_t^2 \frac{\partial \mu}{\partial n} \right) d\mathbf{e}_n. \quad (26)$$

Zur Berechnung der Kraftwirkung ist es sinnvoll, den an der Grenzfläche sprunghaft veränderlichen Ausdruck H_n durch

$$H_n = \frac{B_n}{\mu} \quad (27)$$

zu ersetzen. B_n und H_t sind unter der Bedingung der Stromfreiheit an der Grenzschicht stetig.

$$\begin{aligned} B_{n1} &= B_{n2} \\ H_{t1} &= H_{t2} \end{aligned} \quad (28)$$

Deshalb folgt aus (26)

$$\mathbf{f}_{AII} = -\frac{1}{2} \left(B_n^2 \int_{\mu_1}^{\mu_2} \left(\frac{1}{\mu^2} \right) d\mu + H_t^2 \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu \right) \mathbf{e}_n \quad (29)$$

bzw. mit (18)

$$\mathbf{f}_{AII} = \frac{1}{2} \left(B_n^2 \left(\frac{1}{\mu_0} - \frac{1}{\mu_1} \right) - H_t^2 (\mu_0 - \mu_1) \right) \mathbf{e}_n. \quad (30)$$

Die Kraftwirkung tritt immer senkrecht zur Grenzfläche auf und ist in Richtung des Mediums mit der geringeren Permeabilität orientiert. Bei der Anwendung dieser Beziehung ist insbesondere die einschränkende Voraussetzung einer feldstärkeunabhängigen Permeabilität zu berücksichtigen.

Für die Beschreibung der Kraftwirkung auf permanentmagnetische Körper stehen zwei Modellansätze zur Verfügung [Hof86]. Das magnetische Mengenmodell geht von räumlich

verteilten magnetischen Polarisationsladungen mit der Dichte ρ_{mag} aus. Die Kraftwirkung kann entsprechend

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_{V III} &= -\mathbf{H} \text{div} \mathbf{J} \\ \mathbf{f}_{V III} &= \mathbf{H} \cdot \rho_{\text{mag}}\end{aligned}\quad (31)$$

bestimmt werden (Term 3 in (15)).

Das Elementarstrommodell des Magnetismus geht dagegen von räumlich verteilten elementaren Strömen aus. Für homogen magnetisierte Körper führen beide Modelle zu sehr einfachen Beschreibungen über die Oberfläche der Körper – bei der magnetischen Mengentheorie zu Magnetmengen auf den Polflächen und bei der Elementarstromtheorie zu Ersatzstrombelägen auf der Mantelfläche. Im folgenden wird auf eine Modellierung über die Mantelflächen, d.h. über Ersatzstrombeläge näher eingegangen, da auch später bei der technologischen Realisierung vorrangig für die Mantelflächen ein Gestaltungsspielraum besteht.

Bei Anwendung der Elementarstromtheorie kann für die Kraftberechnung der erste Term nach (15) herangezogen werden.

$$\mathbf{f}_{V I} = \mathbf{S} \times \mathbf{B} \quad (32)$$

Dabei wird der Begriff der Stromdichte \mathbf{S} im Sinn der Elementarstromtheorie erweitert. Die zu berücksichtigende Stromdichte setzt sich aus der Leitungsstromdichte \mathbf{S}_L und der Ersatzstromdichte \mathbf{S}_E zusammen

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_L + \mathbf{S}_E . \quad (33)$$

Die Ersatzstromdichte beschreibt molekulare Elementarströme, die als Ursache der Magnetisierung⁶ \mathbf{M} eines Körpers betrachtet werden können [Hof86], d.h. die Elementarströme der Dichte \mathbf{S}_E sind Wirbel der Magnetisierung

$$\mathbf{S}_E = \text{rot} \mathbf{M} . \quad (34)$$

Die Elementarströme sind in einem magnetisierten Körper räumlich verteilt. Um eine einfacher handhabbare Beschreibung zu erhalten, kann bei homogener Magnetisierung ein Ersatzstrombelag \mathbf{K}_E angenommen werden, der auf der Mantelfläche des betrachteten Volumenelementes fließt und der außerhalb des Elementes ein identisches magnetisches Feld verursacht.

Anschaulich wird dies (Abbildung 11), wenn man sich bei einem Volumenelement die feldverursachende Eigenbewegung der Elektronen (Rotation und Spin) als elementare Kreisströme \mathbf{I}_e vorstellt [Str41]. Diese Kreisströme sind bei einem homogen magnetisierten Material von gleicher Größe und gleichem Umlaufsinn sowie gleichmäßig auf das Volumen verteilt. Betrachtet man eine Schicht der Höhe dh eines solchen homogen magnetisierten Materials, so kompensieren sich die benachbarten Kreisströme im Inneren. Nur auf der

⁶ Die Magnetisierung \mathbf{M} hat analog zur Darstellungsweise bei [Hof96] die Dimension der Feldstärke. Die Polarisation \mathbf{J} , die im Kontext der Magnetmengentheorie verwendet wird und bei der Angabe von Werkstoffparametern technischer Magnetmaterialien gebräuchlich ist, hat dagegen die Dimension der Flussdichte. $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{J}$

Berandungsfläche entsteht ein resultierender Strom I_E von gleicher Größe und gleichem Umlaufsinn wie die Elementarströme I_e .

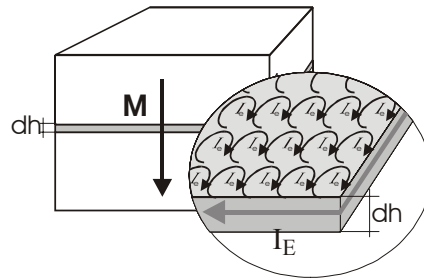


Abbildung 11 Elementarströme und Ersatzstrom eines Hartmagneten

Dieser in einer Ebene auf einem geschlossenen Pfad fließende Strom I_E erzeugt das gleiche Feld im umgebenden Raum, wie ein homogen magnetisiertes Material, das von der umfassten Fläche eingeschlossen wird. Das bedeutet, dass das Vektorpotential \mathbf{A} in jedem Punkt⁷ $\mathbf{P}(\mathbf{r}_w)$ eines Mediums mit konstanter Permeabilität μ für beide Ursachen identisch sein muss:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_w) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mathbf{m} \times (\mathbf{r}_w - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|^3}. \quad (35)$$

Aus den bekannten Beziehungen für das magnetische Moment \mathbf{m} lässt sich die Äquivalenzbeziehung von Strombelag und Magnetisierung ableiten. Betrachtet man eine dünne Schicht der Höhe dh und der Fläche A (senkrecht zur Magnetisierungsrichtung) eines Materials mit der konstanten Magnetisierung \mathbf{M} , so ist der Anteil dieser Schicht am magnetischen Moment $d\mathbf{m}$ [Hof86]

$$d\mathbf{m} = \mathbf{M} \cdot A \cdot dh. \quad (36)$$

Wird für das Ersatzstrommodell ein auf der Berandungsfläche dieser Schicht verteilter Strom mit einer Dichte K_E als Strombelag angenommen, so verursacht dieser ein anteiliges magnetisches Moment

$$d\mathbf{m} = I_E \cdot A \cdot \mathbf{n} = K_E \cdot dh \cdot A \cdot \mathbf{n}, \quad (37)$$

wobei \mathbf{n} der Normalenvektor der Schnittfläche A ist. Aus der geforderten Gleichheit der magnetischen Momente folgt für den Ersatzstrombelag

$$K_E = \frac{dm}{A \cdot dh} = M. \quad (38)$$

Das magnetische Moment weist immer in die gleiche Richtung wie die Magnetisierung, daher müssen alle vom Ersatzstrom umflossenen Flächen auch senkrecht zur Magnetisierungsrichtung liegen.

⁷ \mathbf{r}_w wird für den Ort der Kraftwirkung und \mathbf{r}' für den Ort der Feldursache, d.h. des magnetischen Momentes verwendet.

Werden im Gegensatz zu Abbildung 11 nun auch Grenzflächen zugelassen, die einen beliebigen Winkel zur Magnetisierungsrichtung einschließen, muss die Flächenstromdichte \mathbf{K}_E anders definiert werden

$$\mathbf{K}_E = \mathbf{M} \times \mathbf{n}_{Rand} , \quad (39)$$

bzw. für den Betrag

$$K_E = |\mathbf{M}| \sin \alpha , \quad (40)$$

d.h. bei geneigter Mantelfläche reduziert sich die ergebende Flächenstromdichte des Ersatzstromes (Abbildung 12).

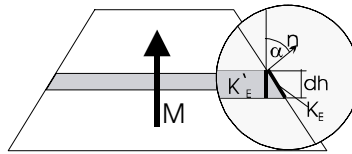


Abbildung 12 Flächenersatzstromdichte an geneigten Mantelflächen

Aus der für technische Magnetmaterialien meist bekannten Polarisation J ergibt sich der Betrag des Ersatzstrombelags nach

$$K_E = \frac{1}{\mu_0} J \cdot \cos \alpha . \quad (41)$$

Mit dem Ersatzstrommodell ist auch für permanentmagnetische Körper ein Übergang von einer Volumenkraft auf eine Oberflächenkraft möglich

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{AI} &= \mathbf{K}_L \times \mathbf{B} + \mathbf{K}_E \times \mathbf{B} \\ \mathbf{f}_{AI} &= \mathbf{K}_L \times \mathbf{B} + \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{J} \times \mathbf{n} \right) \times \mathbf{B} , \end{aligned} \quad (42)$$

bzw. für die Feldstärke \mathbf{H}

$$\mathbf{f}_{AI} = \mu_0 \cdot \left(\mathbf{K}_L \times \mathbf{H} + \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{J} \times \mathbf{n} \right) \times \mathbf{H} \right) . \quad (43)$$

Durch diese Modellbildung können dann auch Kraftwirkungen in geometrisch komplexen Magnetanordnungen über die Beschreibung der Mantelflächen analytisch berechnet werden.

Das Ersatzstrommodell erlaubt es, eine Permanentmagnetanordnung gedanklich durch eine äquivalente Spulenanordnung zu ersetzen. Die Spulengeometrie entspricht der Mantelfläche der Magnetanordnung.

Einschränkend ist für (42) aber die Annahme einer relativen Permeabilität von $\mu_r = 1$ für Permanentmagnete zu berücksichtigen. Diese Annahme gilt für viele Magnetwerkstoffe in guter Näherung (Seltenerd-magnete $\mu_r = 1,02..1,10$). Für höher permeable Werkstoffe muss zusätzlich (30) berücksichtigt werden.

Abbildung 13 zeigt beispielhaft das Feld einer Doppelmagnetanordnung und einer äquivalenten Spulenanordnung. Die Feldverteilung wurde zur Veranschaulichung mit der Methode der Finiten Elemente (FEM) ermittelt (siehe Abschnitt 2.4).

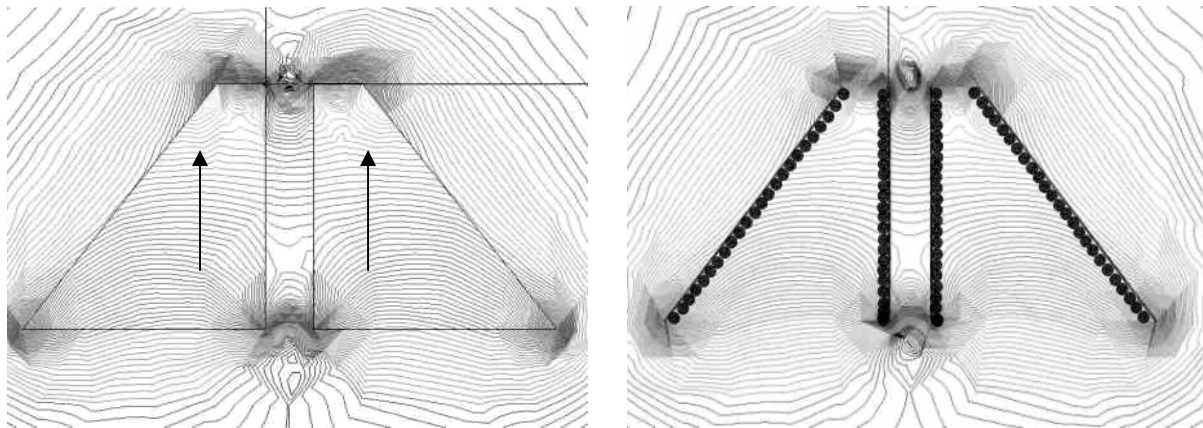


Abbildung 13 FEM-Simulation des B-Feldes einer Permanentmagnetanordnung (links) und einer äquivalenten Spulenanordnung (rechts)

Die äquivalente Spulenanordnung besteht aus zwei einlagigen Spulen, die die seitlichen Wandflächen der Magnete umhüllen. Die senkrecht zur Magnetisierungsrichtung (Pfeile) liegenden Flächen können vernachlässigt werden, da auf diesen Flächen nach (39) kein Ersatzstrom fließt.

2.3 Analytische Modellierung

Die Modellierung durch funktionelle, mathematisch beschreibbare Zusammenhänge ermöglicht eine direkte Erfassung von Parametereinflüssen auf die Funktionalität des modellierten Systems, wodurch ein effizienter Grobentwurf ermöglicht wird. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, dass eine Reihe einschränkender Modellannahmen notwendig sind. Im folgenden Abschnitt werden Modellansätze für den Entwurf vorgestellt, die in MathCAD[®]-Arbeitsblättern (Fa. MathSoft) für den Grobentwurf angewandt wurden.

Bei den folgenden Betrachtungen wird der Ort, an dem eine Kraftwirkung betrachtet wird, als Wirkort und die dort wirksamen Feldgrößen als Wirkflussdichte bzw. Wirkfeldstärke bezeichnet und mit dem Index w versehen. Alle Größen, die sich auf das zu manipulierende Partikel beziehen, erhalten den Index p .

Für die Grundanordnung wurde ein Konzept mit verteilten Wirkfeldquellen ohne ferromagnetische Elemente gewählt. Dadurch ist das Superpositionsprinzip für die analytische Modellierung anwendbar. Varianten mit ferromagnetischen Flussleitelementen, die vor allem bei ausgeprägten Arbeitsluftspalten mit relativ kleinen Volumina sinnvoll sind, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Geeignete Ansätze für die analytische Modellierung derartiger Systeme bietet die Netzwerkmethod [Str02].

2.3.1 Modellbildung für Partikel

2.3.1.1 Kugelförmige hartmagnetische Partikel

Ein kugelförmiger hartmagnetischer Körper mit dem Radius r_p und der Polarisation \mathbf{J}_p in einem nicht polarisierten, homogenen Medium kann nach der Elementarstromtheorie durch

Ersatzströme an der Oberfläche der Kugel modelliert werden. Die Polarisation wird dabei als konstant angenommen.

Die Flächenstromdichte folgt aus (39)

$$\mathbf{K}_{EP} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{J}_P \times \mathbf{n} \quad (44)$$

und kann unter Einbeziehung des Höhenwinkels ϑ als betragsmäßiger Ersatzstrombelag dargestellt werden.

$$K_{EP}(\vartheta) = \frac{1}{\mu_0} J_P \sin \vartheta \quad (45)$$

In Abbildung 14 ist die sich ergebende Verteilung des Strombelags für einen sphärischen Magneten schematisch dargestellt.

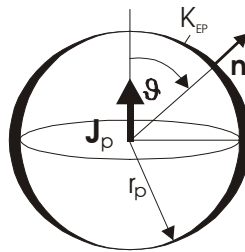


Abbildung 14 Verteilung des Strombelags auf kugelförmigen Magneten

Zur Kraftberechnung muss dieser Strombelag mit dem Wirkfeld \mathbf{H}_w entsprechend (42) verknüpft werden. Die Kraft wird durch Integration über die Kugeloberfläche berechnet. Die konkreten Modelle sind in Abschnitt 3.2.4.2 erläutert.

Mit dem Modellansatz der magnetischen Mengen [Hof86] gelangt man zu einer weiteren Möglichkeit zur Berechnung der Kraft auf magnetisierte Kugeln. Die Kraftdichte auf ein magnetisch polarisiertes Material mit der Polarisation \mathbf{J}_P ergibt sich zu

$$\mathbf{f} = \frac{d\mathbf{F}}{dV} = (\mathbf{J}_P \nabla) \mathbf{H}_w . \quad (46)$$

Bezogen auf das Volumen V_P eines Körpers folgt daraus die Kraft

$$\mathbf{F} = \int_{V_P} (\mathbf{J}_P \nabla) \mathbf{H}_w dV . \quad (47)$$

Berücksichtigt man, dass sich ein frei drehbares kugelförmiges Partikel immer in Richtung des Wirkfeldes \mathbf{H}_w ausrichten wird, d.h. dass die Vektoren \mathbf{J}_P und \mathbf{H}_w parallel liegen, vereinfacht sich das Integral (47) zu

$$\mathbf{F} = \int_{V_P} |\mathbf{J}_P| \text{grad} |\mathbf{H}_w| dV . \quad (48)$$

Wird nun eine konstante Polarisation des kugelförmigen Partikels und die Änderung des Gradienten als so klein vorausgesetzt, dass der Gradient über das Volumen des Partikels als konstant angesehen werden kann, erhält man

$$\mathbf{F} = \frac{4\pi}{3} r_p^3 |\mathbf{J}_p| \text{grad} |\mathbf{H}_w|. \quad (49)$$

Diese Beziehung ist häufig in der Literatur zu finden, u.a. [Kno00]. Bei den zu beschreibenden geometrischen Relationen (Abschnitt 3.2.4.3) kann jedoch nicht generell von einem konstanten Gradienten des Wirkfeldes ausgegangen werden. Dadurch ist diese Beziehung für die Dimensionierung nicht anwendbar. Sie ermöglicht aber eine einfache Abschätzung, die später für qualitative Vergleiche herangezogen werden soll (Abschnitte 3.2, 3.3, 4.1). Für diese Vergleiche soll bereits hier der hartmagnetische Kraftkoeffizient

$$k_{hart} = |\text{grad} |\mathbf{H}_w|| \quad \text{bzw.} \quad K_{hart} = |\text{grad} |\mathbf{B}_w|| \quad (50)$$

eingeführt werden, der den feldabhängigen Anteil der Kraftwirkung (49) beschreibt.

2.3.1.2 Kugelförmige weichmagnetische Partikel

Bringt man ein kugelförmiges weichmagnetisches Partikel in ein Magnetfeld, kommt es nach (30) zu einer Kraftwirkung an der Oberfläche. Da diese immer senkrecht zur Oberfläche wirkt, entstehen in einem homogenen Feld durch die Kompensation aller Teilkräfte keine resultierenden Kräfte. Für eine Manipulation ist ein inhomogenes Feld erforderlich.

Für eine analytische Abschätzung der Maximalkraft auf ein sphärisches Partikel im inhomogenen Feld unter Berücksichtigung der Feldbeeinflussung durch das weichmagnetische Material schlug Scheinert [Sche99] nachfolgende Modellannahme vor:

Eine Kugel wird senkrecht zur Feldorientierung in zwei Halbkugeln zerlegt, wobei die eine Hälfte in ein homogenes Feld mit \mathbf{H}_w (in Richtung \mathbf{e}_H) eingebracht wird, während die andere Hälfte im feldfreien Raum verbleibt (Abbildung 15).

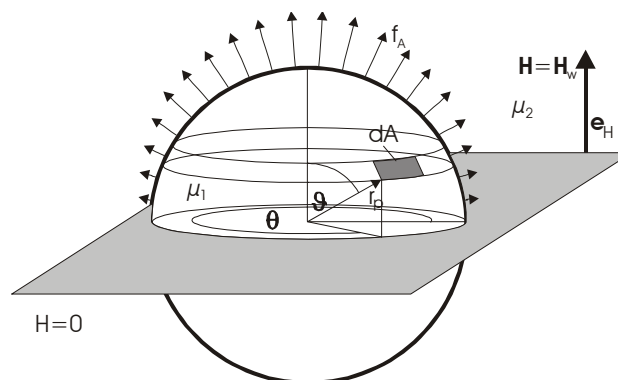


Abbildung 15 Modell zur Berechnung der Kraft auf eine Kugel nach [Sche99]

In einer weichmagnetischen Kugel stellt sich nach [Leh94] durch die Magnetisierung eine homogene Feldverteilung mit

$$\mathbf{H}_p = \frac{3\mu_2}{2\mu_2 + \mu_1} \mathbf{H}_w \quad (51)$$

ein, wobei die Orientierung der Richtung des äußeren Feldes \mathbf{H}_w entspricht. Dadurch entsteht nach [Kno00] in der Umgebung der Kugel ein H-Feld (Abbildung 16), das sich aus dem homogenen Außenfeld und dem Eigenfeld der magnetisierten Kugel zusammensetzt. Die Komponenten im Kugelkoordinatensystem mit Ursprung im Kugelmittelpunkt sind für $r \geq r_p$

$$\begin{aligned} H_{2r}(r) &= H_w \left[1 + 2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \left(\frac{r_p}{r} \right)^3 \right] \cos \vartheta, \\ H_{2\vartheta}(r) &= -H_w \left[1 - \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \left(\frac{r_p}{r} \right)^3 \right] \sin \vartheta, \\ H_{2\theta} &= 0. \end{aligned} \quad (52)$$

Auf der Oberfläche der Kugel wird mit $r = r_p$

$$\begin{aligned} H_{2r}(r_p) &= H_w \left[1 + 2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right] \cos \vartheta, \\ H_{2\vartheta}(r_p) &= -H_w \left[1 - \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right] \sin \vartheta. \end{aligned} \quad (53)$$

Das Eigenfeld der magnetisierten Kugel und das durch die Überlagerung mit dem magnetisierenden homogenen Außenfeld resultierende Feld wird zum besseren Verständnis in Abbildung 16 durch eine FEM-Simulation veranschaulicht.

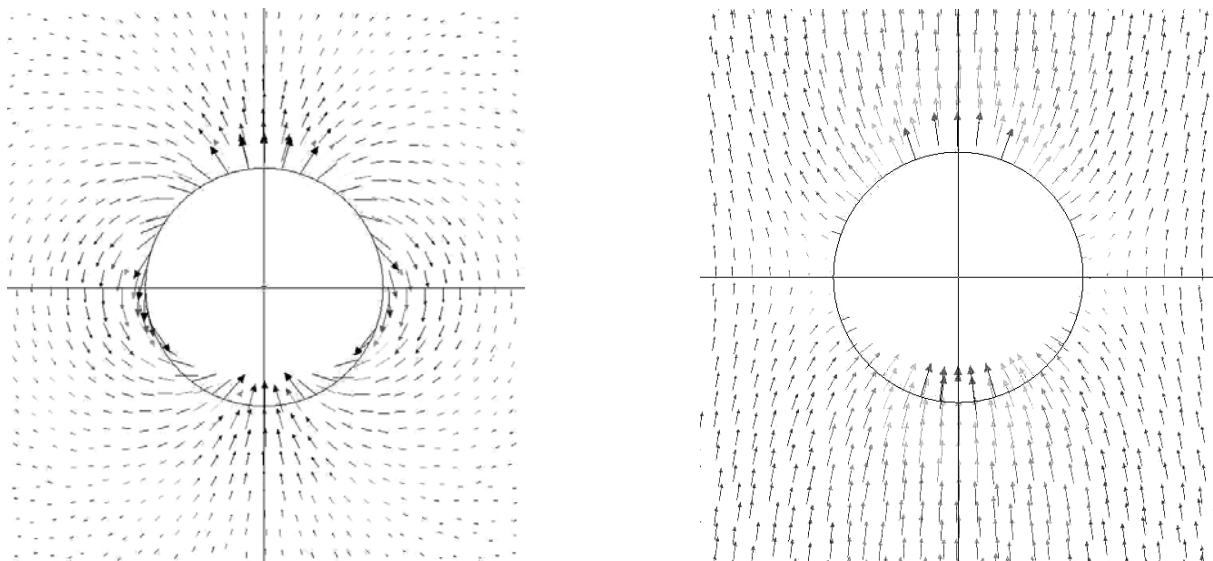


Abbildung 16 FEM-Simulation des H-Feldes in der Umgebung einer magnetisierten Kugel (links: Eigenfeld der magnetisierten Kugel – rechts: Überlagerung mit äußerem Wirkfeld H_w)

Für die Flächenkraftdichte \mathbf{f}_A auf einer Grenzschicht zwischen zwei Medien unterschiedlicher Permeabilität gilt bei Stromfreiheit (30)

$$\mathbf{f}_A = \frac{1}{2} \left[B_n^2 \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) - H_t^2 (\mu_2 - \mu_1) \right] \mathbf{e}_n, \quad (54)$$

bzw. mit

$$B_n = \mu_2 H_n \quad (55)$$

$$\mathbf{f}_A = \frac{1}{2} \left[H_n^2 \mu_2^2 \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) - H_t^2 (\mu_2 - \mu_1) \right] \mathbf{e}_n. \quad (56)$$

Für die Kugeloberfläche ist

$$H_n \equiv H_r \quad \text{und} \quad H_t \equiv H_\vartheta \quad (57)$$

und somit

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_A &= \frac{1}{2} \left[\left(H_w \cos \vartheta \left(1 + 2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right) \right)^2 \mu_2^2 \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) - \left(H_w \sin \vartheta \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} - 1 \right) \right)^2 (\mu_2 - \mu_1) \right] \mathbf{e}_n, \\ \mathbf{f}_A &= -\frac{1}{2} (\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{3\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right)^2 H_w^2 \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta \right] \mathbf{e}_n. \end{aligned} \quad (58)$$

Zunächst soll zur Bestimmung der Maximalkraft, die auf ein sphärisches Partikel wirken kann, nur eine Kugelhälfte in einem homogenen Feld betrachtet werden. Die auf eine Kugelhälfte wirkende Kraft \mathbf{F} ergibt sich durch Integration der Kraftdichte über die Halbkugeloberfläche. Dazu wird die Kugeloberfläche in infinitesimal dünne Ringe zerlegt, deren Fläche sich aus

$$dA = 2\pi r_p^2 \sin \vartheta \cdot d\vartheta \quad (59)$$

ergibt. Damit folgt für die Kraft

$$d\mathbf{F} = \mathbf{f}_A dA = 2\pi r_p^2 f_A \sin \vartheta \cdot d\vartheta \mathbf{e}_H. \quad (60)$$

Die Wirkrichtung der differentiellen Kraft $d\mathbf{F}$ lässt sich jeweils in eine Komponente in Richtung der Halbkugelachse (Feldorientierung) und eine dazu senkrechte Komponente zerlegen. Auf Grund der Symmetriebedingungen heben sich die senkrecht zur Halbkugelachse wirkenden Komponenten auf. Der wirksame Anteil $d\mathbf{F}_H$ ist

$$d\mathbf{F}_H = d\mathbf{F} \cdot \cos \vartheta = 2\pi r_p^2 f_A \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \mathbf{e}_H \quad (61)$$

und damit folgt für die resultierende Kraftwirkung auf eine Halbkugel

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_H &= \int_0^{\pi/2} 2\pi r_p^2 f_A \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \mathbf{e}_H, \\
\mathbf{F}_H &= - \int_0^{\pi/2} \pi r_p^2 (\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{3\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right)^2 H_w^2 \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta \right] \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \mathbf{e}_H, \\
\mathbf{F}_H &= -\pi r_p^2 (\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{3\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right)^2 H_w^2 \int_0^{\pi/2} \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta \right] \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \mathbf{e}_H, \quad (62) \\
\mathbf{F}_H &= \pi r_p^2 (\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{3\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right)^2 H_w^2 \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \mathbf{e}_H, \\
\mathbf{F}_H &= \frac{9}{4} \pi \mu_2 \frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{(\mu_1 + 2\mu_2)^2} r_p^2 H_w^2 \mathbf{e}_H.
\end{aligned}$$

Für große μ_1 wird der Ausdruck k

$$k = \frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{(\mu_1 + 2\mu_2)^2} \quad (63)$$

zu eins. In einer Umgebung mit $\mu_{r1} = 1$ steigt k bereits bei relativen Permeabilitäten von $\mu_{r1} = 10^2$, die von vielen weichmagnetischen Materialien erreicht werden, auf über 0,96. Für technische Anwendungen kann dieser Term (63) somit meist vernachlässigt werden.

Mit $k = 1$ vereinfacht sich (62) zu

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_H &= \frac{9}{4} \pi \mu_2 r_p^2 H_w^2 \mathbf{e}_H, \\
\mathbf{F}_H &= \frac{9}{4} \pi \mu_{r2} \mu_0 r_p^2 H_w^2 \mathbf{e}_H. \quad (64)
\end{aligned}$$

Dies ist die theoretische Maximalkraft, die auf ein Partikel bei einer Wirkfeldstärke H_w erreicht werden kann. Die tatsächlich wirksame Kraft ist weit kleiner, da auch auf die zweite Kugelhälfte eine Kraft wirkt, denn die magnetische Feldstärke in einem homogenen Medium verläuft immer stetig und kann damit für die zweite Kugelhälfte nie sprunghaft zu Null werden. Durch den Gradienten des Feldes wird die Differenz beider Kraftkomponenten und damit die wirksame Greifkraft bestimmt.

Als empirische Näherung wird hier für ein gegebenes inhomogenes Feld vorgeschlagen, jeweils die Feldstärke des vom Partikel unbeeinflussten Feldes am Ort des Masseschwerpunktes der jeweiligen Kugelhälften für die Berechnung der beiden Teilkräfte anzunehmen.

Legt man ein Koordinatensystem so in den Kugelmittelpunkt, dass die x-Richtung in Feldrichtung \mathbf{e}_H zeigt, so ergeben sich die beiden Massenschwerpunkte bei konstanter Partikeldichte zu

$$P_1 = (x_s, 0, 0) \quad \text{bzw.} \quad P_2 = (-x_s, 0, 0), \quad (65)$$

wobei aus

$$x_s = \frac{\int_0^{r_k} y^2 x dx}{\int_0^{r_k} y^2 dx} \quad \text{mit} \quad y = \sqrt{r_p^2 - y^2} \quad (66)$$

für die x-Koordinate

$$x_s = \frac{3}{8} r_p \quad (67)$$

folgt.

Wenn man nun annimmt, dass der Partikeldurchmesser hinreichend klein ist und der Gradient der Feldstärkekomponente in Feldrichtung \mathbf{e}_H weist, kann man die beiden anzunehmenden Feldstärken angeben als

$$H_{1x} = H_{wx} + \text{grad}H_{wx} \cdot x_s \mathbf{e}_x, \quad (68)$$

bzw.

$$H_{2x} = H_{wx} - \text{grad}H_{wx} \cdot x_s \mathbf{e}_x. \quad (69)$$

Für die wirksame Kraft folgt nun nach (64)

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \frac{9}{4} \pi \mu_2 r_p^2 (H_{1x}^2 - H_{2x}^2) \cdot \mathbf{e}_x, \\ \mathbf{F} &= \frac{27}{8} \pi \mu_{r2} \mu_0 r_p^3 H_{wx} \text{grad}H_{wx}, \end{aligned} \quad (70)$$

bzw. bei beliebiger Koordinatenrichtung

$$\mathbf{F} = \frac{27}{8} \pi \mu_{r2} \mu_0 r_p^3 |\mathbf{H}_w| \text{grad}|\mathbf{H}_w|. \quad (71)$$

Ein alternativer Ansatz zur Berechnung der Kraftwirkung ergibt sich, wenn man eine weichmagnetische Kugel wie eine hartmagnetische Kugel behandelt, d.h. wenn man eine homogene Polarisation durch das Wirkfeld annimmt. Die Polarisation lässt sich aus der Feldstärke H_p im Inneren der Kugel ermitteln.

Mit (51) folgt unter der Annahme $\mu_2 = \mu_0$ und der Annahme gleicher Richtung für alle Vektoren aus

$$B_p = \mu_0 H_p + J_p = \mu_1 H_p \quad (72)$$

für die Polarisation J_p

$$\begin{aligned} J_p &= (\mu_1 - \mu_0) H_p, \\ J_p &= 3\mu_0 \frac{\mu_1 - \mu_0}{2\mu_0 + \mu_1} H_w, \\ J_p &\approx 3\mu_0 H_w \end{aligned} \quad (73)$$

für $\mu_1 \gg \mu_0$.

Die Kraft kann nun nach (49) berechnet werden.

$$\mathbf{F} = 4\pi r_p^3 \mu_0 H_w \text{grad} H_w \quad (74)$$

Allerdings ist auch hier zu berücksichtigen, dass die Annahme einer homogenen Magnetisierung nur eine grobe Näherung darstellt und formal auch im Widerspruch zu (74) steht, da sich in einem inhomogenen Wirkfeld (Außenfeld) auch ein inhomogener Feldverlauf im Inneren der Partikel ergibt. Die Abbildung 17 zeigt zur Veranschaulichung dieser Tatsache den numerisch modellierten Verlauf (FEM-Simulation) des magnetischen Flusses in einer weichmagnetischen Kugel in einem stark inhomogenen Feld.

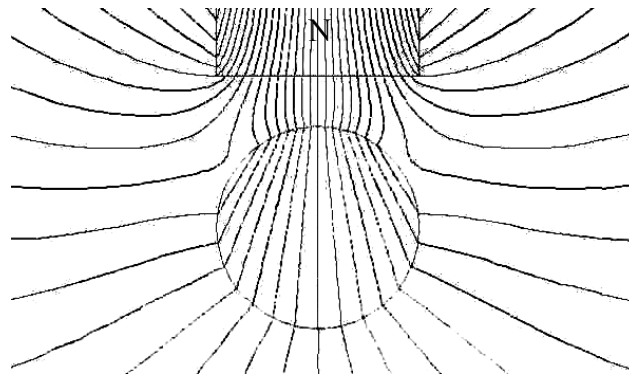


Abbildung 17 Simulierter inhomogener Flussverlauf in einer weichmagnetischen Kugel im inhomogenen Feld

Beide zuvor betrachteten Ansätze führen zur gleichen Abhängigkeit von der lokalen Feldverteilung und unterscheiden sich nur in einem konstanten Faktor. Der in Gleichung (71) bzw. (74) auftretende feldabhängige Term

$$k_{\text{weich}} = H_w |\text{grad} |\mathbf{H}_w|| \quad \text{bzw.} \quad K_{\text{weich}} = B_w |\text{grad} |\mathbf{B}_w|| \quad (75)$$

soll für spätere qualitative Vergleiche (Abschnitte 3.2, 3.3, 4.1) als weichmagnetischer Kraftkoeffizient bezeichnet werden.

In der Literatur findet man zur Beschreibung der Kraftwirkung auf weichmagnetische Partikel im inhomogenen Feld auch häufig eine stark vereinfachte Beziehung (u.a. [Ede72])

$$\mathbf{F} = (\mu_{r1} - \mu_{r2}) \mu_0 V_p H_w \text{grad} |\mathbf{H}_w|, \quad (76)$$

die im Gegensatz zu (71) und (74) von einem linearen Zusammenhang zwischen der Kraft \mathbf{F} und der Permeabilität μ_{r1} des Partikels in einem Medium der Permeabilität μ_{r2} mit dem äußeren Feld \mathbf{H}_w ausgeht. Diese Beziehung wird bei der Faraday-Methode zur Bestimmung der Permeabilität genutzt. Allerdings gilt sie nur, wenn die Änderung des Messfeldes durch das Einbringen des Partikels vernachlässigbar klein, d.h. die Permeabilität des Partikels nahezu gleich der Permeabilität des umgebenden Mediums ist.

Für weichmagnetische Partikel mit $\mu_1 \gg \mu_2$ ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt.

2.3.2 Modellbildung der Wirkfeldquellen

Eine magnetische Manipulation erfordert ein steuerbares Wirkfeld im Manipulationsraum. Dies kann durch eine in ihrer Stärke oder ihrer Lage veränderliche Feldursache erreicht werden. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 2.2 kann eine magnetische Feldursache unabhängig von ihrer physikalischen Natur durch räumlich definierte Stromdichteverteilungen dargestellt werden.

Eine Stromdichte \mathbf{S} (bzw. Ersatzstromdichte \mathbf{S}_E zur Modellierung von Permanentmagneten) in einem Volumenelement V' an einem Ort \mathbf{r}' ruft in einem homogenen Medium mit der Permeabilität μ an einem Wirkort \mathbf{r}_w ein Vektorpotential $d\mathbf{A}$ hervor [Wun96]

$$d\mathbf{A}(\mathbf{r}_w) = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\mathbf{S}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|} dV'. \quad (77)$$

Die Annahme eines homogenen Mediums ist bei den betrachteten hartmagnetischen Materialien annähernd erfüllt, da $\mu_1 \sim \mu_0$ ist und für die umgebenden Medien $\mu_2 = \mu_0$ gilt. Nachfolgend wird deshalb generell die Permeabilität μ_0 angesetzt.

Durch Integration über das stromdurchflossene Gebiet V' (\mathbf{r}') erhält man das Vektorpotential am Wirkort \mathbf{r}_w . Unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung des Vektorpotentials

$$\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A} \quad (78)$$

gelangt man zur allgemeinen Form des Biot-Savart'schen Gesetzes

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_w) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V'} \mathbf{S}(\mathbf{r}') \times \text{grad}_r \frac{1}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|} dV'. \quad (79)$$

Wenn statt einer Stromdichte im Volumen V' ein Strombelag \mathbf{K} auf einer Oberfläche A' vorliegt, so ist über diese Oberfläche zu integrieren

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_w) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{A'} \mathbf{K}(\mathbf{r}') \times \text{grad}_r \frac{1}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|} dA'. \quad (80)$$

Wird die Differentialoperation in der allgemeinen Form ausgeführt, ergibt sich

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_w) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V'} \frac{\mathbf{S}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r}_w - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|^3} dV' \quad (81)$$

und für einen linienhaften Leiter mit dem Strom I letztlich

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_w) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_C \frac{d\mathbf{l} \times (\mathbf{r}_w - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|^3}. \quad (82)$$

2.3.2.1 Geradlinig begrenzte Magnete

Wenn die Schnittflächen eines Körpers senkrecht zur Magnetisierungsrichtung geradlinig begrenzt sind, kann man die einzelnen Kanten als endliche gerade Leiter betrachten und das Feld durch Superposition der Teilfelder ermitteln.

Für ein endliches gerades Leiterstück kann die Flussdichte in einem Wirkort r_w aus (82) nach Einführung der trigonometrischen Beziehungen (siehe auch [Hof86]) angegeben werden als

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I}{a} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \cos \alpha d\alpha \cdot \frac{\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|^3},$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I}{a} (\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1) \cdot \frac{\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_w - \mathbf{r}'|^3} \quad (83)$$

(a ist dabei der kürzeste Abstand zwischen Wirkort und Leiter). Da die Auswertung dieses Ausdrucks für komplexe Magnetgeometrien sehr aufwendig ist, wird hier für die Modellierung im Grobentwurf der Wirkfeldquelle jeweils ein unendlich langer gerader Leiter als Ersatzmodell für jede gerade Kante des Permanentmagneten angenommen (Abbildung 18).

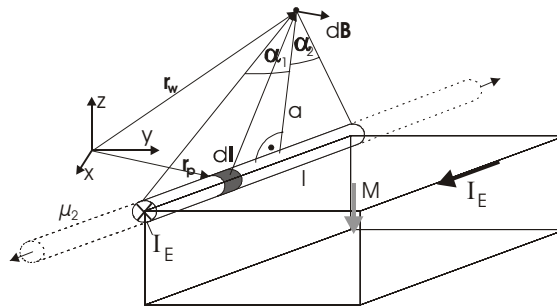


Abbildung 18 Ersatzmodell eines unendlichen Leiters zur Beschreibung einer endlichen geraden Magnetkante

Für den Betrag der Flussdichte B eines unendlichen geraden Leiters folgt dann mit

$$\alpha_1 = -\frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \frac{\pi}{2} \quad (84)$$

$$B_\infty = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I}{a}. \quad (85)$$

Die Einführung dieser Näherung führt zu einer Abweichung gegenüber der tatsächlichen Flussdichte. Abbildung 19 zeigt die normierte Fehlerfunktion N für die Umgebung eines endlichen Leiters der Länge l . Dargestellt ist das Verhältnis

$$N(r_w) = \frac{B(r_w)}{B_\infty(r_w)}, \quad (86)$$

d.h. der normierte Fehler N , der bei dieser Modellbildung in Kauf genommen wird. In Abbildung 19 ist der Abstand d normiert auf die Länge l der Magnetkante und die laterale

Position bezogen auf die Kantenmitte und ebenfalls normiert auf die Länge l der Magnetkante dargestellt.

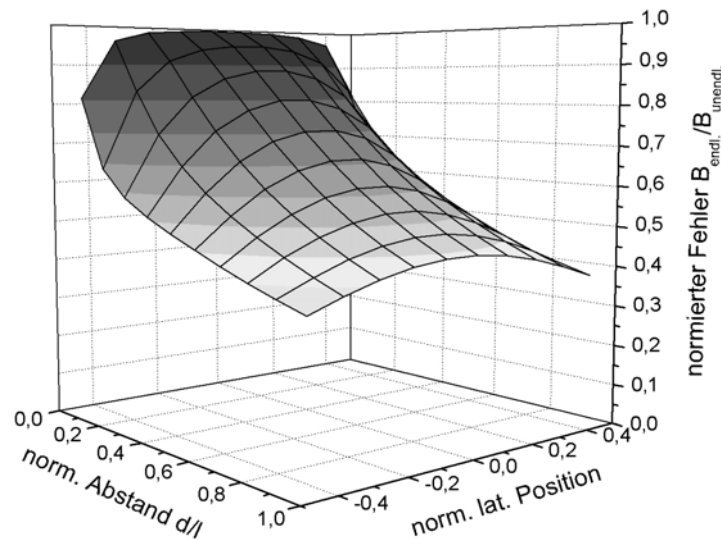


Abbildung 19 Normierte Fehlerfunktion bei der Modellierung einer endlichen geraden Magnetkante durch einen unendlichen geraden Leiter

Wird ein Fehler kleiner 10% gefordert, so kann dieses vereinfachte Modell angewandt werden, wenn der normierte Abstand $< 0,2$ bleibt – vorausgesetzt, der Wirkort befindet sich über der Mitte der betrachteten Kante innerhalb eines Bereichs von $\pm 0,2$ der normierten lateralen Position. Mit zunehmendem Abstand wird die tatsächliche Flussdichte kleiner als die berechnete. Dies geschieht auch mit zunehmender Annäherung an die Enden der Magnetkante. Für die Grobdimensionierung kann dieser Fehler in Kauf genommen werden, da sich gleichzeitig der Modellierungsaufwand stark reduziert. Bei der anschließend durchgeführten numerischen Feindimensionierung ist eine exaktere Berücksichtigung der Geometrie möglich.

2.3.2.2 Zylinder- und kugelförmige Magnete

Sind die Schnittflächen eines Körpers senkrecht zur Magnetisierungsrichtung durch einen Kreis begrenzt, kann man für die einzelnen Schnittebenen Ringströme annehmen und das Feld am Wirkort ebenfalls durch Superposition der Teilfelder ermitteln.

Zweckmäßigerweise führt man Zylinder- oder Kugelkoordinaten ein und löst damit Gleichung (82). Die allgemeine Lösung führt auf elliptische Integrale [Leh94]. Für eine Grobdimensionierung genügt aber häufig eine Aussage über die Flussdichte auf der Magnetachse z . Aus Symmetriegründen vereinfacht sich dann die Lösung erheblich. Es tritt nur noch eine Flussdichte in z -Richtung auf

$$B_z = \frac{\mu_0}{2} I \frac{r_k^2}{\sqrt{r_k^2 + (z_w - z_k)^2}^3}. \quad (87)$$

Der Radius der Ringstroms I ist r_k , z_k ist die Verschiebung des Zentrums des Ringstromes auf der Symmetrieachse (z -Achse) und z_w die z -Komponente des Wirkortes (Abbildung 20).

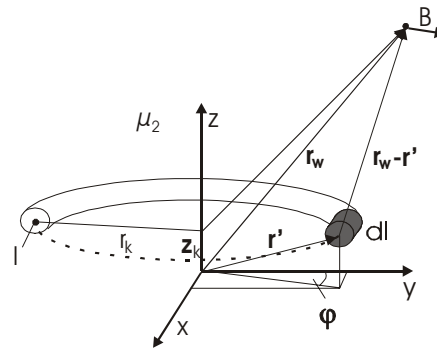


Abbildung 20 Ringstrommodell für eine zylinderförmige Feldquelle

Durch Superposition lässt sich mit (87) das Wirkfeld beliebiger zylinderförmiger Feldquellen auf der Symmetrieachse modellieren.

Für eine homogen magnetisierte Kugel, deren Zentrum sich im Koordinatenursprung befindet, ist eine einfache Modellierung in der gesamten Umgebung möglich. Das Feld einer derartigen Kugel entspricht dem Feld eines idealen magnetischen Dipols im Zentrum der Kugel [Leh94]. Das Dipolmoment \mathbf{m} ergibt sich für eine Kugel mit dem Radius r_p und der Magnetisierung \mathbf{M} aus

$$\mathbf{m} = \oint_V \mathbf{M} \cdot dV = \frac{4\pi}{3} r_p^3 \mathbf{M}. \quad (88)$$

Das skalare magnetische Potential ψ eines derartigen idealen Dipols kann in Kugelkoordinaten mit dem Höhenwinkel ϑ als

$$\psi = \frac{m \cdot \cos(\vartheta)}{4\pi \cdot \mu_0 \cdot r_w^2} \quad \text{bzw.} \quad \psi = \frac{M \cdot r_p^3}{3 \cdot r_w^2} \cos(\vartheta) \quad (89)$$

angegeben werden. Durch Gradientenbildung folgt daraus für die Feldstärke

$$\begin{aligned} H_r &= \frac{2 \cdot r_p^3}{3 \cdot r_w^3} M \cos(\vartheta), \\ H_\vartheta &= \frac{r_p^3}{3 \cdot r_w^3} M \sin(\vartheta). \end{aligned} \quad (90)$$

2.4 Numerische Modellierung

Für den Feinentwurf und die Untersuchung komplexerer, vor allem dreidimensionaler Anordnungen wurde ergänzend zur vorgestellten analytischen Berechnung die numerische Feldberechnung mit der Methode der Finiten Elemente genutzt. Diese Methode erlaubt es auch, im Gegensatz zu den analytischen Modellen zusätzliche weichmagnetische Elemente im Magnetkreis zu berücksichtigen.

Bei der Modellierung mit der Methode der Finiten Elemente wird das Feldgebiet in diskrete Elemente unterteilt. Dazu wird das zu betrachtende Feldgebiet durch ein zwei- oder dreidimensionales grafisches Modell beschrieben, in dem die realen Objekte durch Schnittflächen oder Volumenkörper abgebildet sind. Die so definierten Modellobjekte und das übrige Feldgebiet werden in diskrete Elemente zerlegt. Zur numerischen Berechnung werden diese diskreten Elemente durch Ansatzfunktionen für das Feldpotential beschrieben, die als Parameter die magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Objekte besitzen. Nach der Festlegung der Randbedingungen und der Quelle für das Feldgebiet kann das aus den Ansatzfunktionen aller Elemente gebildete Gleichungssystem numerisch gelöst und eine Potentialverteilung für das Feldgebiet gefunden werden, für das die Feldenergie ein Minimum annimmt. Für das magnetische Feld wird das Vektorpotential A als formale Rechengröße bestimmt, aus dem sich die physikalisch relevanten Feldgrößen ableiten lassen.

Weichmagnetische Objekte werden bei der Modellbildung durch ihre Permeabilität beschrieben. Ist das Verhalten nichtlinear abhängig von der Feldstärke, muss eine B-H-Kennlinie angegeben werden. Bei hartmagnetischen Objekten, die als Quelle wirken, wird die Koerzitivfeldstärke, Remanenzflussdichte bzw. Magnetisierung angegeben. Analog zur analytischen Modellierung (Abschnitt 2.3) ist ein Ersatzmodell ebenfalls durch die Definition einer Ersatzstromdichte möglich.

Für eine effiziente Berechnung ist eine Reduzierung der Modellkomplexität anzustreben. Dazu können Symmetrieeigenschaften genutzt werden und das Modell durch Symmetrielinien bzw. Flächen begrenzt werden. Je nach Art der Symmetrie wird ein normaler (Neumann'sche Bedingung) oder tangentialer Verlauf (Dirichlet'sche Bedingung) der Feldlinien an der Modellgrenze angesetzt. Wird ein kartesisches 2D-Modell gewählt und damit eine unendliche Ausdehnung senkrecht zur Schnittebene angenommen, sind hier sinngemäß die Einschränkungen zu berücksichtigen, auf die in Abschnitt 2.3.2 hingewiesen wurde.

Weiterführende Literatur zur Methode der Finiten Elemente (FEM) findet sich u. a. in [Bat02, Syk95, Schä03].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das numerische Feldberechnungsprogramm Maxwell[®] (Fa. Ansoft) genutzt, das speziell für die Simulation zwei- und dreidimensionaler magnetischer Modelle ausgelegt ist.

3 Entwurf der magnetischen Komponenten

In diesem Kapitel wird das Funktionsprinzip der magnetischen Manipulation dargestellt. Es werden verschiedene Lösungsvarianten diskutiert und exemplarisch Dimensionierungsergebnisse vorgestellt. Die Anforderungen an die magnetischen Partikel werden abgeleitet und eine Messanordnung für das magnetische Verhalten der Partikel vorgeschlagen. Abschließend wird das magnetische Verhalten bei einer Skalierung des Manipulationssystems und der Partikel betrachtet.

3.1 Manipulationsprinzip

Bei der Manipulation von Partikeln in kombinatorischen Verfahren sind sehr komplexe Anforderungen zu erfüllen. Zu Beginn des Transfervorganges befindet sich am Boden einer jeden Reaktionskammer jeweils ein Partikel. All diese Partikel müssen dann durch eine magnetische Kraftwirkung entnommen werden (A), zum nächsten Reaktionskammerarray transportiert (B) und dort wieder abgelegt (C) werden (Abbildung 21). Damit ist nicht nur eine Kraftwirkung zum Aufnehmen bzw. Ablegen, sondern noch eine weitere zum Fixieren in der Transportposition erforderlich.

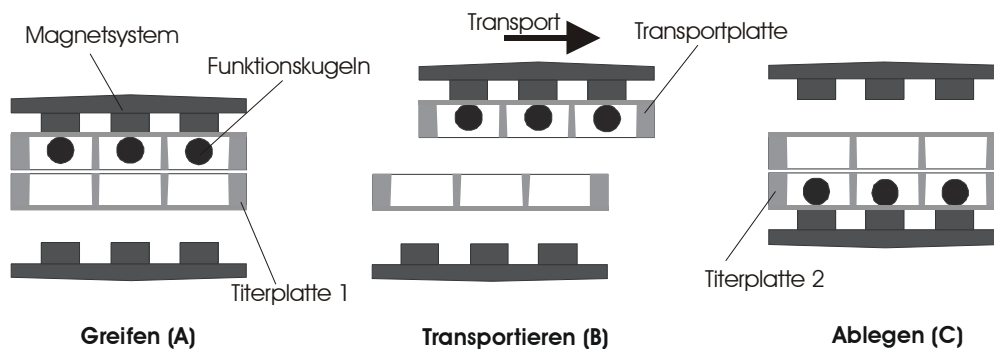


Abbildung 21 Prinzip der Partikeltransfers zwischen zwei Titerplatten

Wesentlich ist, dass alle Partikel, unter Beibehaltung ihrer relativen Position zueinander, in einem Transfervorgang übertragen werden müssen. Da zur Vermeidung von Kontaminationen kein direkter Kontakt zwischen den Magnetfeldquellen und den Partikeln auftreten darf, sind spezielle Transportplatten erforderlich. Vorzugsweise können Reaktionskammerplatten auch als Transportplatten verwendet werden.

3.2 Entwurf des Manipulationssystems

3.2.1 Auswahl der Wirkfeldquelle

Für die Erzeugung des Wirkmagnetfeldes im Manipulationssystem kann grundsätzlich sowohl eine hartmagnetische als auch eine elektromagnetische Quelle genutzt werden. Elektromagnetische Quellen hätten den Vorteil der einfachen Steuerbarkeit durch den Erregerstrom. Allerdings ist bei der hier betrachteten Magnetanordnung die bei gleichem Volumen erzeugbare Polarisierung wesentlich kleiner als bei hartmagnetischen Quellen. Es ist von einem offenen Magnetkreis auszugehen, da die Wirkdistanz und damit der Luftspalt des Magnetsystems größer als die für einen Einzelpol verfügbare Querschnittsfläche ist.

Entsprechend der Ersatzstromtheorie kann ein Permanentmagnet durch eine Spule mit einem Strombelag (Abschnitt 2.2)

$$K_E = \frac{1}{\mu_0} J \quad (91)$$

nachgebildet werden. Für einen Magneten mit einer Polarisation J von 1T bedeutet das einen Strombelag von $7,9 \cdot 10^2$ A/mm. Wenn man technisch übliche Stromdichten ohne Kühlung von ca. $2\text{-}10$ A/mm² ansetzt, wäre für jeden Pol eine Spule mit einer Breite der Wicklungsfläche b_{spule} von 80-400 mm erforderlich. Da der äquivalente Strombelag K_E unabhängig von der Polfläche ist, sinkt das Volumen einer permanentmagnetischen Quelle mit sinkendem Durchmesser der Polfläche d_{pol} stärker als das Volumen einer gleichwertigen elektromagnetischen Quelle. Aus dem Vergleich der erforderlichen Querschnittsflächen für einen Permanentmagneten

$$A_{\text{perm}} = \frac{\pi}{4} d_{\text{pol}}^2 \quad (92)$$

und eine Spule

$$A_{\text{spule}} = \frac{\pi}{4} (d_{\text{pol}} + b_{\text{spule}}) \cdot b_{\text{spule}} \quad (93)$$

folgt, dass das Volumen einer äquivalenten Spule für Poldurchmesser d_{pol} , die kleiner als die erforderliche Wicklungsbreite b_{spule} sind, größer wird als das entsprechende Magnetvolumen. Würde die Spule mit einem weichmagnetischen Material gefüllt, beeinflusst dies bei einem offenen Magnetkreis im Wesentlichen nur die Flussdichte im Inneren der Spule und deren unmittelbarer Nähe, da bei der gegebenen Geometrie der Einfluss auf den magnetischen Widerstand des gesamten Kreises gering bleibt. In Abbildung 22 sind die Flussdichteverteilungen für einen Permanentmagneten, eine äquivalente Luftspule und eine Spule mit weichmagnetischem Kern (Mu-Metall⁸) veranschaulicht.

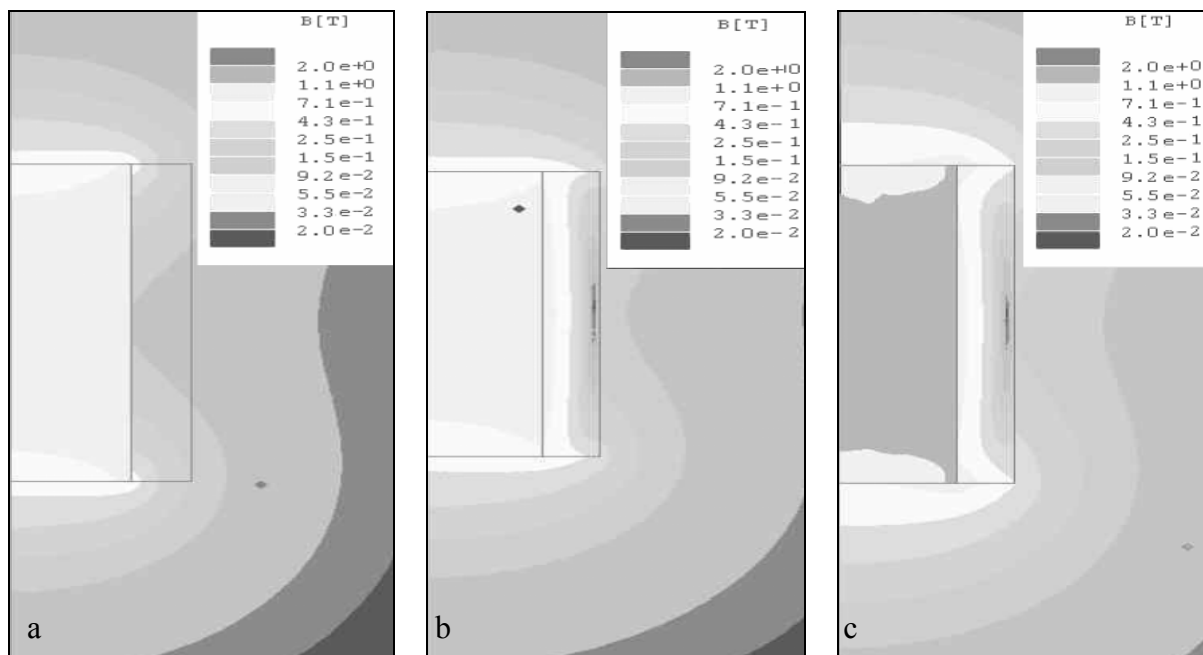


Abbildung 22 FEM-Simulation der Flussdichte (in Zylinderkoordinaten) in der Umgebung eines Permanentmagneten (a), einer äquivalenten Luftspule (b) und einer Spule mit weichmagnetischem Kern (c)

⁸ hochpermeable Ni-Fe-Legierung [Bol90]

Erst wenn die Luftspaltlänge klein wird gegenüber der Magnetkreislänge, werden elektromagnetische Quellen auch bei kleinen Polflächen technisch realisierbar. Dann wird der magnetische Widerstand signifikant kleiner als bei einer Luftspule und damit sinkt die erforderliche Durchflutung für eine gewünschte Flussdichte im Luftspalt.

Für das magnetische Manipulationssystem liegt die minimale Luftspaltlänge auf Grund der Dicke der Titerplatten über dem Poldurchmesser. Dadurch lässt sich kein geeigneter Magnetkreis für eine elektromagnetische Erregung realisieren, und die Betrachtungen werden auf hartmagnetische Systeme beschränkt. Eine Steuerung der Kraftwirkung wird durch eine Abstandsänderung der Feldquellen realisiert.

3.2.2 Prinzip der Krafrichtungsumkehr

Während des Transfervorganges muss die Wirkrichtung der Kraft umgekehrt werden. Um dies mit möglichst einfachen Bewegungen der Feldquellen und bei kleinem Bauvolumen zu erreichen, wurde das Prinzip der antagonistischen Magnetfeldüberlagerung gewählt. Dabei wird jeweils oberhalb und unterhalb der Reaktionskammerplatte ein Magnetsystem mit veränderbarem Abstand angeordnet. Der Begriff „antagonistisch“ bezieht sich dabei auf die Orientierung der Feldgradienten der jeweiligen Magnetsysteme, die letztlich für die Krafrichtung verantwortlich sind.

In Abhängigkeit von der Orientierung der beiden Magnetsysteme und der Art der magnetischen Partikel ergeben sich vier Grundvarianten, die sich im Kraftverlauf qualitativ unterscheiden. Die Magnetisierungsrichtungen der Magnetsysteme können parallel oder antiparallel ausgerichtet sein. Die Abbildung 23 zeigt den Flussverlauf zwischen den Magnetsystemen in beiden Fällen.

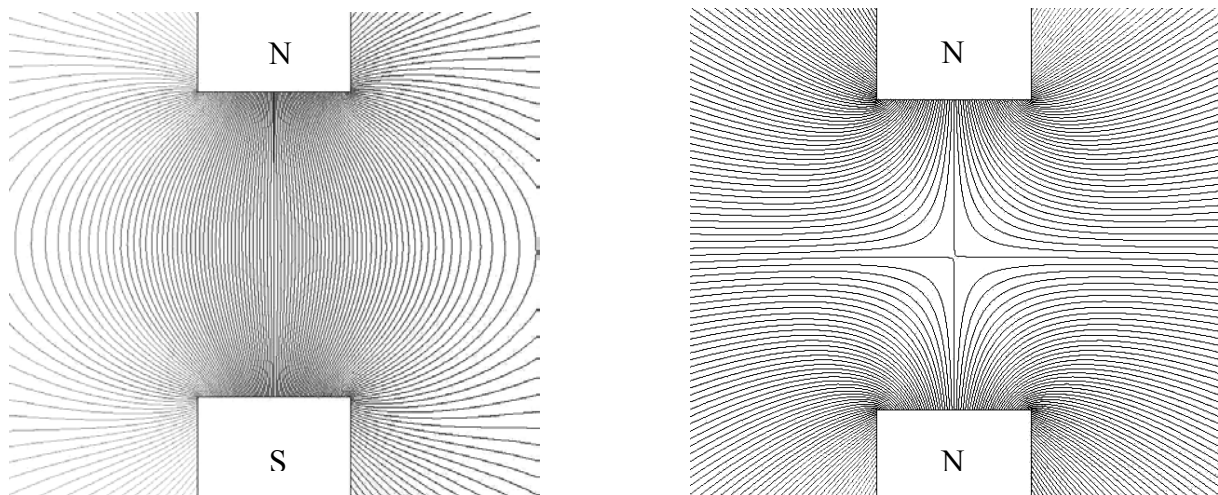


Abbildung 23 Simulierter Flussverlauf zwischen parallel (links) und antiparallel (rechts) ausgerichteten Magnetsystemen (FEM-Modell)

Die unterschiedlichen Kraftverläufe auf weich- bzw. hartmagnetische Partikel in Abhängigkeit von der relativen Position der Partikel ergeben sich aus den Kraftkoeffizienten (Gl. (50) bzw. (75)) für diese Grundanordnungen.

Bei weichmagnetischen Partikeln ist die Kraftkennlinie im Fall der parallelen Ausrichtung etwas steiler (Abbildung 24) als in der antiparallelen Ausrichtung. Das resultiert vor allem aus

der positiven Überlagerung der in Bewegungsrichtung (z-Achse) orientierten Flussdichtekomponenten und der damit verbundenen stärkeren Magnetisierung der Partikel.

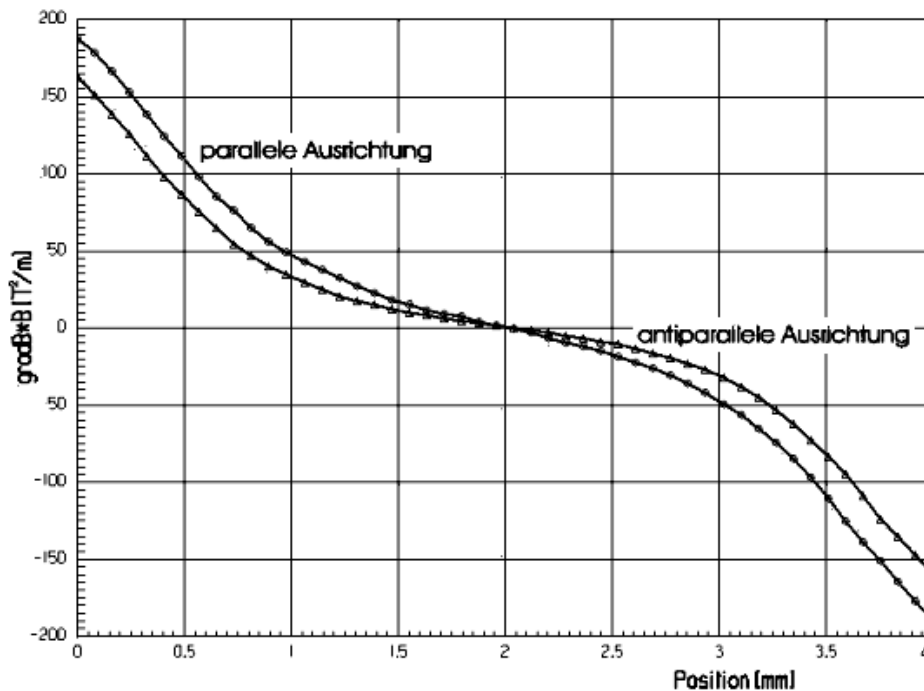


Abbildung 24 Kraftwirkungen auf weichmagnetische Partikel (Simulation)

Im Gegensatz dazu ist bei hartmagnetischen Partikeln eine größere Kraftwirkung bei antiparalleler Ausrichtung zu beobachten (Abbildung 25). Besonders interessant ist der Neutralpunkt der Anordnung, d.h. der Punkt, in dem die Beträge der Flussdichte der antagonistischen Magnetsysteme gleich groß sind. Bei paralleler Ausrichtung wird hier, wie auch bei weichmagnetischen Partikeln, die Kraftwirkung null. Besitzt das Partikel die gleiche Magnetisierungsrichtung wie die Magnetsysteme, ist dies ein labiler Gleichgewichtspunkt. Das bedeutet, dass das Partikel bei einer geringfügigen Verschiebung eine Kraftwirkung zum dominierenden Pol erfährt. Diese Kraft steigt gleichmäßig an. Ganz anders sieht es bei antiparalleler Anordnung aus. Sobald sich das hartmagnetische Partikel nicht mehr exakt in der Neutrallage befindet, dreht es sich in die Magnetisierungsrichtung des dominierenden Magnetsystems. Dadurch wird es von diesem angezogen und vom Antagonisten abgestoßen. Das ist in der Kennlinie A in Abbildung 25 als Sprung zu erkennen. Der endliche Anstieg in diesem Bereich im Diagramm resultiert aus der Diskretisierung des FEM-Modells. Bei weichmagnetischen Partikeln ist dieser Effekt nicht beobachtbar, da die Magnetisierung selbst eine Funktion der Feldstärke ist und damit im Neutralpunkt verschwindet. Erst bei Annäherung an ein Magnetsystem steigt sie kontinuierlich an.

Wenn man ein hartmagnetisches Partikel an der Drehung hindert, würde der Kraftverlauf der Kennlinie B folgen, d.h. es würde unabhängig von der Position immer eine Kraftwirkung zum Magnetsystem mit gleicher Magnetisierungsrichtung erfahren. Diese Kraft sinkt lediglich im Bereich des Neutralpunktes etwas ab.

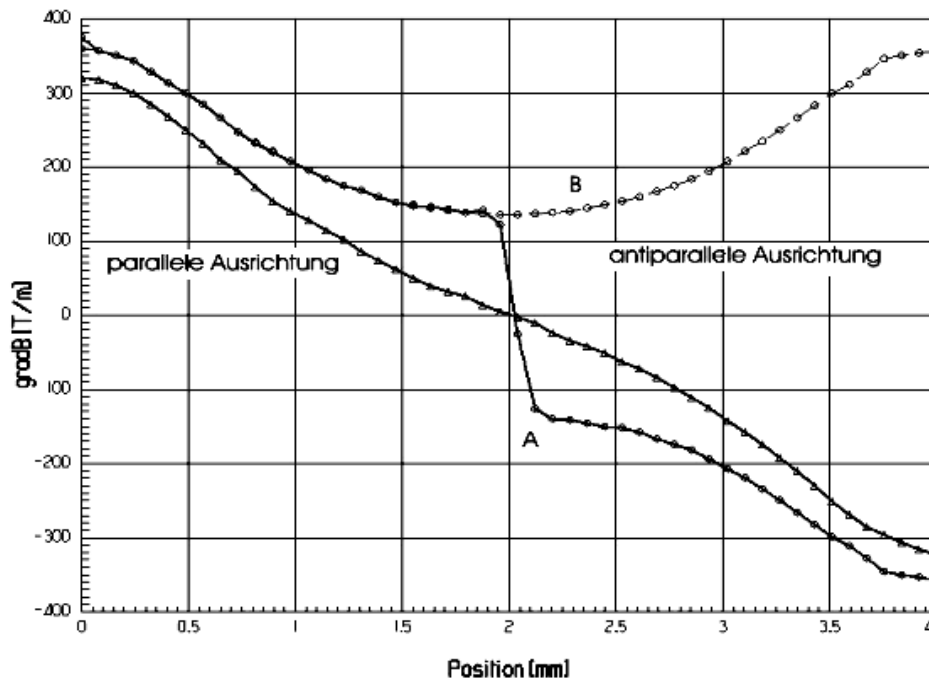


Abbildung 25 Kraftwirkung auf hartmagnetische Partikel (Simulation)

Für hartmagnetische Partikel ist folglich die antiparallele Anordnung der Magnetsysteme vorzuziehen, während für weichmagnetische Partikel die parallele Anordnung etwas größere Kräfte ermöglicht.

3.2.3 Flächenmagnetsystem

In einem ersten Entwurfsansatz, der allerdings noch nicht zu einer geeigneten Lösung führte, wurde versucht, ein Magnetsystem zu entwickeln, das die gesamte Fläche einer Reaktionskammerplatte überdeckt. Das bedeutet, dass die Kräfte für alle Partikel nahezu senkrecht zur Bodenfläche gerichtet sein müssen.

Zunächst wird ein plattenförmiger Magnet als einfachste denkbare Anordnung betrachtet. Die Kraftwirkung in der Nähe eines plattenförmigen Magneten ist jedoch immer in Richtung der Kanten orientiert (Abbildung 26).

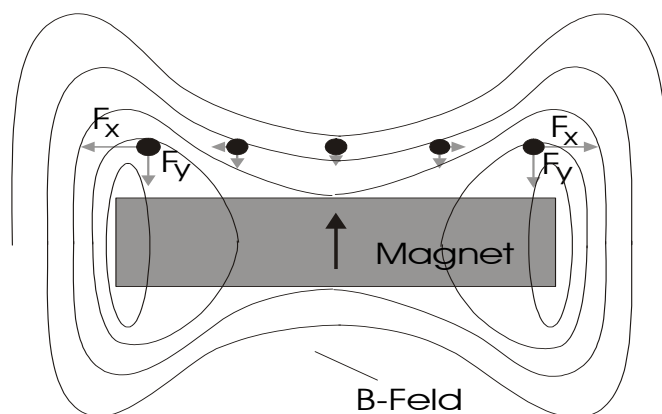


Abbildung 26 Kraftwirkung an einer Magnetplatte

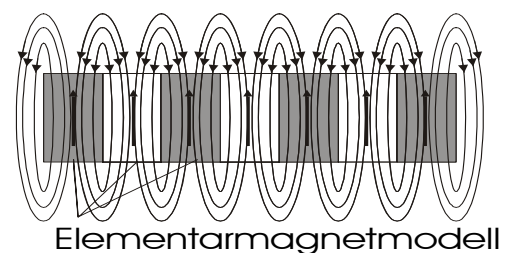


Abbildung 27 Modell mit Elementarmagneten

Dieser Effekt lässt sich leicht verstehen, wenn der Plattenmagnet in der Modellvorstellung aus einer Vielzahl kleiner Stabmagneten zusammengesetzt wird (Abbildung 27). Durch die Überlagerung antagonistischer Feldkomponenten im Inneren der Platte kommt es zu einer Kompensation, während sich die Feldkomponenten am Rand gleichsinnig überlagern und daher verstärken. Dieser Effekt kann durch eine Dickenreduzierung zum Rand hin teilweise kompensiert werden. Die Magnetplatte wurde mit einer Matrix kleiner Stabmagnete kombiniert (Abbildung 28), die im Nahbereich, das heißt bei geringem Abstand der Partikel vom Magnetsystem, zu lokalen Kraftmaxima führen und damit eine fixierende Wirkung während der Transportphase ausüben. Dadurch wird sichergestellt, dass die Partikel auch bei ungleichmäßiger, ruckartiger Bewegung ihre Position beibehalten.

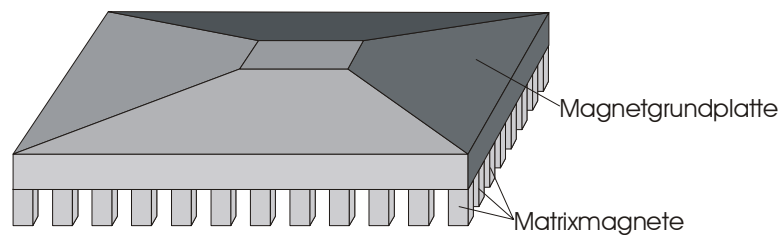


Abbildung 28 Aufbau des Flächenmagnetsystems mit Polmatrix

Für die Dimensionierung wurde die Methode der Finiten Elemente (FEM) genutzt. Die Abbildung 29 zeigt die mit Hilfe des FEM-Simulationsprogramms Maxwell[®] ermittelten Kraftwirkungen für einen Plattenmagneten mit der deutlichen Feldüberhöhung im Kantenbereich.

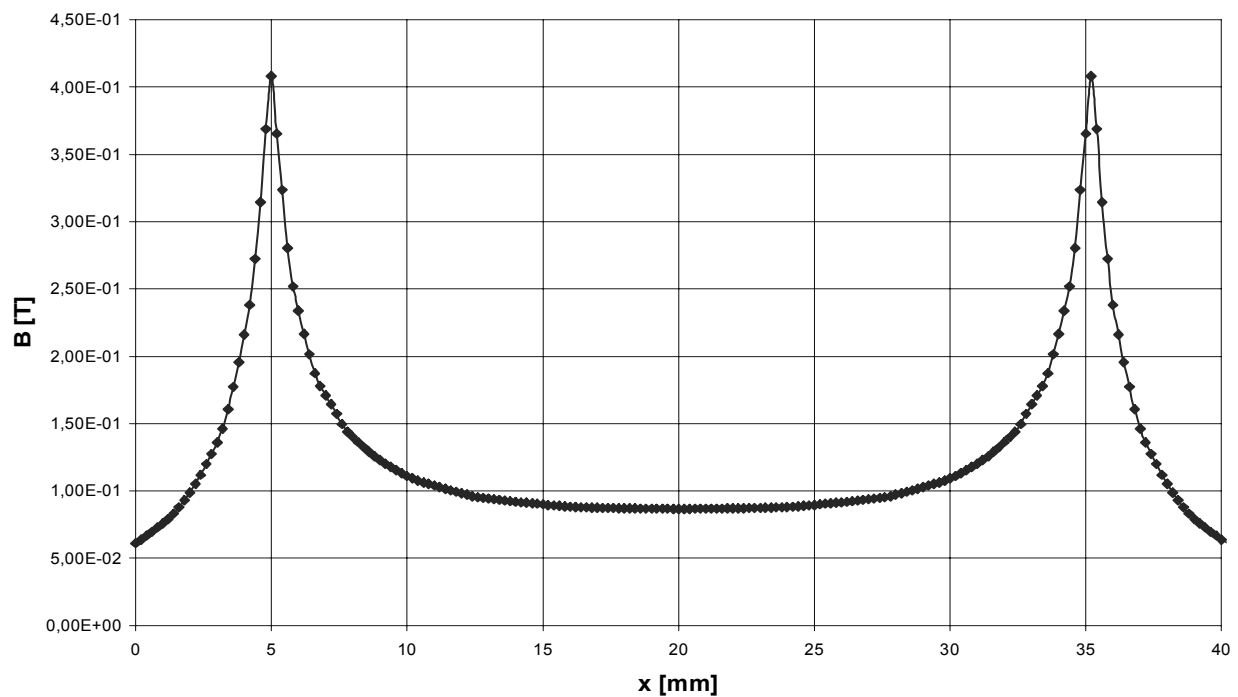


Abbildung 29 Simulierte Flussdichteverteilung an einem Plattenmagneten mit einer Kantenlänge von 30 mm

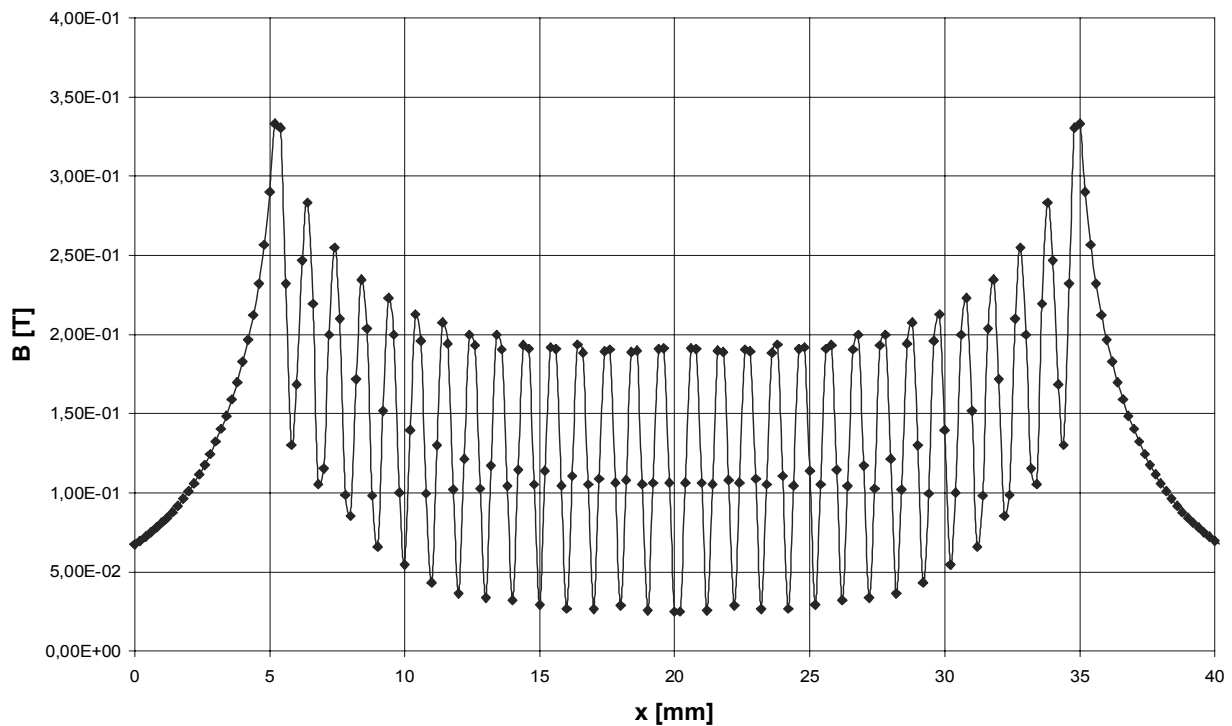


Abbildung 30 Simulierte Flussdichteverteilung an einer Magnetmatrix konstanter Dicke

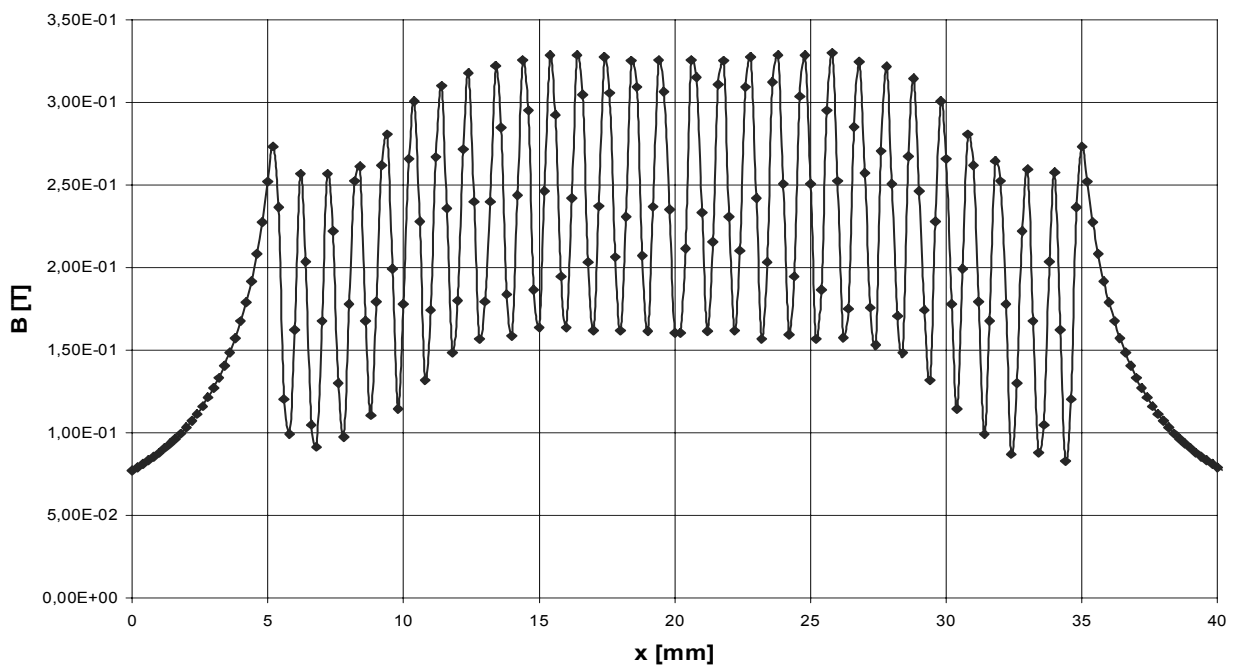


Abbildung 31 Simulierte Flussdichteverteilung an optimierter Magnetmatrix

Die Flussdichteverteilung an einer Magnetmatrix konstanter Dicke weist auch im Inneren der Magnetfläche lokale Flussdichtemaxima und damit lokal verteilte Kraftwirkungen auf (Abbildung 30). Allerdings dominiert noch die Wirkung in Kantennähe. Erst durch eine Optimierung der Magnetdicke kann die Abweichung der Größe der lokalen Maxima der Flussdichte über die gesamte Magnetfläche deutlich reduziert werden (Abbildung 31).

Ein derartiger optimierter Flächenmagnet mit Fixiermagnetmatrix wurde als Funktionsmuster aus der Seltenerdlegierung Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) durch Präzisionsschleifen hergestellt (Abbildung 32).

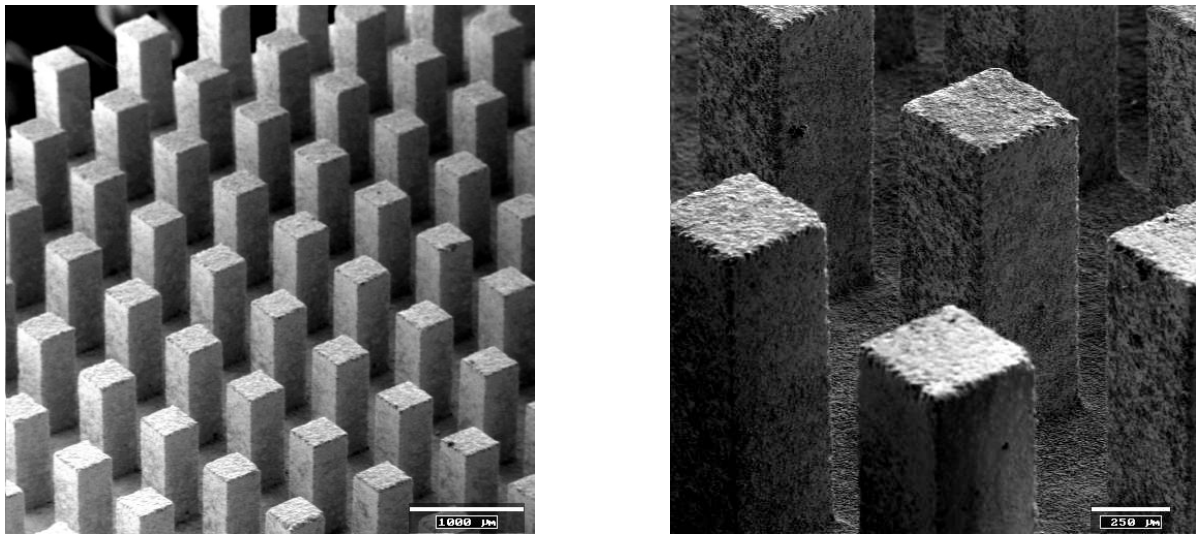


Abbildung 32 Detailaufnahmen der Magnetmatrix eines Flächenmagnetsystems aus NdFeB

Die Ergebnisse der Messung der Kraftwirkung auf eine Testkugel ($r_p = 500 \mu\text{m}$) am Flächenmagneten (B) zeigen in Abbildung 33 im Vergleich zum Plattenmagneten (A) eine relativ gleichmäßige Verteilung in guter Übereinstimmung mit dem Simulationsergebnis.

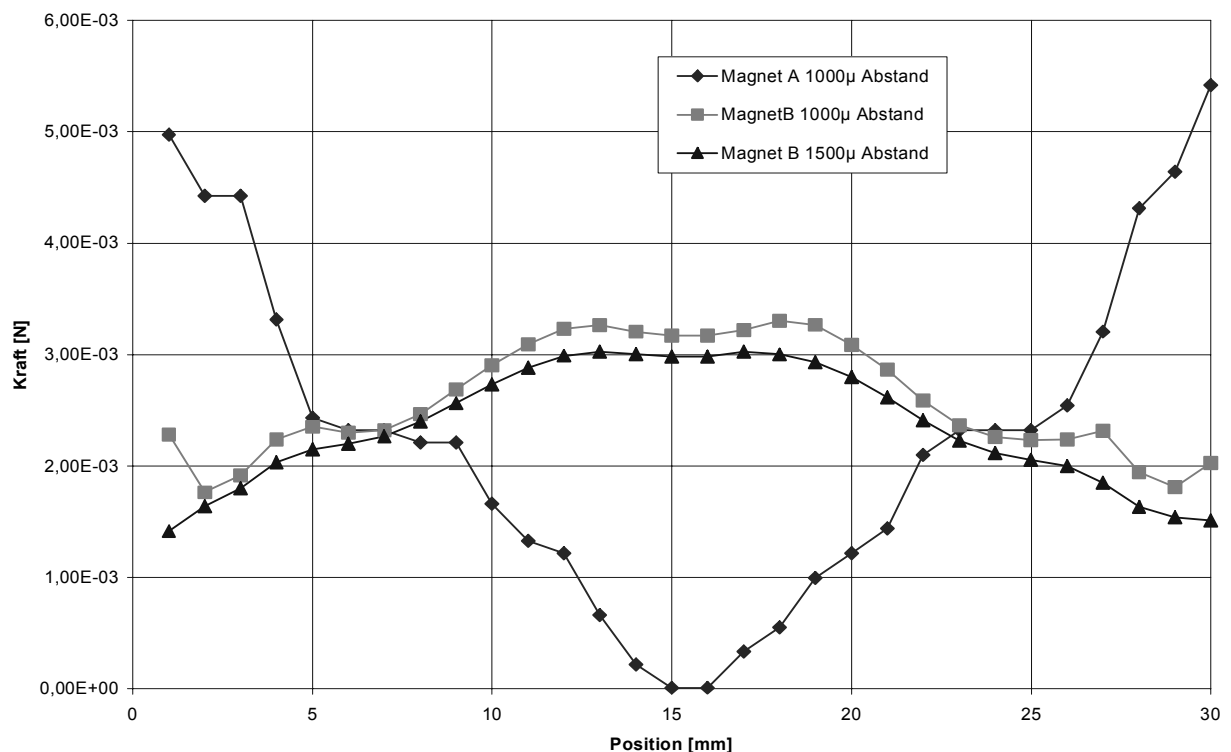


Abbildung 33 Gemessene Kraftverteilung am Plattenmagneten und am optimierten Flächenmagneten

Bei der Messung der qualitativen Flussdichteverteilung im Nahbereich (Abbildung 34), sind die ausgeprägten lokalen Maxima zu erkennen, die zur Fixierung während der Transportphase

erforderlich sind. Für die Messung wurde ein Hallsensor mittels XY-Verfahrenheit direkt über die Magnetoberfläche bewegt. Der Messaufbau wird in Abschnitt 3.4 näher beschrieben .

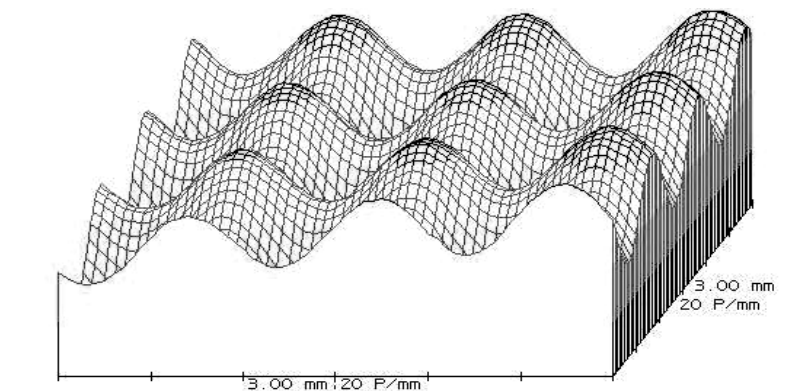


Abbildung 34 Ausschnitt der gemessenen Flussdichteverteilung im Nahbereich des optimierten Flächenmagnetsystems

Die Untersuchungen zu diesem Lösungsansatz zeigten, dass es zwar grundsätzlich möglich ist, eine Magnetanordnung zu gestalten, die auf großflächig matrixartig verteilte Partikel eine gleichmäßige Kraftwirkung senkrecht zur Matrixfläche ausüben. Allerdings ist dies nur unter der Bedingung möglich, dass der Abstand zwischen Magnetsystem und Partikeln kleiner ist als der Abstand der Partikel untereinander, d.h. das Raster der Reaktionskammern. Bei größerem Greifabstand treten zunehmend störende Querkräfte auf. Diese Bedingung ist bei üblichen Titerplatten nicht erfüllt. Außerdem reduziert sich bei der optimierten Anordnung die Kraftwirkung so stark, dass bei üblichen Tiefen der Reaktionskammern kein sicherer Transfer durch die Phasengrenze gewährleistet werden kann. Daher musste ein anderer Ansatz gefunden werden.

3.2.4 Scan-Magnetsystem

3.2.4.1 Aufbau des Scan-Magnetsystems

Eine im Vergleich zum Flächenmagneten größere Wirkdistanz lässt sich nur durch einen größeren Feldgradienten erzielen. Deshalb wird im zweiten Ansatz von dem auf der gesamten Reaktionsplattenfläche gleichzeitig wirkenden System auf ein zeilenförmig wirkendes System übergegangen.

Durch die Reduzierung der Ausdehnung des Magnetsystems in einer der beiden lateralen Richtungen lassen sich deutlich größere Feldgradienten erzielen. Außerdem ist durch die Gestaltung der Magnetkontur quer zur Zeilenrichtung eine zusätzliche Beeinflussung der Feldverteilung möglich.

Ein Aufnehmen der Partikel auf der gesamten Fläche wird nun durch ein Abscannen mit dem zeilenförmigen Magnetsystem erreicht. Durch die zeilenförmige Wirkung werden die Partikel in der Transportphase jedoch nicht mehr fixiert. Um dieses Problem zu lösen, wird eine Funktionstrennung durchgeführt. Das Fixiersystem wird vom Transfersystem getrennt. Es wird eine Fixiermagnetmatrix vorgesehen, die mit der Transportplatte verbunden ist, bzw. integriert wird. Dieses Fixiermagnetsystem kann zusätzlich auch in die Reaktionskammerplatten integriert werden. Dadurch sind die Partikel auch bei einer direkten

Manipulation, z.B. einem Schwenken oder Drehen der Platten sicher fixiert. Den grundsätzlichen Aufbau und den Ablauf des Paralleltransfers zeigt Abbildung 35.

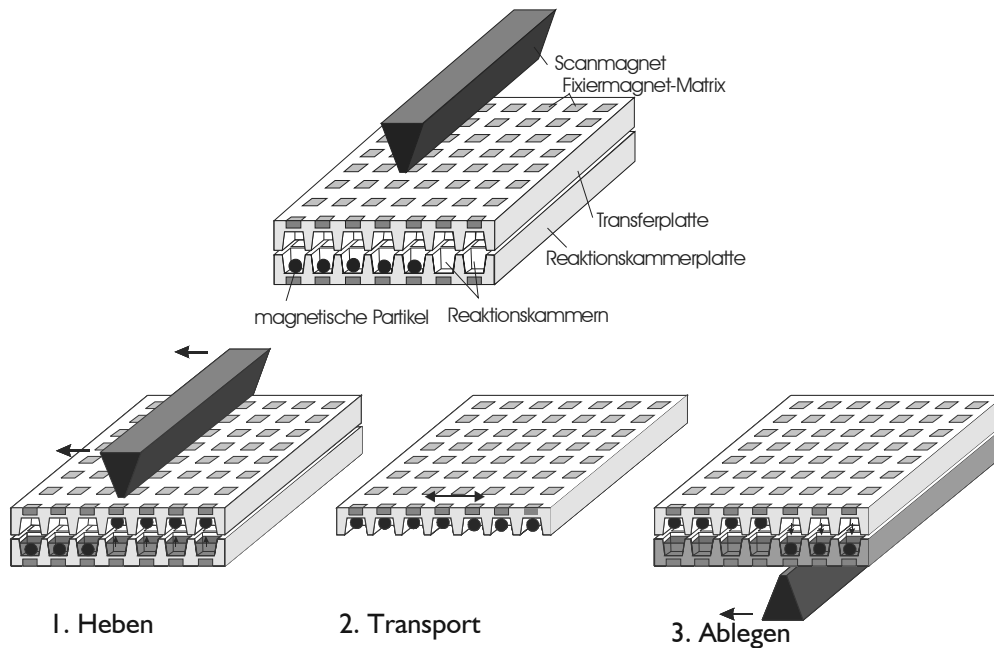


Abbildung 35 Grundaufbau des Scan-Magnetsystems mit Reaktionskammerplatte und Transferplatte und Ablauf des Paralleltransfers

3.2.4.2 Modellierung

Für die Grobdimensionierung des Magnetsystems wird auf der Grundlage der Modellbildungen in Abschnitt 2.3 ein komplexes analytisches Modell mit dem Programmsystem MathCAD® (Fa. MathSoft) erstellt. Die wesentlichen geometrischen Parameter zeigt Abbildung 36.

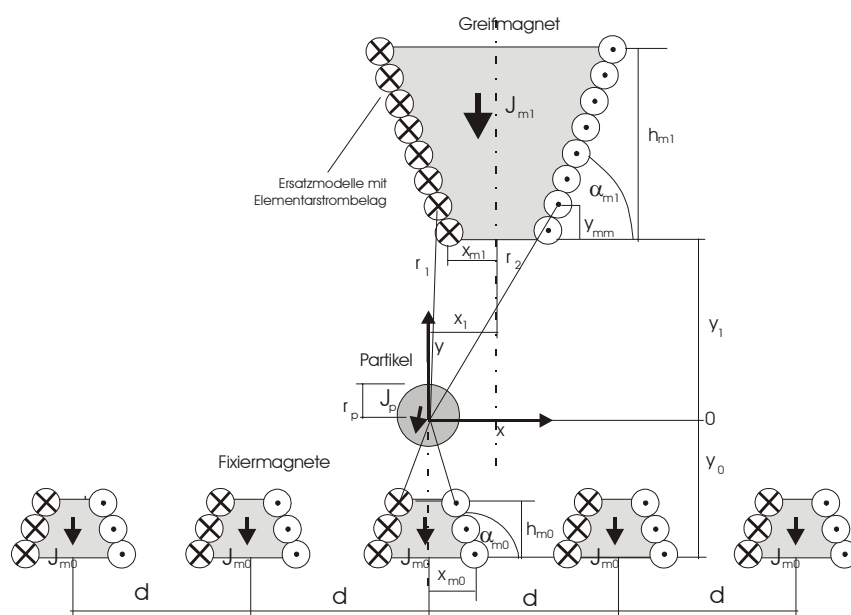


Abbildung 36 Modell für die Grobdimensionierung mit Geometrieparametern der magnetischen Grundelemente (Scan- oder Greifmagnet, Fixiermagneten und magnetisches Partikel)

3.2.4.3 Dimensionierung der Scan-Magnete

Ziel des ersten Dimensionierungsschritts ist eine optimale Kontur des Scan-Magneten. Das MathCAD[®]-Modell wird so definiert, dass der Einfluss der grundlegenden Parameter Polbreite, Polwinkel und Magnethöhe untersucht werden kann.

Es zeigt sich dabei, dass ein keilförmiger Querschnitt des Scan-Magneten vorteilhaft ist. Dadurch wird eine Fokussierung des Feldes erreicht, die im Arbeitsbereich zu einer deutlichen Steigerung der Kraftwirkung gegenüber rechteckigen Querschnitten führt. Die Polbreite und der Polwinkel α_{m1} sind die für das magnetische Verhalten wichtigsten Parameter. Die Ergebnisse der Dimensionierung veranschaulicht Abbildung 37. Der Polwinkel α_{m1} wird für unterschiedliche Wirkdistanzen von 2000 bis 4000 μm zwischen 45 und 85 Grad variiert. Ein Optimum liegt für alle Distanzen bei einem Polwinkel von 55-60 Grad. Die optimale Polbreite x_{m1} hängt dagegen von der gewünschten Wirkdistanz y_1 ab (Abbildung 38). Sie steigt proportional mit der Wirkdistanz an.

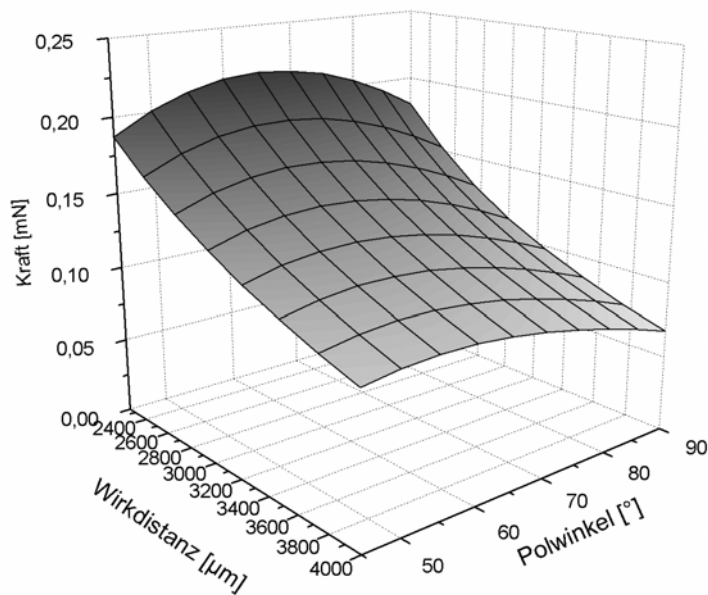


Abbildung 37 Abhängigkeit der Kraftwirkung vom Polwinkel für unterschiedliche Wirkdistanzen

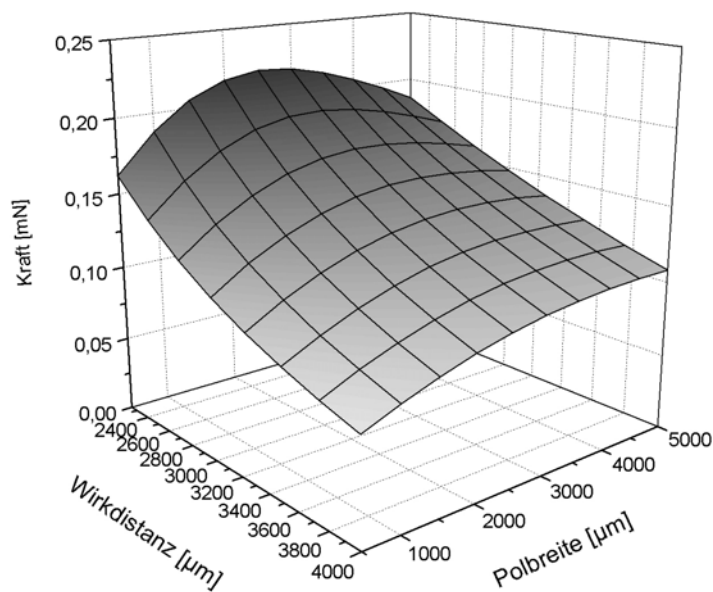


Abbildung 38 Abhängigkeit der Kraftwirkung von der Polbreite für unterschiedliche Wirkdistanzen

Die Magnethöhe h_m hat einen sehr großen Einfluss auf die Kraftwirkung (Abbildung 39). Mit steigender Magnethöhe h_m steigt die Kraftwirkung anfangs stark an. Der Anstieg reduziert sich jedoch mit wachsender Höhe. Übersteigt die Magnethöhe $10^4 \mu\text{m}$ (10 mm), ist unabhängig vom Partikelabstand kein nennenswerter Anstieg der Kraftwirkung mehr zu erreichen. Um einen sinnvollen Bauraum und Materialeinsatz zu erreichen und den Streufluss nicht unnötig ansteigen zu lassen, wird die Magnethöhe daher auf 10 mm festgelegt.

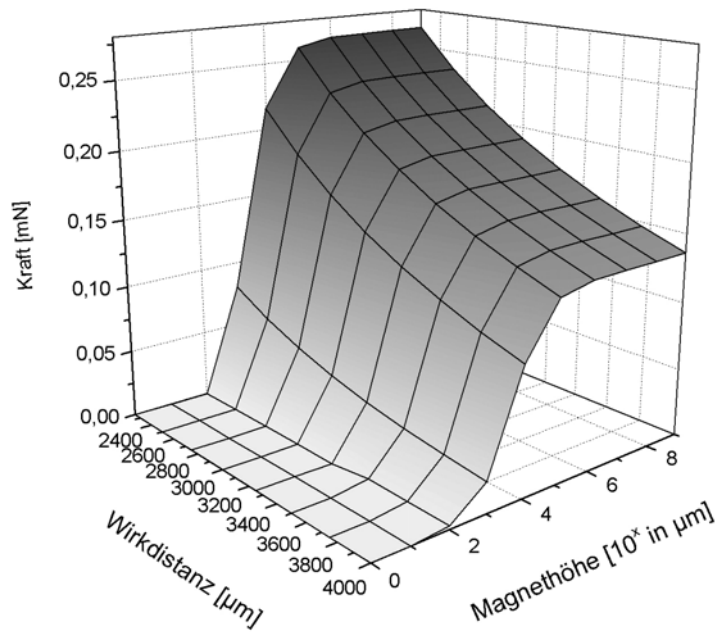


Abbildung 39 Abhängigkeit der Kraftwirkung von der Magnethöhe (logar. Darstellung der Magnethöhe)

Mit dem nun dimensionierten Scan-Magneten lassen sich bei Partikelgrößen von $r_p = 200 \mu\text{m}$ Kräfte $> 2 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ erzeugen, die nicht nur für niedrigviskose Lösungsmittel, sondern auch für hochviskose, wässrige Lösungen einen sicheren Transfer gewährleisten.

Abbildung 40 zeigt die Dimension des Scan-Magneten und die Feldverteilung in der Magnetumgebung. Der ausgeprägte Focusbereich am schmalen Pol ist deutlich zu erkennen. Die Visualisierung erfolgte mit einer magnetosensitiven Folie (Fa. Magnerite), in der Nickelpartikel beweglich in einer Gelphase eingebettet sind [Mag02]. Der Hell-Dunkel-Kontrast korreliert mit dem Feldgradienten.

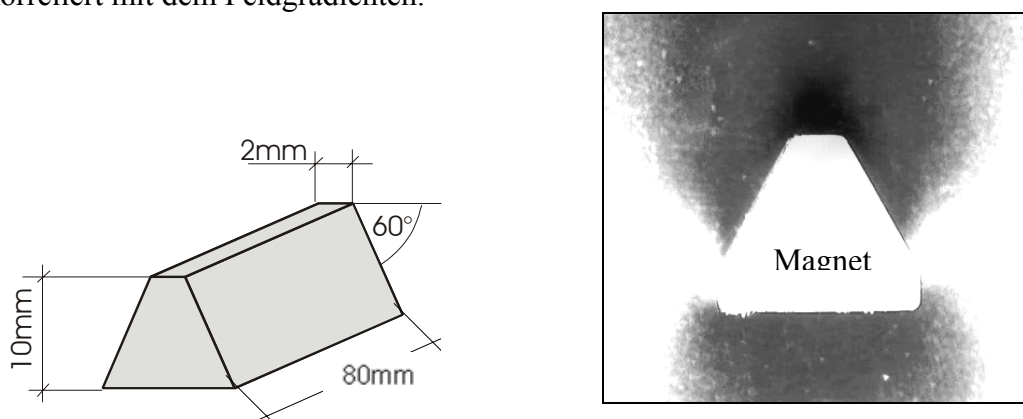


Abbildung 40 Gestalt des Scan-Magneten (links) und Feldverteilung, visualisiert mit magnetosensitiver Folie (rechts)

Die oben dargestellten Ergebnisse (Abbildung 37 bis Abbildung 39) beziehen sich jeweils auf hartmagnetische Partikel. In Abbildung 41 sind die Kraftwirkungen auf verschiedene weich- und hartmagnetische Partikel im Vergleich dargestellt. Der Verlauf der Kennlinien der weichmagnetischen Partikel korreliert mit den Permeabilitäten der Partikeltypen (siehe Abschnitt 4.1.3.3). Der geringere Abfall der Kraft mit wachsendem Abstand (Wirkdistanz) bei den hartmagnetischen Testpartikeln aus Bariumhexaferrit resultiert aus der konstanten Polarisation J_p , während bei den weichmagnetischen Partikeln die Polarisation feldstärkeabhängig ist und daher mit zunehmendem Abstand stark sinkt.

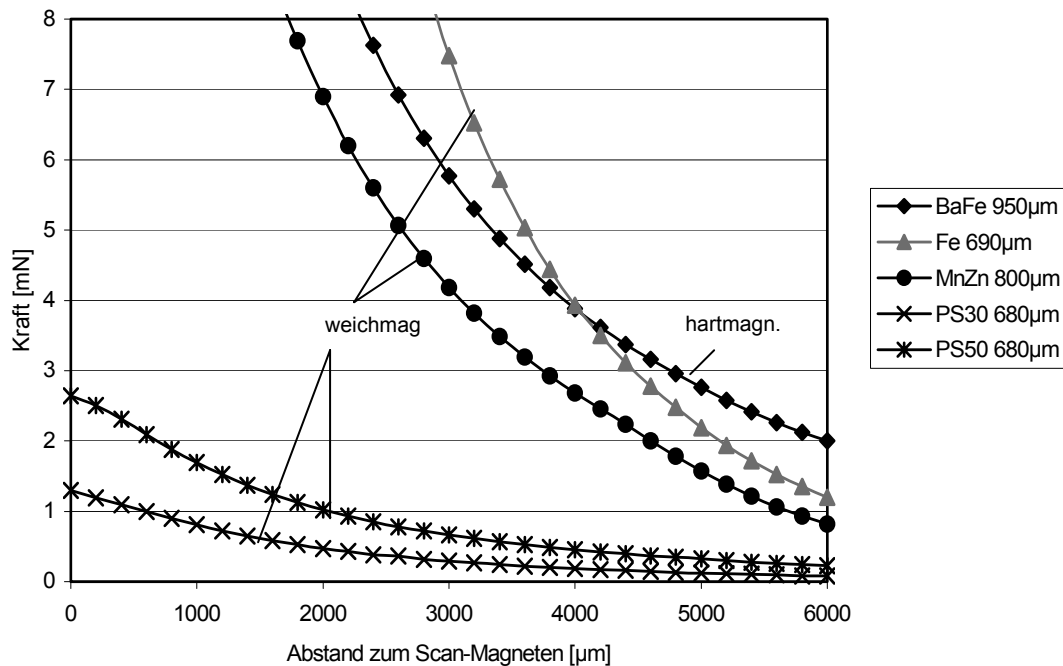


Abbildung 41 Vergleich der Kraftwirkungen auf hart- und weichmagnetische Partikel in Abhängigkeit vom Abstand zum Scan-Magneten (Wirkdistanz y_1)

3.2.4.4 Dimensionierung der Fixiermagnete

Zielstellung beim zweiten Dimensionierungsschritt ist eine maximale fixierende Kraft auf die Funktionspartikel am Kammerboden und eine abgestimmte Wechselwirkung mit den Scan-Magneten, so dass ein sicherer Wechsel zwischen Fixieren und Transferieren durch die Bewegung des Scan-Magneten erfolgen kann.

Entscheidend für die fixierende Kraftwirkung ist die Wechselwirkung zwischen benachbarten Fixiermagneten. Werden die Magnete zu groß, kommt es durch die Feldüberlagerung zwischen den benachbarten Magneten zu einer Reduzierung der Kraftwirkung. Für die Dimensionierung des Fixiermagnetmoduls werden daher im MathCAD[®]-Modell mehrere benachbarte Fixiermagnete berücksichtigt.

In die hier dargestellten Ergebnisse sind bereits technologische Randbedingungen (Grundgeometrie der Kavitäten, die die Magnete aufnehmen) eingeflossen, die in Abschnitt 4.2.3 näher betrachtet werden. Zur Beurteilung der fixierenden Wirkung wird in Abbildung 42 neben der Polbreite der Fixiermagnete auch die laterale Position des Funktionspartikels ($r_p = 200 \mu\text{m}$) am Kammerboden variiert. Die fixierende Kraft in der Kammermitte steigt

anfänglich mit zunehmendem Querschnitt an, mit zunehmender Überlagerung der Felder der benachbarten Fixiermagnete reduziert sich die Kraft in der Kammermitte jedoch wieder und es treten Kraftmaxima am Kammerrand auf. Für das in Abbildung 42 vorausgesetzte Raster von $1125\ \mu\text{m}$ liegt die optimale Polbreite bei $500\ \mu\text{m}$. Für ein Raster von $2250\ \mu\text{m}$ liegt das Optimum bei $800\ \mu\text{m}$.

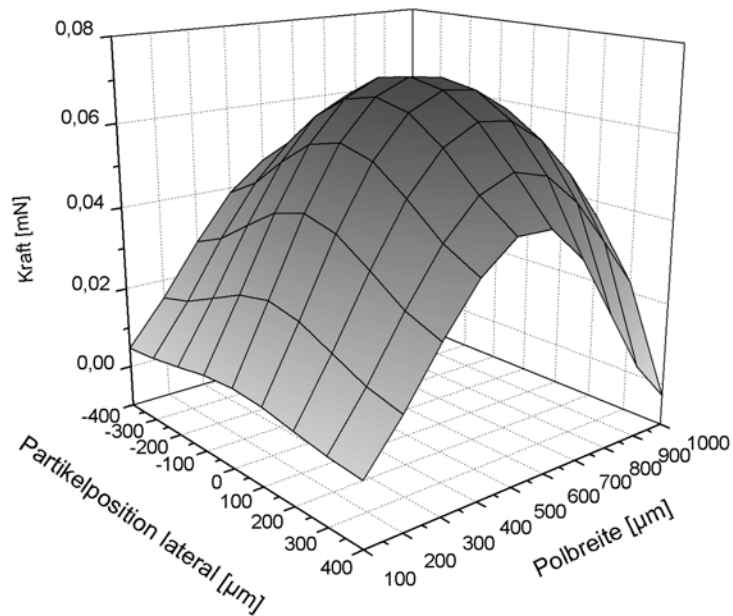


Abbildung 42 Kraftwirkung auf ein Funktionspartikel in Abhängigkeit vom max. Querschnitt der Fixiermagnete und dem lateralen Abstand der Kugel von der Kammermitte (Raster $1125\ \mu\text{m}$)

Werden die Kraftkomponenten in vertikaler und horizontaler Richtung (Abbildung 43) über mehr als eine Matrixperiode betrachtet, so sind die Kraftmaxima in vertikaler Richtung und die fixierenden (rücktreibenden) horizontalen Kraftanteile zu erkennen. Der Abstand der Funktionspartikel von den Fixiermagneten wird von $50\ \mu\text{m}$ bis $250\ \mu\text{m}$ variiert.

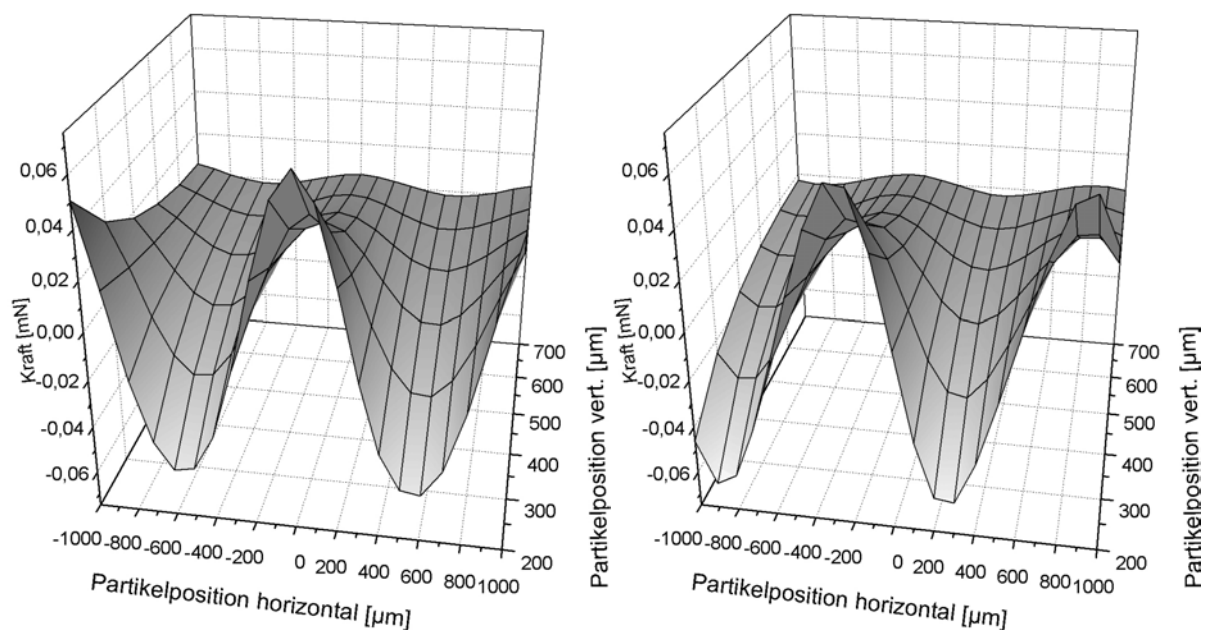


Abbildung 43 Kraftwirkung in vertikaler (links) und horizontaler Richtung (rechts) für verschiedene Abstände der Funktionspartikel von der Polebene

Die Berechnung der korrespondierenden Kraftkoeffizientenverteilung erfolgt mit dem FEM-System Maxwell[®]. Abbildung 44 veranschaulicht die Verteilung der vertikalen Komponente des Kraftkoeffizienten und Abbildung 45 die Verteilung der horizontalen Komponente. Auch in dieser Darstellung ist die fixierende Wirkung im Nahbereich deutlich erkennbar. Die konische Magnetkontur berücksichtigt die technologischen Restriktionen. Der breite Pol erweist sich aber auch aus funktioneller Sicht für die Fixierung als vorteilhaft, da er die Fixierkraft in einem größeren Volumen erzeugt.

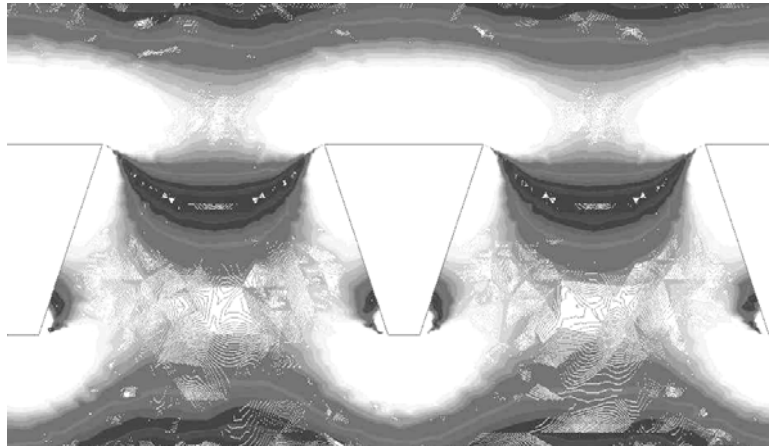


Abbildung 44 Verteilung der vertikalen Komponente des Kraftkoeffizienten in der Umgebung der Fixiermagnetmatrix mit dem Raster 1125 μm (FEM-Berechnung)

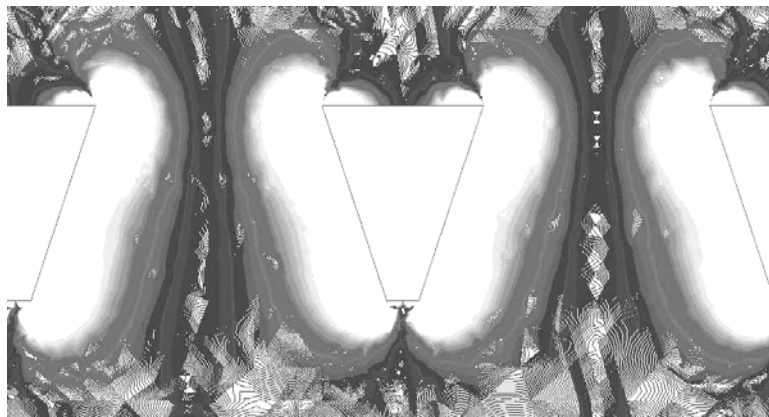


Abbildung 45 Verteilung der horizontalen Komponente des Kraftkoeffizienten in der Umgebung der Fixiermagnetmatrix mit dem Raster 1125 μm (FEM-Berechnung)

Zur experimentellen Verifizierung der Ergebnisse wird ein Funktionspartikel an einen hochauflösenden faseroptischen Kraftsensor (Fa. Tetra) mit einem Messbereich von 10 mN angekoppelt und mit dem Mehrkoordinatenantrieb in unterschiedlichen Abständen (100-700 μm) über die Oberfläche der Fixiermagnetplatte gefahren. Die Messergebnisse sind in Abbildung 46 gezeigt. Der für die Messungen verwendete Versuchsplatz wird in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

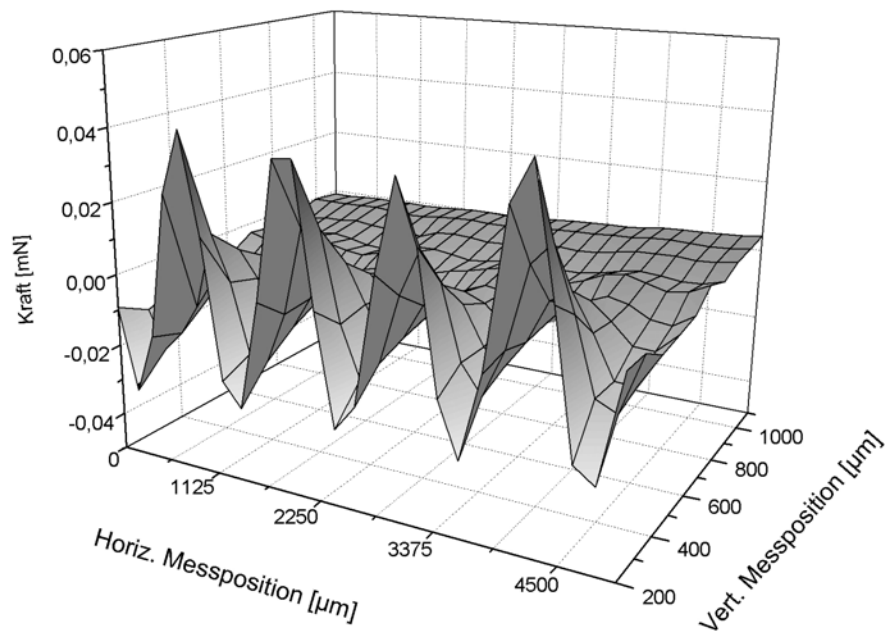


Abbildung 46 Kraftwirkung auf Funktionspartikel an Fixiermagnetplatte

Die Dimensionierung der Fixiermagnetmatrix und der Kammergeometrie (Bodendicke und Kammerdurchmesser) wird derart auf die Kraftwirkung des Scan-Magneten abgestimmt, dass ein Partikel bei Annäherung des Scan-Magneten sicher transferiert werden kann. Abbildung 47 zeigt die Kraftwirkung auf eine kugelförmiges Partikel mit dem Durchmesser $d_p = 400 \mu\text{m}$ bei der Scan-Bewegung.

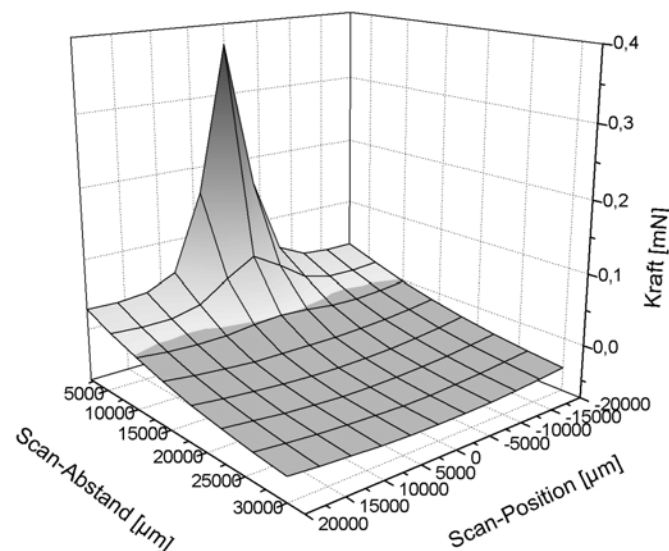


Abbildung 47 Kraftwirkung auf eine Kugel bei der Scan-Bewegung mit unterschiedlichem Magnetabstand (Kräfte < 0 bedeuten eine Fixierung)

Die Berechnungen werden für unterschiedliche Abstände des Scan-Magneten von einem am Kammernboden fixierten Funktionspartikel durchgeführt. Erkennbar ist der Wechsel der Kraftwirkungsrichtung mit Annäherung des Scan-Magneten (siehe Abschnitt 3.2.2).

3.3 Magnetische Partikel⁹

In diesem Abschnitt werden grundlegende funktionelle Anforderungen an die magnetischen Partikel dargestellt. Die technologischen Aspekte werden im folgende Kapitel diskutiert.

Wie die Betrachtungen im Kapitel 2 zeigten, sind sowohl weichmagnetische als auch hartmagnetische Werkstoffe als Kernmaterial geeignet. Bei sehr geringen Wirkdistanzen sind die Kräfte bei beiden Materialien vergleichbar. Die weichmagnetischen Materialien sind aus pragmatischen Gründen vorzuziehen, da bei ihnen durch das Verschwinden der Magnetisierung bei Abwesenheit eines äußeren Wirkungsfeldes auch die Wechselwirkungen zwischen der Partikeln verschwinden. Dadurch sind periphere Prozesse wie das Sortieren oder Vereinzeln der Partikel einfacher zu realisieren. Für größere Wirkdistanzen sind dagegen die hartmagnetischen Materialien vorzuziehen, da die Kraftwirkung durch die konstante Magnetisierung mit zunehmender Distanz in geringerem Maße sinkt als bei weichmagnetischen Partikeln. Ein Vergleich der Kraftwirkungen beider Partikeltypen ist in Abschnitt 3.5 dargestellt.

3.3.1 Magnetische Materialien

Die elementare Ursache des Magnetismus ist in der Bewegung der Elektronen in den Atomen (Bahn- und Eigendrehbewegung) zu sehen [Bol90], die jeweils ein magnetisches Elementarmoment bewirkt. Das unterschiedliche magnetische Verhalten von Materialien resultiert aus der spezifischen Wechselwirkung seiner Elementarmomente. Eine starke Kopplung und eine unvollständige Kompensation sind Voraussetzung für ein makroskopisch spürbare Magnetisierung. Die Materialstruktur und die damit verbundene Art der Kopplung bestimmt, wie stabil die Magnetisierung ist, d.h. ob das Material ein weich- oder hartmagnetisches Verhalten zeigt. Nach der chemischen Struktur lassen sich zwei Hauptgruppen magnetischer Materialien unterscheiden:

- ferromagnetische Werkstoffe und
- ferritische Werkstoffe.

Die wichtigsten ferromagnetischen Werkstoffe sind Fe, Co, Ni und ihre Legierungen. Ferromagnetika sind durch eine spontane parallele Ausrichtung der magnetischen Momente gekennzeichnet [Mic95]. Eine besondere Stellung nehmen die Legierungen mit Seltenerdmetallen ein (z.B. NdFeB und SmCo), da sie starke Wechselwirkungen und damit stabile Magnetisierungszustände aufweisen. Sie bilden die Hartmagnete mit der höchsten Energiedichte.

Die Gruppe der Ferrite umfasst Mischoxide aus Fe_2O_3 und weiteren Metalloxiden ($\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) aus der Gruppe der Übergangsmetalle (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Co...) [Phi76]. Ferrite weisen auf Grund ihrer spezifischen Kristallstruktur antiparallele Dipolmomente auf, die sich jedoch nicht vollständig kompensieren, so dass makroskopisch eine resultierende Magnetisierung beobachtet werden kann. Gegenüber den metallischen Werkstoffen zeichnen sich Ferrite insbesondere durch eine höhere chemische Stabilität aus. Ferrite können sowohl weich- als auch hartmagnetisches Verhalten zeigen. Eine funktionelle Grundeinteilung der Magnetwerkstoffe erfolgt an Hand der Koerzitivfeldstärke und der Sättigungsinduktion. Eine Übersicht über die Parameterbereiche wichtiger Magnetwerkstoffe zeigt Abbildung 48. Eine

⁹ In dieser Arbeit werden nur die magnetischen Kerne der Partikel betrachtet. Die Präparation durch geeignete Schutzschichten und funktionale Schichten, die der Ankopplung der Reagenzien dienen, ist Gegenstand anderer Arbeiten.

genaue Beurteilung des Verhaltens kann nur durch die Magnetisierungskennlinie, d.h. die Abhängigkeit der Magnetisierung J bzw. Flussdichte B im Werkstoff von der äußeren Feldstärke H erfolgen. Materialien mit geringen magnetischen Wechselwirkungen (para- und diamagnetische Materialien) werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet, da sie keine technisch nutzbaren Kraftwirkungen ermöglichen.

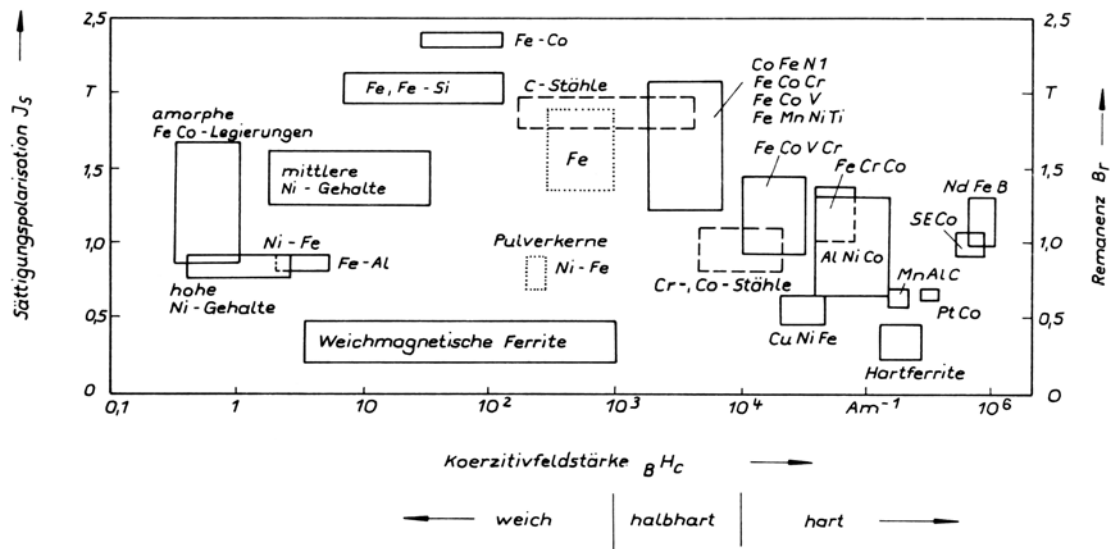


Abbildung 48 Einteilung der magnetischen Materialien (Typische Bereiche der Koerzitivfeldstärke und der Sättigungspolarisation) [Mic95]

3.3.2 Anforderungen an weichmagnetische Partikel

Für die Auswahl geeigneter Materialien sind zwei Kriterien entscheidend:

- Permeabilität
- Remanenzinduktion.

Darüber hinaus sind weitere Faktoren, wie Verfügbarkeit und Verarbeitungsmöglichkeiten zu berücksichtigen, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird. Für die magnetische Kraftwirkung ist die Magnetisierbarkeit oder Permeabilität das primäre Kriterium. Die Betrachtungen in Abschnitt 2.3.1.2 zeigen, dass die Kraftwirkung jedoch nicht proportional zur Permeabilität ansteigt. Wenn man (63) auswertet, ergibt sich die in Abbildung 49 gezeigte Abhängigkeit der Kraftwirkung von der Partikelpermeabilität μ_{r1} mit $\mu_1 = \mu_{r1} \mu_0$, wobei für die Umgebung $\mu_2 = \mu_0$ angenommen wurde.

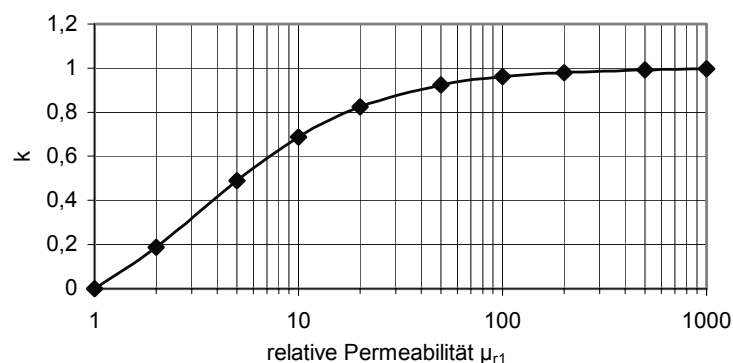


Abbildung 49 Abhängigkeit der normierten Magnetkraft k von der relativen Permeabilität μ_{r1}

Diese Abhängigkeit der Kraft von der Permeabilität lässt für die Materialauswahl die Schlussfolgerung zu, dass technisch sinnvolle weichmagnetische Materialien eine relative Permeabilität zwischen 10^1 und 10^2 aufweisen sollten. Höhere relative Permeabilitäten des Partikelmaterials führen zu keiner nennenswerten Steigerung der Kraftwirkung. Dieses Verhalten ergibt sich aus dem Verhältnis der im Partikel und in seiner unmittelbaren Umgebung gespeicherten magnetischen Feldenergie. Mit wachsender Permeabilität des Partikels gegenüber dem umgebenden Medium sinkt der im Partikel gespeicherte Energieanteil gegenüber der Feldenergie in der Umgebung, bis schließlich nahezu die gesamte Energie in der Umgebung gespeichert ist. Und dieses Energieverhältnis bestimmt die nutzbare mechanische Energie bei einer Bewegung des Partikels und damit letztlich die Größe der Kraft.

Die remanente Flussdichte, die sich auf Grund der auch ohne äußeres Feld nicht ganz verschwindenden Magnetisierung ergibt, ist vor allem bei peripheren Prozessen wie dem Sortieren und Zuführen der Partikel von Bedeutung, da sie die Wechselwirkung zwischen benachbarten Partikeln bei Abwesenheit eines Wirkungsfeldes bestimmt. Als Grenzbedingung wird angesetzt, dass die Kraftwirkung zweier sich berührender Partikel kleiner als ihre Gewichtskraft sein soll.

Für die Abschätzung der Kraftwirkung zwischen zwei gleichgroßen, sich berührenden weichmagnetischen Partikeln mit remanenter Polarisation wird angenommen, dass sie sich immer entsprechend ihrer Magnetisierungsachsen zueinander ausrichten. Da somit nur die radiale Komponente auf der Magnetisierungsachse berücksichtigt werden muss, folgt für die von einem Partikel im Zentrum des anderen Partikels verursachte Feldstärke nach Gleichung (90)

$$H_r(r_w) = \frac{1}{\mu_0} \frac{2 \cdot r_p^3}{3 \cdot r_w^3} J_p \quad (94)$$

und damit bei sich berührenden Partikeln mit dem Abstand r_w der Mittelpunkte von $2r_p$

$$H_r(2r_p) = \frac{1}{12\mu_0} J_p, \quad (95)$$

bzw. für den Gradienten in radialer Richtung

$$\frac{dH_r(r_w)}{dr} = -\frac{2 \cdot r_p^3}{\mu_0 r_w^4} J_p \quad (96)$$

und

$$\frac{dH_r(2r_p)}{dr} = -\frac{1}{8\mu_0 r_p} J_p. \quad (97)$$

Auf Grund der remanenten Polarisation des zweiten Partikels und der leichten Magnetisierbarkeit (hohe Permeabilität) ergeben sich zwei Kraftanteile. Für den durch die remanente Polarisation J_p verursachten Kraftanteil kann man das Modell einer hartmagnetischen Kugel verwenden (Gleichung (49))

$$F_1 = -\frac{\pi}{6\mu_0} r_p^2 J_p^2. \quad (98)$$

Der zweite Kraftanteil durch die hohe Permeabilität der Partikel kann als Grenzflächenkraft näherungsweise nach Gleichung (70) bestimmt werden

$$F_2 = -0,035 \frac{\pi r_p^2}{\mu_0} J_p^2. \quad (99)$$

Die Gesamtkraft F aus der Überlagerung beider Kraftanteile ist mit

$$F = F_1 + F_2 \quad (100)$$

somit

$$F = -0,2 \frac{\pi}{\mu_0} r_p^2 J_p^2. \quad (101)$$

Unter Berücksichtigung der Gewichtskraft kann nun der Grenzwert für die zulässige remanente Polarisation J_p abgeschätzt werden.

$$J_p = 2,6 \sqrt{\rho \cdot g \cdot \mu_0 \cdot r_p} \quad (102)$$

Der Grenzwert der remanenten Polarisation J_p für ein Partikel aus Ferrit mit einem typischen Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ liegt beispielsweise bei 7 mT .

3.3.3 Anforderungen an hartmagnetische Partikel

Die Kraftwirkung auf hartmagnetische Partikel ist proportional zu deren Magnetisierung bzw. Polarisation (49). Diese Polarisation sollte möglichst auch bei Einwirkung eines entmagnetisierenden Wirkfeldes erhalten bleiben. Ideal ist eine Polarisationskennlinie, die im Bereich der Wirkfeldstärke konstant bleibt (Abbildung 50), da dann gegensinnig orientierte Felder im konstanten Kennlinienbereich nicht zu einer Entmagnetisierung führen.

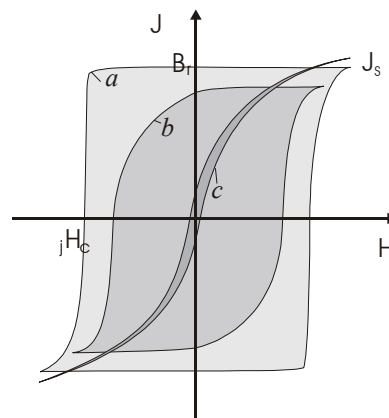


Abbildung 50 Typische Magnetisierungskennlinien magnetischer Materialien (a – hartmagnetisches, b – halbhartes, c – weichmagnetisches Material)

Überschreitet die Wirkfeldstärke den konstanten Bereich, kann es zu einer Entmagnetisierung oder gar zu einer Ummagnetisierung kommen. Für die Partikel ist dies solange nicht kritisch, wie das Feld quasistatisch einwirkt und die Partikel sich frei drehen können. Durch die Drehung kann es nicht zu einer entmagnetisierenden Wirkung kommen, da die Partikel sich immer in Richtung des wirksamen äußeren Feldes ausrichten. Besonders hohe Stabilität im entmagnetisierenden Feld, d.h. eine besonders große Koerzitivfeldstärke wird von

Einbereichspulvern erreicht, die keine Bloch-Wände ausbilden, sondern nur eine Domäne, bei der die Ummagnetisierungsprozesse vorwiegend als Drehprozesse ablaufen. Für typische hartmagnetische Pulverwerkstoffe wie Bariumferrit liegt die kritische Größe der Pulverteilchen bei $0,5 - 1,3 \mu\text{m}$ [Ric68].

3.3.4 Grenzabschätzung zur Partikelgröße

Bei der Manipulation der Partikel tritt die kritische Phase beim Durchstoßen der Grenzfläche zwischen Reaktionslösung und Luft auf. Die zu überwindende Kraft erreicht ein Maximum, das von der Oberflächenkraft dominiert wird (siehe Abschnitt 2.1). Durch Verknüpfung der Modelle aus den Abschnitten 2.1 und 3.2.4.2 lassen sich die kritischen Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Distanz zum Magnetsystem ermitteln. In Abbildung 51 sind die minimalen Partikelgrößen, die für einen Phasentransfer aus Wasser in Luft erforderlich sind, in Abhängigkeit von der Wirkdistanz dargestellt. Wenn die minimale Wirkdistanz festgelegt ist, beispielsweise durch die Tiefe der Reaktionskammern und die Dicke der Transferplatten, ergibt sich für hart- und weichmagnetische Partikel jeweils ein unterschiedlicher minimaler Durchmesser (Kennlinien A und C bzw. B und D). Für die Grenzabschätzung wird ein keilförmiger Scan-Magnet mit unendlicher Höhe angenommen. Bei den Kennlinien A und C wird die Polbreite an die jeweilige Wirkdistanz angepasst, während bei den Kennlinien B und D eine feste Polbreite von 2 mm angenommen wird. Die beiden Vergleichskennlinien gelten für die realisierten Scan-Magnete mit einer Höhe von 10 mm.

Beim hartmagnetischen Material wird eine konstante Polarisation von 0,3 T und für das weichmagnetische Material ein lineares Verhalten vorausgesetzt, d.h. dass keine Sättigung der Magnetisierung eintritt. Dadurch ergibt sich bei idealen Annahmen für das Magnetsystem eine sehr hohe Polarisation des weichmagnetischen Materials, was zu höheren Kräften als bei hartmagnetischen Partikeln führt. Bei einem realen Magnetsystem (Vergleichskennlinien) sinkt die Feldstärke mit zunehmender Distanz schnell ab und damit auch die Polarisation, so dass bei einer Distanz über 8 mm die erforderlichen Durchmesser von hartmagnetischen Partikeln unter die von weichmagnetischen Partikeln sinken. Bei diesen Betrachtungen sind die Wechselwirkungen mehrerer Magnetsysteme nicht berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.2.2).

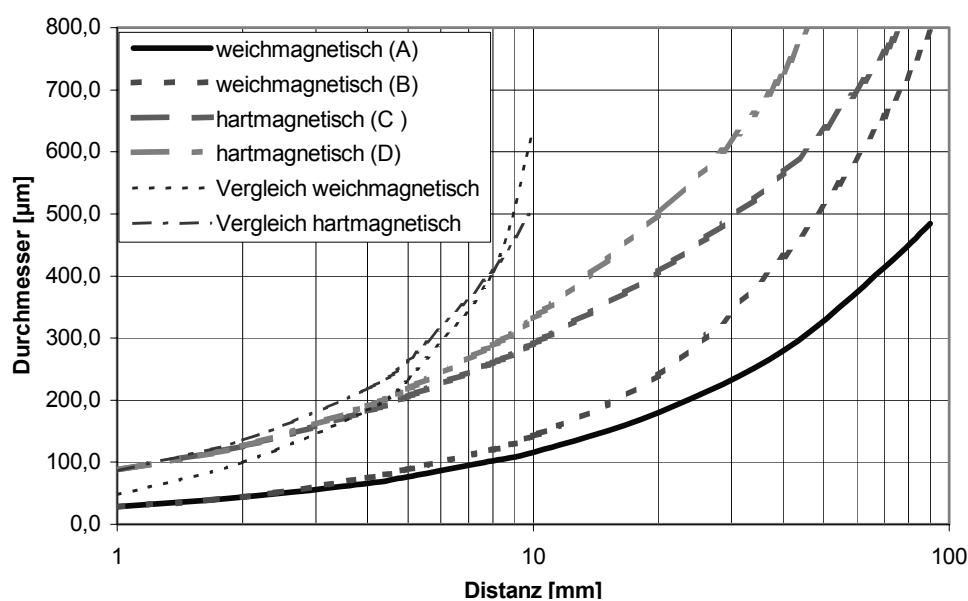


Abbildung 51 Mindestdurchmesser beim Phasentransfer mit unterschiedlichen Wirkdistanzen

3.3.5 Messung der magnetischen Eigenschaften der Partikel

Die magnetischen Eigenschaften von Körpern sind nicht direkt messbar. Eine Bestimmung erfolgt entweder über physikalische Effekte, die mit magnetischen Effekten gekoppelt sind, oder indirekt über das externe Magnetfeld. Man kann die wesentlichen Messverfahren in drei Hauptgruppen einteilen [Mic95]:

- Induktive Messungen
- Kraftmessungen
- Indirekte Messungen.

Für die Messung an kleinen Partikeln werden aus dem großen Spektrum der bekannten Verfahren vor allem ein spezielles induktives Prinzip – die Vibrationsmagnetometrie und hochauflösende Kraftmessverfahren genutzt.

3.3.5.1 Vibrationsmagnetometer

Beim Vibrationsmagnetometer wird die Probe in ein starkes Gleichfeld gebracht und in Schwingung versetzt. Das von den magnetischen Eigenschaften der Probe abhängige Entmagnetisierungsfeld induziert durch die Schwingung in einer Messspulenordnung eine Spannung, die dem magnetischen Moment der Probe proportional ist [Ble93]. Die induzierte Spannung wird vom Gleichfeld nicht beeinflusst. Durch Variation des Gleichfeldes können vollständige Magnetisierungskennlinien aufgenommen werden. Abbildung 52 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Vibrationsmagnetometers.

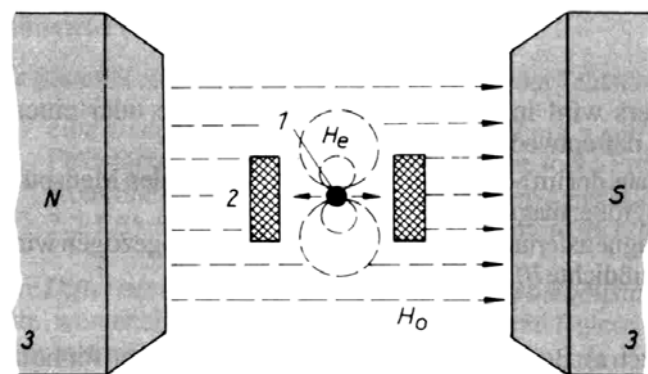


Abbildung 52 Prinzip eines Vibrationsmagnetometers (1- Probe, 2- Messspulen, 3- Pole des Erregermagneten) nach [Mic95]

Durch die hohe Empfindlichkeit ist dieses Verfahren geeignet, auch die Magnetisierungskennlinien von sehr kleinen Partikeln zu ermitteln. Die Empfindlichkeit des für diese Untersuchungen genutzten Gerätes (VSM 7312, Fa. LakeShore, Ohio) liegt bei $5 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$. Dies magnetische Moment entspricht dem Moment eines sphärischen Partikels aus NdFeB mit einem Radius von ca. $10 \mu\text{m}$. Mit Kenntnis des Entmagnetisierungsfaktors von $1/3$ für kugelförmige Partikel [Schü70] können die wesentlichen magnetischen Parameter Permeabilität $\mu_r(H)$, Koerzitivfeldstärke H_c und Remanenzflussdichte B_r aus der gemessenen Kennlinie abgeleitet werden. Das Verfahren ist besonders geeignet für eine quantitative Beurteilung von Partikeltypen. Der hohe Aufwand zur Probenpräparation und Messung

erlaubt es jedoch nicht, eine Kontrolle großer Partikelzahlen z.B. zur Qualitätskontrolle der magnetischen Eigenschaften in der Fertigung durchzuführen.

3.3.5.2 Magnetische Kraftmessung

Aus der Gruppe der magnetischen Kraftmessverfahren sind insbesondere die sogenannten magnetischen Wägeverfahren im inhomogenen Feld von Interesse.

Diese Verfahren werden vorwiegend zur Untersuchung dia- und paramagnetischer Proben genutzt. Auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit sind sie aber auch für die Untersuchung von extrem kleinen weichmagnetischen Partikeln geeignet. Das Grundprinzip ist in Abbildung 53 veranschaulicht.

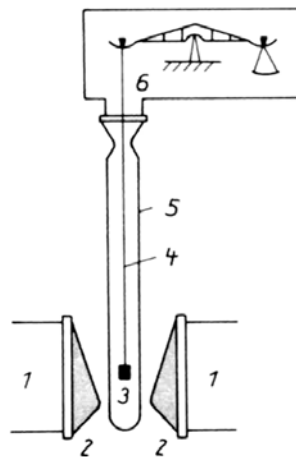


Abbildung 53 Prinzip einer magnetischen Waage (1- Magnet, 2- Polschuhe, 3- Probe, 4- Aufhängung, 5- Schutzhülle, 6- Mikrowaage) [Mic95]

Das Verfahren nutzt die Kraftwirkung auf einen Probekörper mit der unbekannt Permeabilität μ_1 im inhomogenen Feld nach Gleichung (76). Die direkte Anwendung dieser Gleichung wird auch als Faraday-Methode bezeichnet [Ede72]. Es wird eine spezielle Feldkonfiguration genutzt, bei der nur der Gradient des Feldes einer Raumkomponente in Messrichtung ungleich Null ist.

$$\begin{aligned} \frac{dB_x}{dz} = \frac{dB_y}{dz} &= 0, \\ \frac{dB_z}{dz} &\neq 0. \end{aligned} \quad (103)$$

Eine bevorzugte Polgeometrie zeigt Abbildung 54.

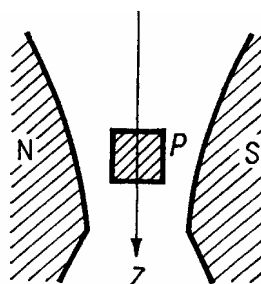


Abbildung 54 Polgeometrie einer magnetischen Waage nach [Ede72]

Bei bekannten Anordnungen wird das Magnetfeld durch Elektromagnete erzeugt. Typische Werte für den Feldkoeffizienten liegen bei $2\text{-}20\text{ T}^2/\text{m}$, wobei hierfür Durchflutungen von mehr als 10^4 A erforderlich sind.

Dieses Verfahren bietet in Kombination mit dem in Abschnitt 3.4 vorgestellten hochauflösenden Kraftmessplatz eine geeignete Möglichkeit zur qualitativen Beurteilung der Partikel. In einem einzigen Messschritt kann über die Kraftwirkung das magnetische Moment des Partikels als Qualitätsparameter ermittelt werden.

Im folgenden werden Gradientenquellen vorgeschlagen, die auf die speziellen Anforderungen der Partikeluntersuchung abgestimmt sind.

3.3.5.2.1 Dimensionierung von Gradientenquellen

Um eine einfach zu handhabende Kraftmessung für die Qualitätskontrolle der Partikel zu erreichen, ist es erforderlich, in einem möglichst großen Messvolumen einen konstanten Kraftkoeffizienten zu erzeugen. Da sowohl hartmagnetische als auch weichmagnetische Partikel untersucht werden sollen, ergeben sich entsprechend der unterschiedlichen Kraftwirkungszusammenhänge (70) und (49) zwei unterschiedliche Bedingungen für die Kraftkoeffizienten der Gradientenquellen

$$C_1 = K_{\text{hart}} = \frac{dB_z}{dz} = \text{const} \quad (104)$$

und

$$C_2 = K_{\text{weich}} = B_z \frac{dB_z}{dz} = \text{const} \quad (105)$$

für die Messung in z-Richtung.

Übliche Hochgradientenquellen sind als Multipolanordnungen aufgebaut [Hat01]. Sie erreichen Gradienten von $10\text{-}100\text{ Tm}^{-1}$. Allerdings sind bei diesen Anordnungen die Gradienten im Messvolumen nicht konstant und damit die Kraftwirkung ortsabhängig. Daher wird hier eine alternative Realisierungsmöglichkeit durch eine zylinderförmige Feldquelle mit einer rotationssymmetrischen Öffnung vorgeschlagen (Abbildung 55). Die Kontur $r_p(z)$ der Öffnung wird so gewählt, dass die Bedingung C_1 bzw. C_2 für die Kraftkoeffizienten in einem großen Volumen erfüllt wird.

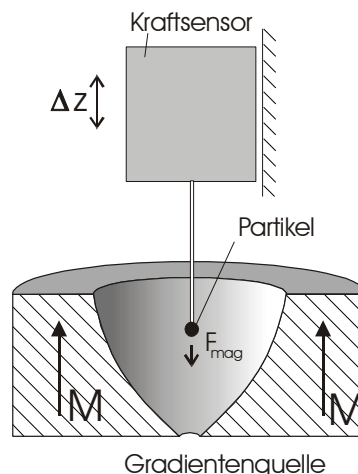


Abbildung 55 Grundanordnung zur magnetischen Kraftmessung mit rotationssymmetrischer Gradientenquelle

Für die Dimensionierung wird von der Bestimmung der Flussdichte nach dem Biot-Savart'schen Gesetz für die Symmetrieachse des Rotationskörpers ausgegangen (87). Es werden Schnittebenen der Hochgradientenquelle betrachtet, die jeweils einen Strom dI führen. Das wirksame Feld wird durch Integration über alle Teilströme dI , die die Gradientenquelle repräsentieren, berechnet.

$$B_z = \frac{\mu_0}{2} \int dI(z) \frac{r_p(z)^2}{a(z)^3} \quad (106)$$

Bei der Auflösung dieses Integrals muss zwischen der Realisierung durch eine Spule und einen hartmagnetischen Körper unterschieden werden. Bei einer Spule ist bei konstantem Windungsbelag der Strombelag entlang der Kontur konstant, während bei einem hartmagnetischen Körper der Ersatzstrombelag entlang der Magnetisierungsrichtung (gleich der Symmetrieachse) konstant ist. Damit ist der für die Dimensionierung zu berücksichtigende Ersatzstrombelag bei hartmagnetischen Körpern unabhängig von der Kontur

$$dI(z) = \text{const.} \quad (107)$$

Die folgenden Betrachtungen konzentrieren sich auf Hartmagnete, da bei einer Realisierung durch eine entsprechend geformte Spule aufgrund der technisch begrenzten Stromdichte wesentlich geringere Flussdichten erreichbar wären (siehe Abschnitt 3.2.1).

Wenn man das Ersatzstrommodell des hartmagnetischen Rotationskörpers für die Dimensionierung aufstellt, muss sowohl ein Strombelag auf der Innenkontur als auch auf der Außenkontur berücksichtigt werden. Mit

$$r_{pi}(z) = r_p(z) \quad \text{und} \quad r_{pa}(z) = r_a \quad (108)$$

ergibt sich

$$B_z = \frac{\mu_0 K}{2} \left(\int_0^h \frac{r_p(z)^2}{\sqrt{z^2 + r_p(z)^2}^3} dz - \int_0^h \frac{r_a^2}{\sqrt{z^2 + r_a^2}^3} dz \right) \quad (109)$$

Als Ansatzfunktion für die Kontur wird

$$r_p(z) = r_0 + k \cdot z + k1 \cdot z^2 \quad (110)$$

mit dem Kleinstadius r_0 und den Konturparametern k und $k1$ gewählt. Als Kriterium für die Optimierung der Ansatzfunktion wird entlang der Messachse der Betrag der Abweichung der Kraftkoeffizienten vom Mittelwert bestimmt und über den angestrebten Messbereich integriert. Abbildung 56 zeigt, dass sich für die beiden Bedingungen C_1 bzw. C_2 jeweils ein optimaler Parameterkorridor ergibt. Zum Vergleich sind auch die optimalen Parameter für Gradientenspulen ermittelt worden (Abbildung 57). Auch hier ergibt sich jeweils ein ausgeprägtes Optimum.

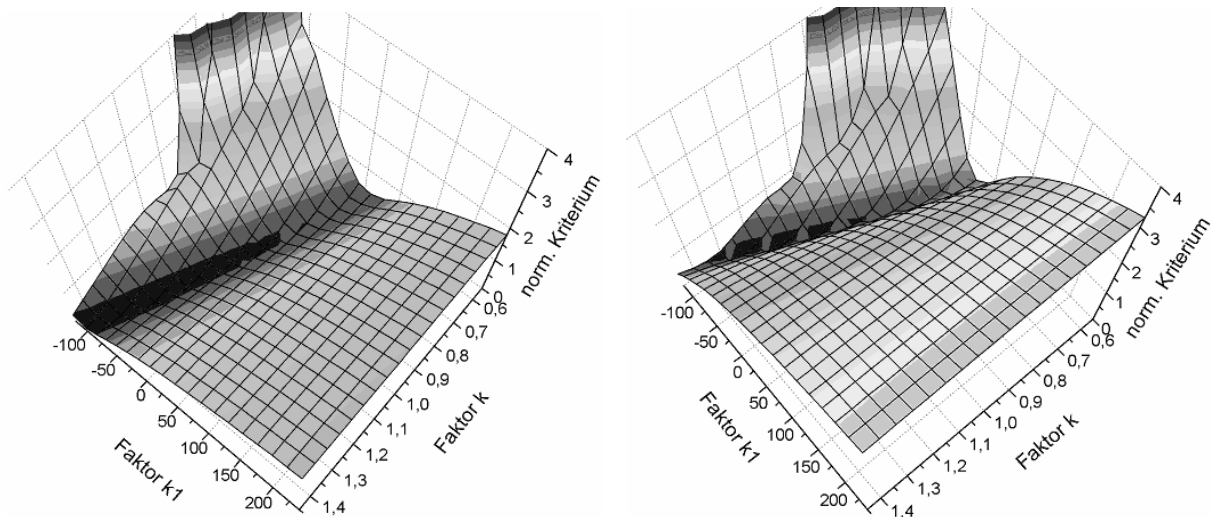


Abbildung 56 Parameteroptimierung für Gradientenmagnete (C_1 links und C_2 rechts)

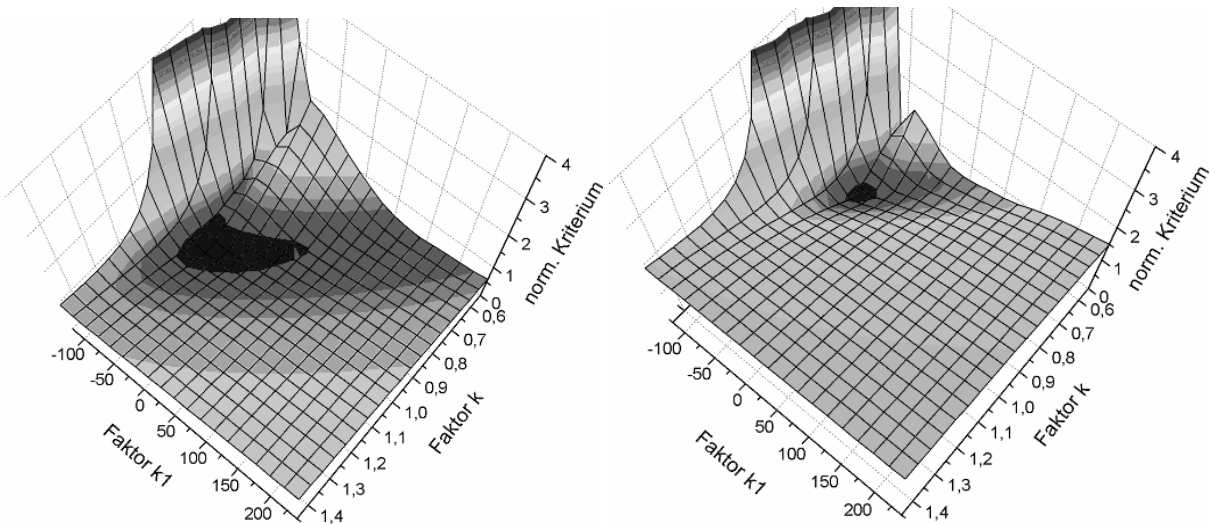


Abbildung 57 Parameteroptimierung für Gradientenspulen (C_1 links und C_2 rechts)

Aus dem Verlauf der Kraftkoeffizienten entsprechend den Bedingungen C_1 bzw. C_2 für unterschiedliche Wertepaare aus dem Parameterkorridor entlang der z-Achse (Abbildung 58), lässt sich mit dem Ziel größter Konstanz der Kraftkoeffizienten bei gleichzeitig großem Messbereich der optimale Parameterbereich ermitteln.

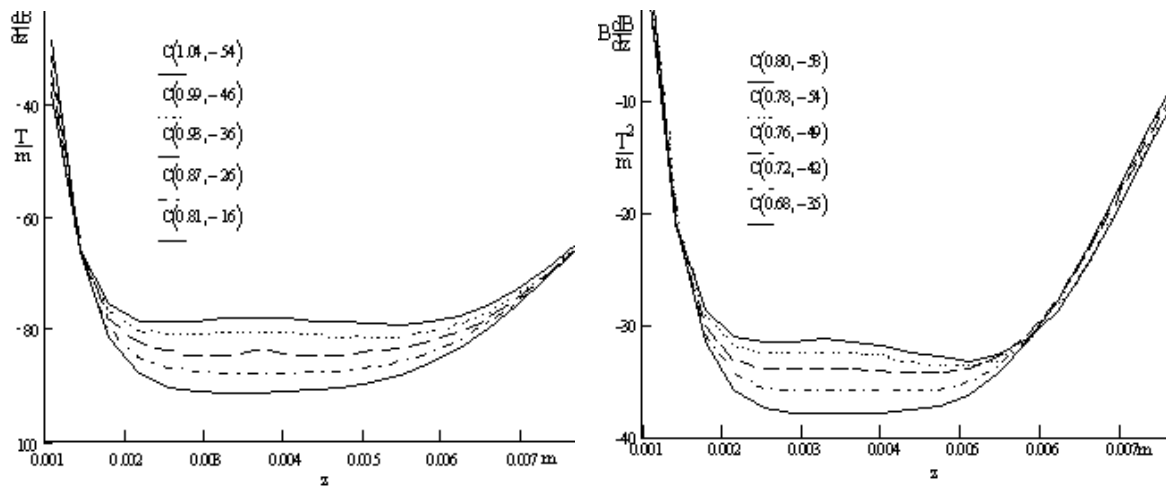


Abbildung 58 Verlauf der Kraftkoeffizienten C_1 (links) und C_2 (rechts) entlang der Symmetrielinie der Gradientenquellen

In Tabelle 3 sind die Optimierungsergebnisse für die unterschiedlichen Varianten von Gradientenquellen zusammengestellt.

Typ	r_0 [mm]	k	k1	r_a [mm]	h [mm]
A) Hartmagnet / hartmagnetische Partikel	1,0	0,93	-36	12,5	7mm
B) Hartmagnet / weichmagnetische Partikel	1,0	0,72	-42	12,5	7mm
C) Spule / hartmagnetische Partikel	1,0	0,95	-60	-	7mm
D) Spule / weichmagnetische Partikel	1,0	0,75	-60	-	7mm
E) Spule / weichmagnetische Partikel	2,0	0,77	-4	-	14mm

Tabelle 3 Optimierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Gradientenquellen und Partikeltypen

Um die Messung unabhängig von der Positionierung der Partikel durchführen zu können, ist es vorteilhaft, wenn die Bedingungen C_1 und C_2 in einem möglichst großen Messvolumen eingehalten werden. Die Einhaltung der Bedingungen wird durch eine numerische Simulation mit der Methode der Finiten Elemente überprüft. Abbildung 59 bis Abbildung 61 zeigen jeweils für eine Halbebene im RZ-Modell Betrag und Richtung der Kraftkoeffizienten. Der Farb- bzw. Grauwert des Hintergrundes entspricht dem Betrag des Gradienten.

In allen drei Abbildungen ist ein großer Bereich um die Symmetrieachse mit konstantem Betrag und konstanter Wirkrichtung des Gradientenfeldes zu erkennen. Das nutzbare Messvolumen hat eine Länge von ca. 4 mm und einen Radius von ca. 2 mm. Die systematischen Messfehler liegen im Messvolumen unter 10%.

Bei der Simulation der räumlichen Verteilung der Kraftkoeffizienten wird zwischen frei drehbaren Partikeln (Abbildung 60) und Partikeln mit fixierter Magnetisierungsrichtung (Abbildung 61) unterschieden. Wenn sich das Partikel frei drehen kann, kommt es im Bereich der Magnetkanten immer zu einer starken anziehenden Wirkung. Im Gegensatz dazu entsteht bei einem Partikel mit fixierter Magnetisierungsrichtung (z-Richtung) an einer Kante eine abstoßende und an der anderen Kante eine anziehende Wirkung. Es ergibt sich jedoch in beiden betrachteten Fällen ein identisches Verhalten im Messvolumen.

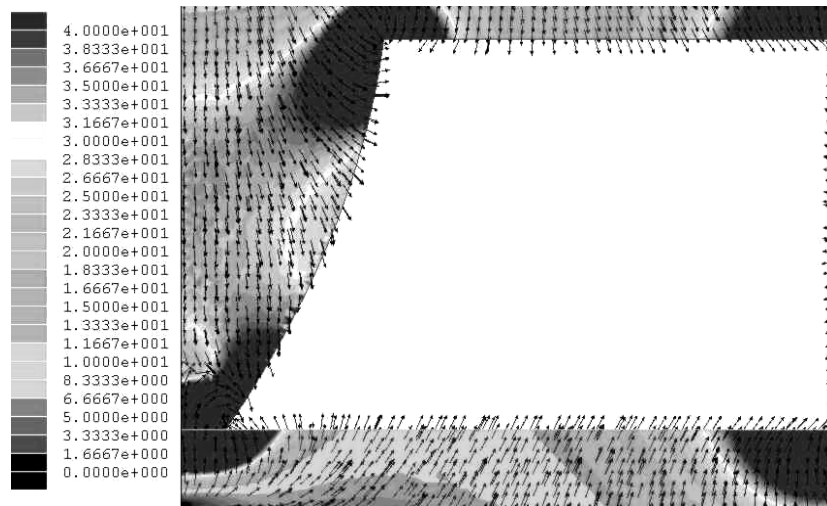


Abbildung 59 Kraftkoeffizient nach Bedingung C_2 für Gradientenmagnet B

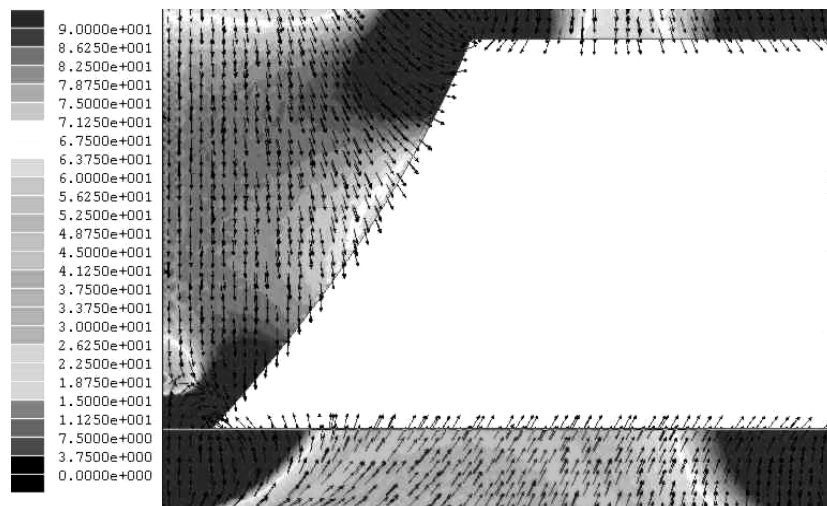


Abbildung 60 Kraftkoeffizient nach Bedingung C_1 für Gradientenmagnet A für nicht fixiertes hartmagnetisches Partikel

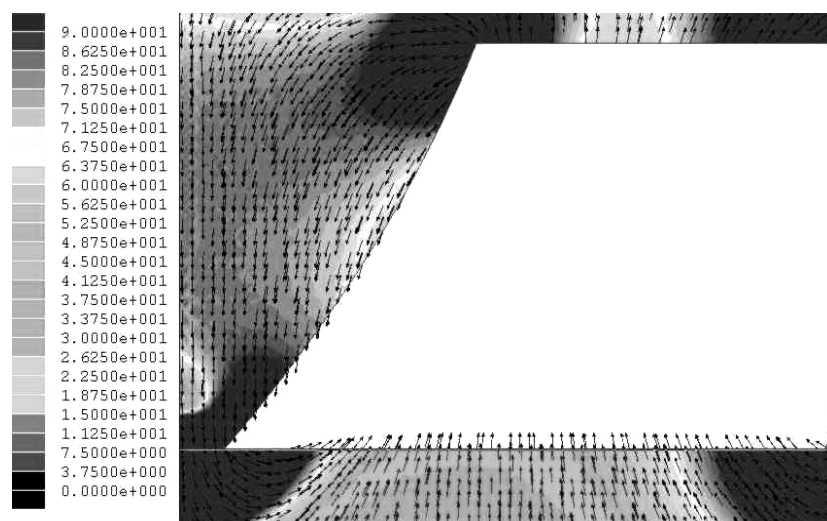


Abbildung 61 Kraftkoeffizient nach Bedingung C_1 für Gradientenmagnet A für fixiertes hartmagnetisches Partikel

Die Gradientenquelle ist somit auch für eine Verifizierung der verwendeten Modellansätze geeignet. Die oben dargestellten Verläufe der Kraftkoeffizienten (Abbildung 58) stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der FEM-Simulation überein (Abbildung 62).

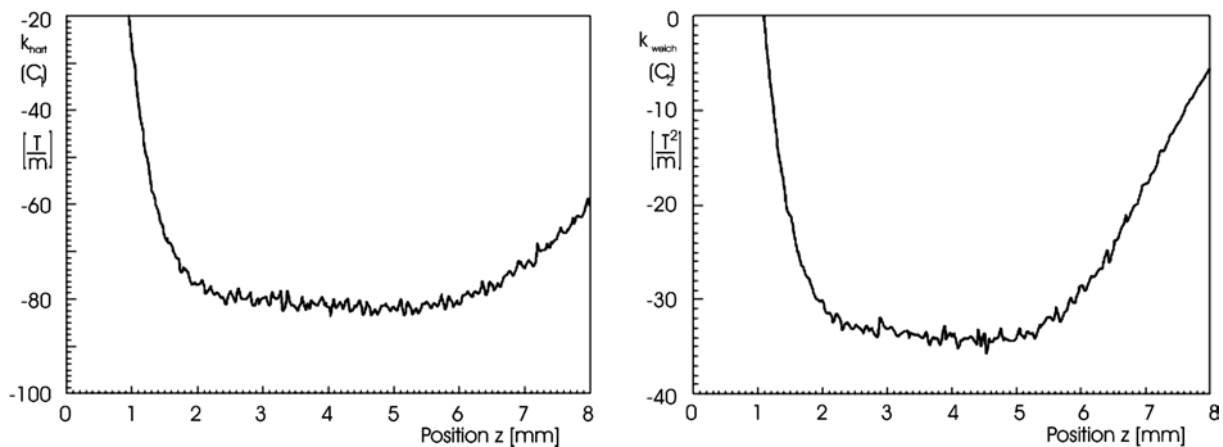


Abbildung 62 Verlauf der Kraftkoeffizienten k_{hart} (links) und k_{weich} (rechts) auf der Symmetrieachse des Magneten - FEM-Simulation

3.3.5.2.2 Realisierung der Gradientenquellen

Es wurde jeweils eine Gradientenquelle vom Typ A und Typ B realisiert. Aufgrund der höchsten permanenten Polarisation im Vergleich zu anderen Magnetmaterialien (siehe Abschnitt 3.3.1) wurde NdFeB zum Aufbau der ersten beiden Quellen gewählt. Das Material ist elektroerosiv bearbeitbar, so dass die relativ komplizierte Innenkontur gut herstellbar ist. Es wurde ein Kupferwerkzeug mit der inversen Kontur hergestellt und elektroerosiv in einen NdFeB-Zylinder übertragen (Abbildung 63).

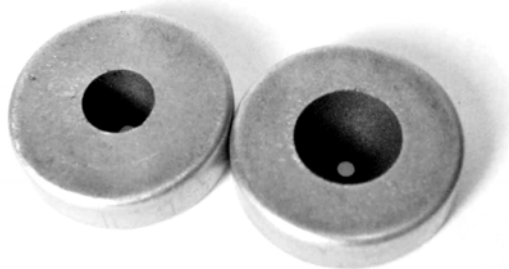


Abbildung 63 Gradientenmagneten aus NdFeB Durchmesser 25 mm, Höhe 7 mm (Typ A links, Typ B rechts)

Für die Gradientenmagneten ergeben sich die Kraftkoeffizienten aus der Modellierung mit einer typischen Polarisation von 1,1 T zu $k_{\text{hart}} = 83 \text{ T/m}$ und $k_{\text{weich}} = 35 \text{ T}^2/\text{m}$ im Messraum. Bei einer typischen Stromdichte von ca. 2 A/mm^2 für ungekühlte Spulen [Kal03] und einer Wickeldicke von 2 mm würde bei der Gradientenspule dagegen lediglich ein Kraftkoeffizient $k_{\text{hart}} = 0,5 \text{ T/m}$ und $k_{\text{weich}} = 0,0015 \text{ T}^2/\text{m}$ erreicht.

Diese Gradientenquellen sind auch als Hochgradientenseparatoren für allgemeine Aufgaben der magnetischen Abscheidung geeignet. Im Unterschied zu bisher üblichen Systemen mit Multipolanordnungen [Hat01] wird ein konstanter Gradient im Volumen erreicht.

3.3.5.2.3 Verifizierung der Gradientenquellen

Zur experimentellen Verifizierung wird der im folgenden Abschnitt beschriebene Messaufbau zur Kraftmessung genutzt.

Die Messung der Kraftwirkung auf unterschiedliche Partikel zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 64) mit den Simulationsergebnissen. Die einzelnen Partikeltypen sind in Abschnitt 4.1 näher erläutert.

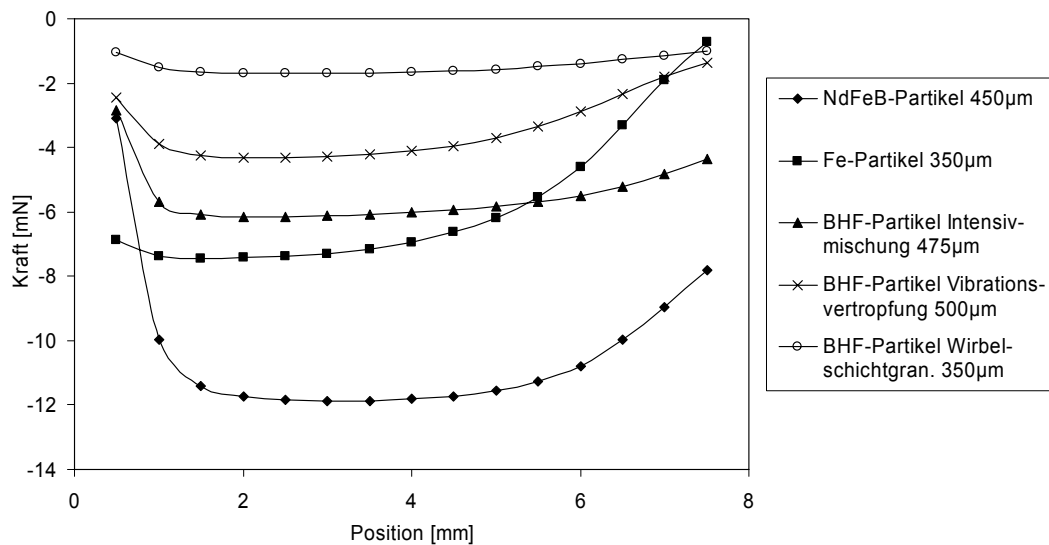


Abbildung 64 Messkraftverlauf im Gradientenmagnet Typ A (hartmagnetische Partikel und Eisenpartikel als Vergleich)

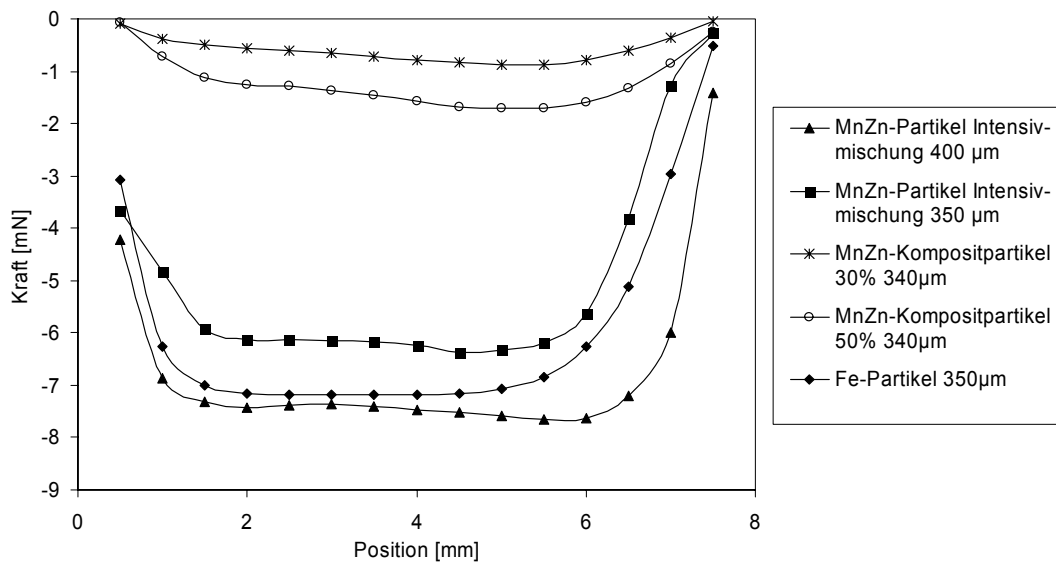


Abbildung 65 Messkraftverlauf im Gradientenmagnet Typ B (weichmagnetische Partikel)

Nach den bekannten Parametern der Partikel liegt der Erwartungswert der Messkraft beim Gradientenmagneten vom Typ A (hartmagnetische Partikel) für die Bariumhexaferrit(BHF)-Partikel bei 8 mN und für die NdFeB-Partikel bei 15 mN. Zusätzlich wurden Eisenpartikel zum Vergleich gemessen. Da sie ein weichmagnetisches Verhalten bei geringer remanenter Magnetisierung zeigen, weicht bei ihnen der Kurvenverlauf deutlich von den

hartmagnetischen Partikeln ab. Beim Test des Gradientenmagneten vom Typ B mit weichmagnetischen Partikeln fällt bei MnZn-Ferritpartikeln die zum Basispunkt des Messkonus hin leicht abfallende Messkraft auf. Dies ist auf die einsetzende Sättigung durch die steigende Flussdichte zurückzuführen. Bei Eisenpartikeln ist dieser Effekt durch die höhere Sättigungsinduktion nicht so ausgeprägt. Der Erwartungswert für MnZn-Partikel bei Vernachlässigung der Sättigung weicht dem entsprechend auch etwas stärker vom Messwert ab (16 bzw. 10 mN). Es ist nicht sinnvoll, den Flussdichtebereich des Gradientenmagneten zu reduzieren, da dieser Sättigungseffekt und damit die Reduzierung der tatsächlich wirksamen Kraft auch bei der Manipulation auftritt.

Störeinflüsse durch das Erdmagnetfeld und technische Fremdfelder haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messung. Die Feldstärke des Erdmagnetfeldes schwankt zwischen 25 und 50 A/m [Bo190], das entspricht einer magnetischen Flussdichte von 30-60 μT . Das statische Störfeld elektrischer Geräte wurde mit einem Teslameter durch Vergleichsmessung in allen Raumkoordinaten bestimmt. Die ermittelten Werte lagen unter 100 μT . Alle Magnete wurden weiter als 0,5 m entfernt aufbewahrt, so dass die Flussdichte im Streufeld unter 100 μT im Messvolumen lag. Die Störkraftkoeffizienten wurden mit $k_{\text{hart}} < 10^{-2} \text{ T/m}$ und $k_{\text{weich}} < 10^{-6} \text{ T}^2/\text{m}$ abgeschätzt.

Dieses Verfahren ist auf Grund der relativ großen Ungenauigkeit nicht für eine exakte Messung der magnetischen Eigenschaften geeignet. Es erlaubt aber durch eine einfache Kraftmessung eine qualitative Beurteilung und einen Vergleich unterschiedlicher Partikel relativ zueinander.

3.4 Messaufbau zur Kraft- und Flussdichtemessung

Zur Untersuchung der magnetischen Komponenten wurde ein Messplatz, bestehend aus einem Drei-Koordinaten-Positioniersystem mit einer Ortsauflösung von 1 μm aufgebaut, an das verschiedene Kraft- und Magnetfeldsensoren gekoppelt werden können. Abbildung 66 zeigt den Aufbau des Messplatzes mit einem Kraftsensor.

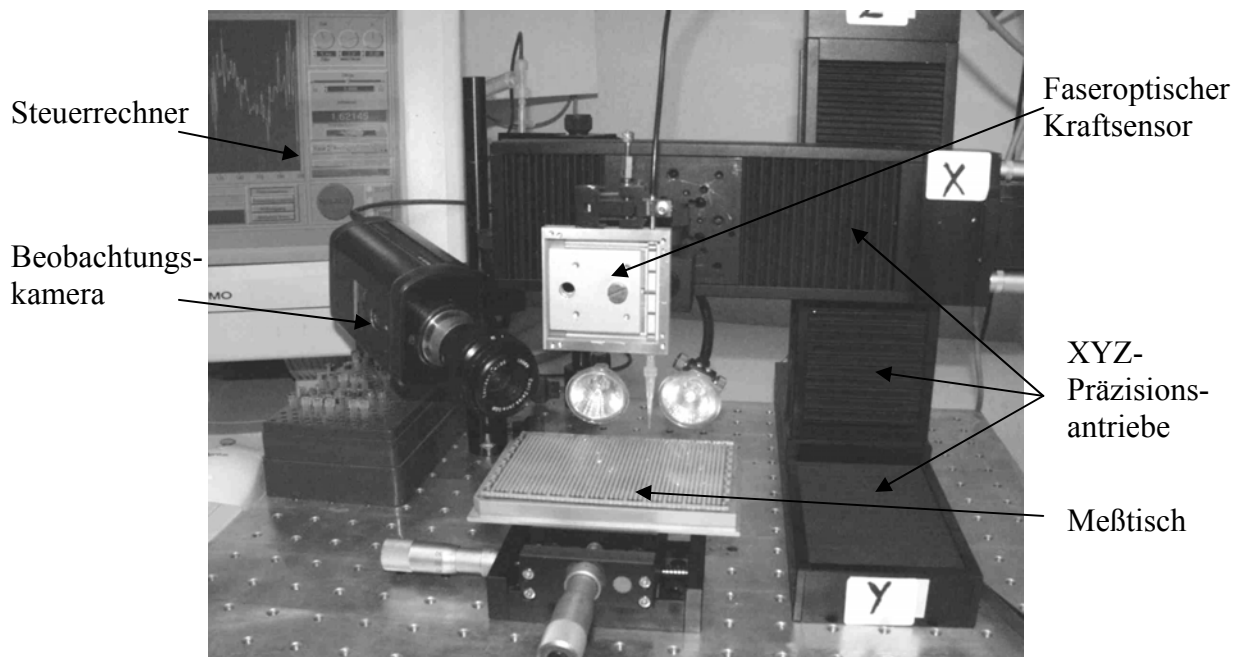


Abbildung 66 Messaufbau zur Kraftmessung an Partikeln

Die Steuerung und Messwerterfassung wurde in einem virtuellen Messtool in der LabView®-Entwicklungsumgebung (Fa. National Instruments) [Jam98] integriert (Abbildung 67).

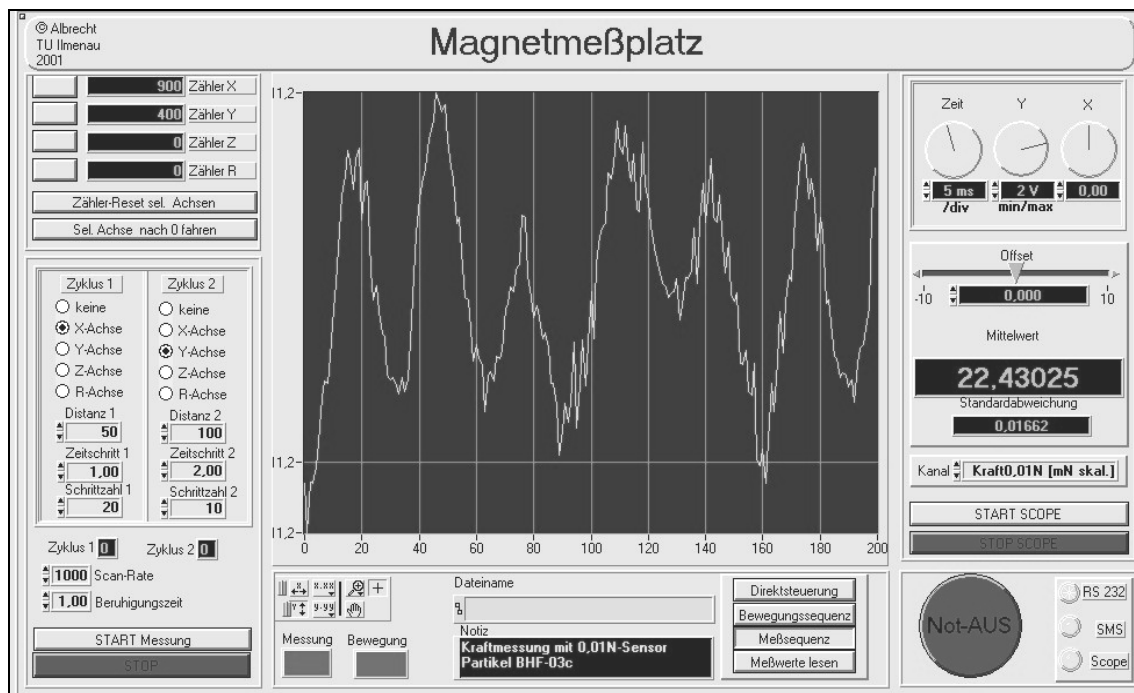


Abbildung 67 Oberfläche des virtuellen Messtools (programmiert mit LabView®)

Für die Messung der lokalen Flussdichte kommt ein Teslameter (Fa. Plötner) mit Hallensensor zum Einsatz. Für die Kraftmessung werden faseroptische Kraftsensoren (Fa. Tetra) [Tet00] genutzt, die in der verwendeten Ausführung die Messung von Kräften bis hinab zu 10^{-5} N erlauben. Damit liegt das kleinste messbare magnetische Moment im Gradientenmagneten bei $1,2 \cdot 10^{-6}$ Am². Das entspricht einem minimalen Partikelradius von ca. 70 µm bei NdFeB bzw. ca. 120 µm bei Bariumhexaferrit (BHF).

3.5 Skalierung des Manipulationssystems

In diesem Abschnitt wird die Änderung der Kraftwirkung bei einer Verkleinerung bzw. Vergrößerung des magnetischen Systems zur Manipulation der Partikel untersucht. Als relativer Maßstab für die Größenänderung wird ein dimensionsloser Skalierungsfaktor s^* eingeführt.

$$s^* = \frac{r'}{r} \quad (111)$$

Dabei ist r eine charakteristische Originaldimension (z.B. der Partikelradius) und r' die skalierte Dimension. Die Skalierungsfaktoren der abgeleiteten Größen werden ebenfalls durch einen Stern gekennzeichnet.

Es sind drei wichtige Varianten bei der Skalierung zu unterscheiden:

- Skalierung der Partikel bei unverändertem Wirkungsfeld
- Skalierung der Wirkdistanz des magnetischen Systems bei konstanter Partikelgröße
- Skalierung der Partikel und der Wirkdistanz des magnetischen Systems

Durch die standardisierte Größe der Reaktionskammerplatten scheidet eine isometrische Skalierung des Gesamtsystems aus.

In der ersten Skalierungsvariante ändert sich nur das magnetische Moment der Partikel. Dieses hängt sowohl bei hartmagnetischen als auch bei weichmagnetischen Partikeln proportional vom Partikelvolumen ab. Nach Gleichung (49) bzw. (70) folgt damit für die Skalierung der Kraftwirkung F^* für beide Partikeltypen

$$F \sim r_p^3 \quad \text{bzw.} \quad F^* = s^{*3} . \quad (112)$$

Wird in der zweiten Skalierungsvariante bei konstanter Partikelgröße die Wirkdistanz um s^* skaliert, muss zwischen hartmagnetischen und weichmagnetischen Partikeln unterschieden werden, da bei weichmagnetischen Partikeln das magnetische Moment von der Wirkungsfeldstärke und damit von der Dimension des magnetischen Systems abhängt.

Für hartmagnetische Partikel gilt

$$F_{\text{hart}} \sim \text{grad}H_w \quad (113)$$

und für weichmagnetische Partikel

$$F_{\text{weich}} \sim H_w \text{grad}H_w . \quad (114)$$

Bei der Änderung der Feldstärke können drei Fälle unterschieden werden. Im Fernbereich sind davon zwei Fälle zu betrachten. Wenn die Polfläche und der Polabstand klein sind gegenüber der Wirkdistanz, kann der Magnet als idealer Dipol angesehen werden; damit nimmt die Feldstärke H_w nach (90) in einem homogenen Medium mit der dritten Potenz des Abstandes a von der Feldquelle ab. Handelt es sich um einen zeilenförmigen Magneten, kann für Wirkorte, deren Abstand in der Größenordnung der Zeilenlänge ist, mit hinreichender Genauigkeit das Modell unendlich langer gerader Leiter angenommen werden. In diesem Fall ändert sich die Feldstärke nur mit dem Quadrat des Abstandes. Im Fernbereich gilt daher für die wirksame Feldstärke H_w (Modell eines idealen Dipols)

$$H_w \sim a^{-3}$$

und damit für den Skalierungsfaktor der Feldstärke H_w^*

$$H_w^* = s^{*-3} , \quad (115)$$

bzw. im zweiten Fall (Modell eines unendlich langen Leiters)

$$H_w \sim a^{-2} \quad \text{und damit} \quad H_w^* = s^{*-2} . \quad (116)$$

Im Nahbereich hängt die abstandsabhängige Änderung der Feldstärke von der konkreten Magnetgeometrie ab. Bei einer keilförmigen Magnetgestalt kann im relevanten Wirkungsbereich etwa eine lineare Abnahme der Feldstärke mit wachsendem Abstand erreicht werden.

$$H_w \sim a^{-1} \text{ bzw. } H_w^* = s^{*-1}. \quad (117)$$

Die unterschiedlichen Fälle lassen sich übersichtlicher in einer vektoriellen Notation (in Anlehnung an [Tri89]) darstellen:

$$H_w^* = \begin{bmatrix} s^{*-1} \\ s^{*-2} \\ s^{*-3} \end{bmatrix}. \quad (118)$$

Damit folgt nach (113) und (114) für hartmagnetische Partikel

$$F_{hart}^* = \begin{bmatrix} s^{*-2} \\ s^{*-3} \\ s^{*-4} \end{bmatrix} \quad (119)$$

und für weichmagnetische Partikel

$$F_{weich}^* = \begin{bmatrix} s^{*-3} \\ s^{*-5} \\ s^{*-7} \end{bmatrix}. \quad (120)$$

Hier zeigt sich, dass weichmagnetische Partikel bei dieser Skalierungsvariante deutlich empfindlicher auf eine Skalierung des magnetischen Systems reagieren, d.h. die Kraftwirkung sinkt mit einer Verkleinerung des Systems deutlich stärker als bei hartmagnetischen Partikeln. Allerdings gilt dies nur unter der Annahme, dass keine Sättigungserscheinungen auftreten, d.h. bei hinreichend kleinen Feldstärken. Mit steigender Feldstärke reduziert sich der Einfluss auf die Magnetisierung, bis diese schließlich konstant bleibt. Das bedeutet, dass sich dann weichmagnetische und hartmagnetische Partikel bei der Skalierung gleichartig verhalten. Da sich die Sättigungsmagnetisierung technisch üblicher Weichmagnetmaterialien und die permanente Magnetisierung von Hartmagneten in der Größenordnung nicht unterscheiden, gilt dies auch für die erreichbaren Maximalkräfte. Dies führt aber umgekehrt auch zu der Schlussfolgerung, dass sich hartmagnetische Partikel bei einer Vergrößerung der Wirkdistanz deutlich günstiger verhalten, da die Kraftreduzierung geringer ist.

In der dritten Skalierungsvariante, bei einer gleichzeitigen proportionalen Skalierung der Partikelgröße und der Wirkdistanz mit s^* ist ebenfalls zwischen hartmagnetischen und weichmagnetischen Partikeln zu unterscheiden. Aus

$$F_{hart} \sim r_p^3 \text{grad} H_w \quad (121)$$

für ein hartmagnetisches Partikel und

$$F_{weich} \sim r_p^3 H_w \text{grad} H_w \quad (122)$$

für ein weichmagnetisches Partikel folgt entsprechend für die Skalierung der Kraftwirkungen

$$F_{hart}^* = \begin{bmatrix} S^{*1} \\ S^{*0} \\ S^{*-1} \end{bmatrix} \quad (123)$$

und

$$F_{weich}^* = \begin{bmatrix} S^{*0} \\ S^{*-2} \\ S^{*-4} \end{bmatrix} . \quad (124)$$

Im Nahbereich bleibt die Kraftwirkung auf weichmagnetische Partikel bei gleichzeitiger proportionaler Skalierung der Wirkdistanz und des Partikeldurchmessers konstant. Das gleiche gilt bei hartmagnetischen Partikeln im Fernbereich bei einem zeilenförmigen Magneten. Im Nahbereich kommt es bei hartmagnetischen Partikeln sogar zu einem Anwachsen der Kraft bei einer proportionalen Vergrößerung von Partikelgröße und Wirkdistanz.

Auch hier gilt für die Skalierung der weichmagnetischen Kraftwirkung, wie im zweiten Fall, die einschränkenden Bedingungen geringer Feldstärke und konstante Permeabilität. Sobald Sättigungserscheinungen auftreten, gleicht sich das Verhalten beider Partikeltypen an.

4 Technologische Realisierung

In diesem Kapitel werden wesentliche Aspekte der technologischen Realisierung der funktionellen Komponenten für das magnetische Handling betrachtet. Es werden verschiedene Strukturierungsverfahren für die Reaktionskammerplatten vorgestellt. Im Mittelpunkt steht dabei ihrer Eignung für die Integration der magnetischen Matrix.

4.1 Magnetische Partikel

4.1.1 Partikeltypen

Magnetische Festphasenträger bestehen aus zwei Hauptkomponenten:

- magnetisches Material,
- Funktionsmaterial zur kovalenten Bindung der Reaktionsedukte und –produkte.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur das magnetische Material und dessen Verarbeitung betrachtet. Das magnetische Material kann entweder als mikro- oder nanoskaliges Pulver in eine funktionelle Phase eingebettet sein (Kompositpartikel) oder es ist als kompakter Kern von einer funktionellen Hülle umgeben (Kern-Hülle-Partikel) [Can02].

Das Funktionsmaterial, auf das hier nicht weiter eingegangen wird, dient der kovalenten Ankopplung der chemischen Reaktionspartner und Reaktionsprodukte. Als Funktionsmaterialien werden vorwiegend Polymere eingesetzt, die spezifisch bindungsfähige funktionelle Gruppen besitzen, sogenannte Linker. Das magnetische Material, das zur Erzeugung der Handlingkraft erforderlich ist, muss von diesem Funktionsmaterial umgeben sein. Zur Vermeidung ungewollter chemischer Wechselwirkungen ist eine zusätzliche Inertschicht erforderlich, die das magnetische Material chemisch stabil kapselt. Es gibt ein breites Spektrum von Funktionsmaterialien. Die konkrete Auswahl hängt von den durchzuführenden Reaktionen ab. In [Häf97] sind verschiedene Funktionsmaterialien und geeignete Präparationsverfahren dargestellt.

Bei der Herstellung der magnetischen Partikel wird generell eine möglichst ideale Kugelform angestrebt, um die Gefahr des mechanischen Verankerns oder Verklommens beim Manipulieren zu reduzieren.

4.1.2 Kompositpartikel

Kompositpartikel sind aus magnetischer Sicht ein Zweiphasensystem. Die hart- oder weichmagnetische Phase ist, wie oben beschrieben, in eine magnetisch neutrale Phase eingebettet, die vom Funktionsmaterial gebildet wird. Durch die Einbettung entstehen zwischen den magnetischen Materialbereichen unmagnetische Lücken, die wie parasitäre Luftspalte wirken und dadurch eine starke Reduzierung der Permeabilität gegenüber dem massiven magnetischen Material zur Folge haben. Das heißt, das magnetische Material wird „verdünnt“. Man kann die Eigenschaften eines derartigen Zweiphasensystems nach der Theorie der Effektiven Medien [Mer99] in Abhängigkeit vom Füllfaktor f beschreiben.

$$f = \frac{V_{mag}}{V_{ges}} \quad (125)$$

Für die effektive Permeabilität μ_{eff} ist in [Fri02] für Füllfaktoren f kleiner 0,1 die Näherungsbeziehung

$$\mu_{\text{eff}} = 1 + 5,3f \quad (126)$$

und in [Mar00] für größere Füllfaktoren f

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{f / f_{\text{max}}}} \quad (127)$$

angegeben. Dabei ist f_{max} der maximale Füllfaktor für monodisperse kugelförmige Pulver (dichteste hexagonale Kugelpackung mit $f_{\text{max}} = 0,74$). Die angegebenen effektiven Permeabilitäten gelten unter der Voraussetzung, dass die Permeabilität des massiven Materials $\mu_1 \gg 1$ ist.

Die in der Biochemie gebräuchlichen Mikropartikel sind überwiegend Kompositpartikel. Die magnetische Phase besteht hierbei aus Ferrit ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Um bei den üblichen Partikelgrößen (unter $5 \mu\text{m}$) die Gefahr der Agglomeratbildung zu reduzieren, werden nanoskalige Ferrite ($< 20 \text{ nm}$ [Est97]) verwendet, die ein superparamagnetisches Verhalten, d.h. eine vernachlässigbare magnetische Hysterese aufweisen.

Für die Untersuchungen wurden Partikel verwendet, die von Henkel [Pro99, Pro02] und Aurich [Aur98] hergestellt wurden.

Kompositpartikel werden häufig durch Suspensionspolymerisation hergestellt. Dabei wird das magnetische Pulver mit dem flüssigen Monomer der funktionellen Phase gemischt. Durch das Einbringen in eine zweite, nicht mischbare flüssige Phase und intensives Rühren entsteht eine heterogene Phase mit kleinen Tröpfchen, die durch die Zugabe eines Initiators unter Beibehaltung der Kugelform polymerisieren [Nuy03].

Henkel [Pro99] hat nach diesem Verfahren Makropartikel für die magnetische Manipulation mit Durchmessern von 200 bis $800 \mu\text{m}$ hergestellt. Quervernetztes Polystyrol bildet bei diesen Partikeln die funktionelle Phase. Vor der Suspensierung in wässriger Lösung wurde dem verwendeten Monomer Styrol MnZn-Ferrit als magnetisches Material zugesetzt.

Die erzeugten Partikel besitzen eine gleichmäßige, porige Kugelgestalt (Abbildung 68). An der Oberfläche sind nur geringe Störungen durch anhaftende Polymercluster erkennbar.

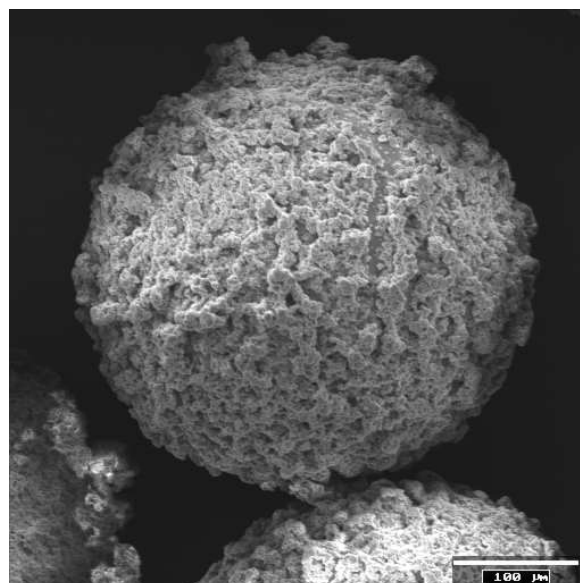


Abbildung 68 Kompositpartikel aus Ferrit und Polystyrol [Pro99]

Der maximal erreichte Ferritanteil liegt bei 50 % des Gewichtes. Das entspricht einem Volumenfüllfaktor von $f = 0,18$. Damit liegt die zu erwartende effektive Permeabilität nach Gleichung (127) bei $\mu_{\text{reff}} = 2,6$. Bei 30 % Gewichtsanteil ($f = 0,08$) ergibt sich eine effektive Permeabilität von $\mu_{\text{reff}} = 1,9$.

Die Messung mit dem Vibrationsmagnetometer ergab eine effektive Permeabilität von $\mu_{\text{reff}} = 1,64$ bei einem Ferritanteil von 50 % und $\mu_{\text{reff}} = 1,33$ bei 30 % Gewichtsanteil. Vergleichsmessungen mit dem Gradientenmagneten auf dem Kraftmessplatz ergeben unter Berücksichtigung von Gleichung (63) eine effektive Permeabilität von $\mu_{\text{reff}} = 3,1$ für einen Ferritanteil von 50 % und $\mu_{\text{reff}} = 2,0$ für 30 % Ferritanteil.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Kompositpartikeln wurde von Aurich [Aur98] vorgestellt, bei dem in quellfähigen Polymerpartikeln durch Fällungsreaktion eine magnetische Phase eingelagert wird. Ausgangsmaterial sind ca. 100 μm große Polyacrylamidpartikel, die durch Quellen in einer schwefelsauren Lösung mit FeCl_3 und FeSO_4 angereichert werden. Durch Einbringen in eine Ammoniaklösung fällt Fe_3O_4 in den Poren des gequollenen Polymers aus. Der Eisenoxidanteil liegt bei 12 % Gewichtsanteil. Diese Partikel wurden ebenfalls untersucht. Gegenüber den suspensionspolymerisierten Polystyrolpartikeln haben sie eine glatte, makroskopisch porenfreie Oberfläche, die teilweise kristalline Ferritstrukturen aus der Fällungsreaktion aufweist (Abbildung 69). Durch den deutlich geringeren Anteil an magnetischem Material (Volumenfüllfaktor $f = 0,03$), ergibt sich nach (127) eine Permeabilität von $\mu_{\text{reff}} = 1,5$. Durch die geringe Größe der verfügbaren Partikel war keine auswertbare Messung am Gradientenmagneten möglich.

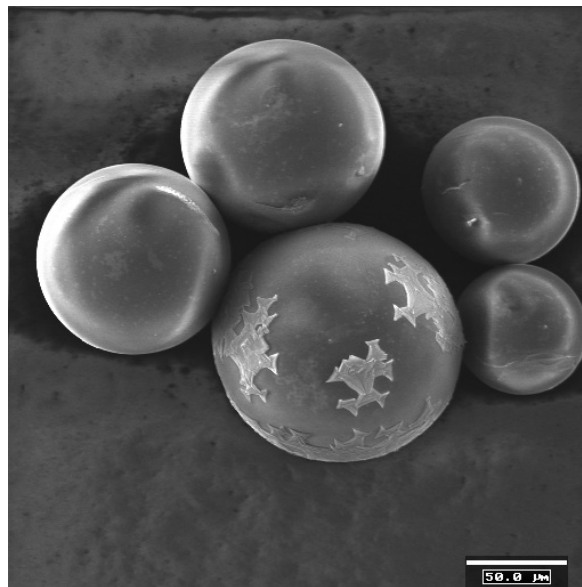


Abbildung 69 Polyacrylamidpartikel mit Fe_3O_4 -Einlagerung

Die geringe Permeabilität ist der entscheidende Nachteil aller untersuchten Kompositpartikel. Im Anwendungsfall sinkt die Permeabilität sogar noch unter die ermittelten Werte, da die Messungen an trockenen Partikeln durchgeführt wurden und die Partikel während der Reaktionen meist quellen. Dadurch sinkt der effektive Füllfaktor weiter. In typischen Reaktionslösungen kann die Polymermatrix bis zum Vierfachen ihres Trockenvolumens quellen. Aus diesen Gründen sind Kompositpartikel für eine Manipulation mit Transfer durch die Phasengrenze nur sehr eingeschränkt geeignet.

4.1.3 Kern-Hülle-Partikel

Durch ihren massiven magnetischen Kern erreichen Kern-Hülle-Partikel gegenüber den Kompositpartikeln wesentlich günstigere magnetische Eigenschaften. Die funktionelle Hülle ist nur wenige Mikrometer dick und beeinflusst auch bei Quellung die Manipulation praktisch nicht.

Die Herstellung erfolgt in drei Schritten:

- Pulversynthese bzw. -aufbereitung [Hal97, Hül99],
- Formgebungsprozess (Granulation),
- Sinterung.

Die folgenden Betrachtungen konzentrieren sich auf den Formgebungsprozess. Als Ausgangsmaterial werden je nach Partikeltyp verschiedene kommerziell verfügbare Pulver (Barium- und Strontiumferrit sowie Mangan-Zink-Ferrit) verwendet.

Die hier betrachteten Partikel wurden von Halbedel [Pro02] hergestellt. Von ihm wurden mehrere Granulierverfahren, die im folgenden Abschnitt dargestellt sind, auf ihre Eignung für die Kernherstellung getestet.

4.1.3.1 Granulierverfahren

Kugelförmige Partikel mit Durchmessern < 1 mm lassen sich mit klassischen Formgebungsverfahren für kugelförmige Körper wie Formpressen, Formgießen oder Formschleifen nicht mehr sinnvoll herstellen. Vielmehr sind hier Verfahren erforderlich, bei denen die Kugelgestalt durch physikalische Effekte entsteht, die eine Minimierung der Oberfläche bewirken. Derartige Verfahren werden vor allem in der Keramiktechnologie zur Herstellung von leicht handhabbaren Granulaten aus pulverförmigen Rohstoffen verwendet. Die hierbei entstehenden Granalien besitzen im allgemeinen eine unregelmäßige Gestalt. Durch die geeignete Wahl der Prozessparameter kann jedoch mit einigen Granulierverfahren auch eine kugelförmige Gestalt erreicht werden. Folgende Verfahren wurden von Halbedel [Pro02, Hal03] näher untersucht:

- die Wirbelschichtgranulation [Uhl00],
- die Sprühgranulation [Rut77],
- die Intensivmischung [Mül94] und
- die Vibrationsvertropfung [Säg98].

Allen Verfahren ist gemeinsam, dass das pulverförmige Primärmaterial durch ein niedrigviskoses Material (zumeist Wasser) zumindest temporär gebunden wird. Die Bindung entsteht durch Kapillarkräfte infolge der Fluidbrücken zwischen den benetzten Partikeln des Primärmaterials. In der Prozessfolge wird diese temporäre Bindung durch Sinterprozesse in eine permanente Bindung überführt.

Wirbelschichtgranulation

Die Wirbelschichtgranulation findet in einem Reaktor mit gasdurchlässigem Boden statt (Abbildung 70). Das in einer wässrigen Suspension eingebrachte Pulver wird durch ein Trägergas (meist Luft) in den oberen Reaktorbereich beschleunigt und gleichzeitig getrocknet. Beim Verdampfen des Wassers im Trocknungsvorgang entstehen sogenannte Keime. Durch die Querschnittserweiterung des Reaktors reduziert sich die Strömungsgeschwindigkeit im oberen Reaktorbereich soweit, dass die Keime wieder in den unteren Bereich zurückfallen. Es

entsteht eine stabile Wirbelzone. Durch ein definiertes Einsprühen weiterer Suspension wird ein zwiebelschalenartiges Wachsen der Keime ausgelöst. Trifft ein Suspensionstropfen auf einen Keim, verteilt er sich auf der Oberfläche. Das Wasser verdampft und weitere Pulverteilchen agglomerieren auf den Keimen. Durch die Stossprozesse in der Wirbelzone werden die Granalien zusätzlich verdichtet. Überschreiten die entstehenden Granalien ein kritisches Gewicht, fallen sie durch die Wirbelzone zum Boden des Reaktors und können entnommen werden. Häufig werden der Suspension weitere polymere Bindemittel wie Polyvinylacrylat (PVA) zugesetzt, die zu einer höheren Stabilität der Granalien führen und die im abschließenden Sinterprozess wieder entweichen.

Sprühgranulation

Bei der Sprühgranulation wird das Primärmaterial ebenfalls als wässrige Suspension in einen turmartigen Reaktor eingesprüht (Abbildung 70). Die Tropfen werden beim Fallen in einem heißen Gasstrom getrocknet. Die Granaliengröße wird durch die Tropfengröße der eingesprühten Suspension und den Feststoffanteil in der Suspension bestimmt. Die Verdichtung resultiert aus den Kapillarkräften beim Trocknungsprozess. Auf Grund der Kinetik des Trocknungsprozesses entsteht zuerst eine dichte Außenschicht. Der Kern besitzt durch die verzögerte Trocknung eine geringere Dichte und ist oft sogar hohl (Abbildung 74). Die Granaliengröße ist durch die Fallzeit und damit die Trockenzeit im Reaktor begrenzt. Bei diesem Verfahren entstehen Granalien mit relativ großer Durchmesserstreuung.

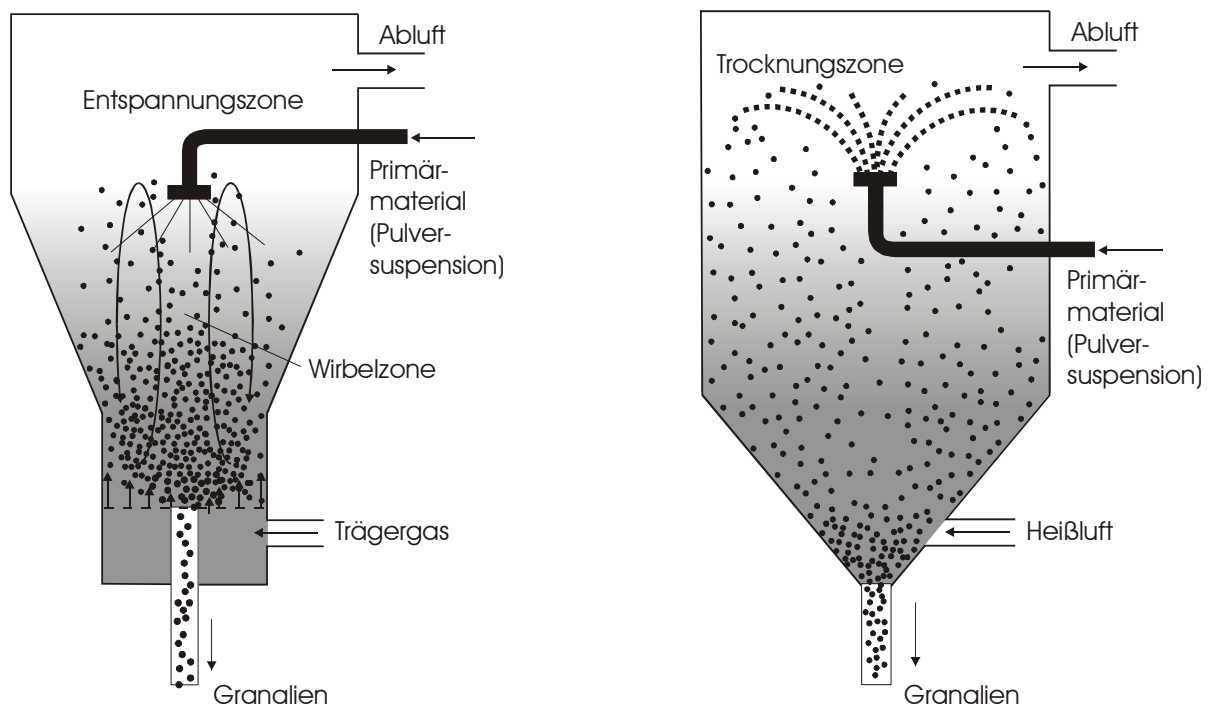


Abbildung 70 Prinzipdarstellung Wirbelschichtgranulation (links) und Sprühgranulation (rechts)

Intensivmischung

Bei der Intensivmischung wird die Wirbelschicht nicht durch einen Gasstrom, sondern durch schnelllaufende mechanische Mischwerkzeuge erzeugt (Abbildung 71). Zur Erzeugung einer stabilen Wirbelzone wird in diesem Falle auch der Reaktor gedreht, und zwar gegenläufig

zum Rührwerk. Im Reaktor befindet sich ein zusätzlicher stationärer Materialumlenker. Das Primärmaterial wird im trockenen Zustand in die Wirbelzone eingebracht. Anschließend wird ein Bindemittel zugesetzt. Die wirbelnden Pulverteilchen werden benetzt und agglomerieren. Bereits bestehende Agglomerate werden oberflächlich angelöst, dadurch können sich Pulverteilchen und Feinagglomerate anlagern. Durch die mechanischen Mischwerkzeuge werden vor allem die größeren Agglomerate stark beschleunigt und höher verdichtet.

Die Granaliengröße wird durch die Menge des zugesetzten Bindemittels, die Rotationsgeschwindigkeit und letztlich die Prozessdauer bestimmt.

Die entstehenden Granalien sind relativ rau. Durch ein Nachrollen auf einem Pelletierteller wird eine sehr glatte Oberfläche erzielt.

Vibrationsvertropfung

Die Vibrationsvertropfung unterscheidet sich grundlegend von den vorherigen Verfahren. Hierbei wird das suspendierte Primärmaterial durch eine vibrierende Düse gedrückt (Abbildung 71). Die Vibration initiiert eine frühzeitige Tropfenbildung. Durch die Schwingung der Düse wird der entstehende Strahl periodisch abgeschnürt. In Abhängigkeit von der Durchflussrate der Düse und der Schwingfrequenz wird eine einheitliche Tropfengröße erzeugt. Die Tropfen fallen dann im Reaktor unter Schwerkraftwirkung in den unteren Reaktorbereich und werden mittels Gasstrom oder Strahlungswärme getrocknet. Durch die Oberflächenspannung der Suspension entsteht eine kugelförmige Gestalt. Die Adhäsionskräfte und die Kapillarkräfte führen beim Trocknen zu einer Verdichtung des Pulvers. Der Trocknungsmechanismus entspricht dem der Sprühgranulation. Alternativ dazu kann auch mit geeigneten Bindern eine Polymerisation ausgelöst werden. Dadurch lassen sich mechanisch stabilere ungesinterte Granalien erzeugen oder auch Kompositpartikel (siehe Abschnitt 4.1.2).

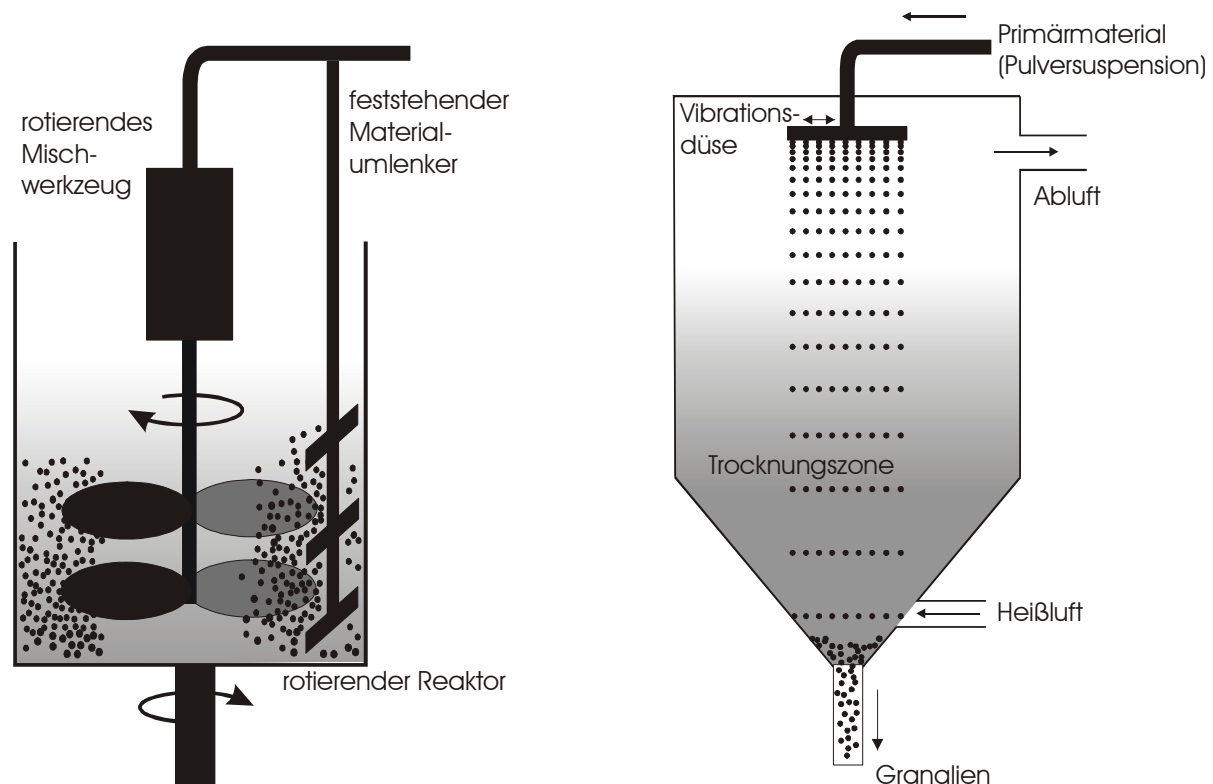


Abbildung 71 Prinzipdarstellung Intensivmischung (links) und Vibrationsvertropfung (rechts)

4.1.3.2 Ergebnisse der Granulatherstellung

Nach den Untersuchungen von Halbedel [Pro02] sind mit allen vorgestellten Verfahren Partikel im angestrebten Größenbereich von $r_p = 100 - 400 \mu\text{m}$ herstellbar. Sie unterscheiden sich jedoch gravierend in ihrer Morphologie und Gefügestruktur (Abbildung 72 bis Abbildung 79). Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Morphologie und der Gefügedichte liefert die **Intensivmischung** (Abbildung 76). Der sehr hohe Energieeintrag beim mechanischen Mischen führt zu einer großen Verdichtung und einer sehr guten Kugelform. Diese wird durch ein Nachrollen auf einem Pelletierteller noch verbessert. Bei der **Sprühgranulation** und bei der **Vibrationsvertropfung** sind die Partikel nur gering verdichtet (Abbildung 75 und Abbildung 79). Dies lässt sich aus dem hohen Binderanteil, der für den Vertropfungs- bzw. Sprühprozess notwendig ist und dem spezifischen Trocknungsprozess erklären. Bei der **Sprühgranulation** kommt es außerdem zur Hohlräum- und zur Anlagerung von Satellitenpartikeln (Abbildung 74). Die **Wirbelschichtgranulation** erzeugt ebenfalls ein Gefüge mit geringer Dichte (Abbildung 72). Die Oberfläche ist sehr porös und die Gestalt weicht deutlich von der Kugelform ab.

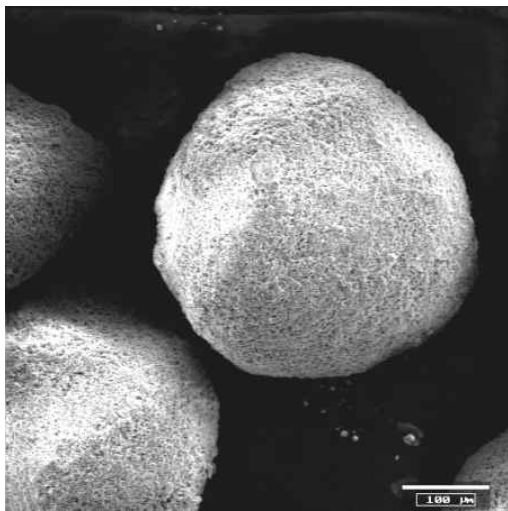


Abbildung 72 Wirbelschichtgranulat

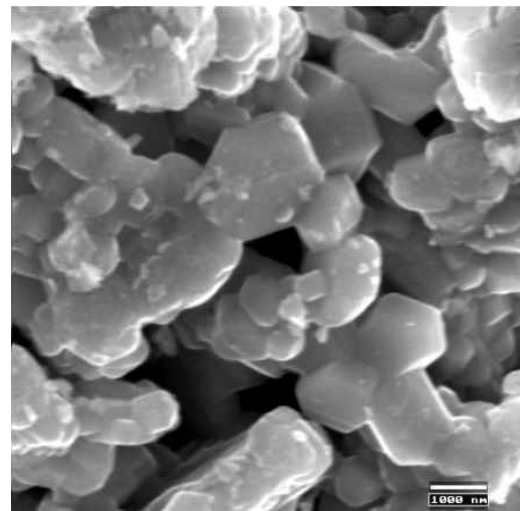


Abbildung 73 Oberfläche eines Wirbelschichtgranulats aus Bariumhexaferrit

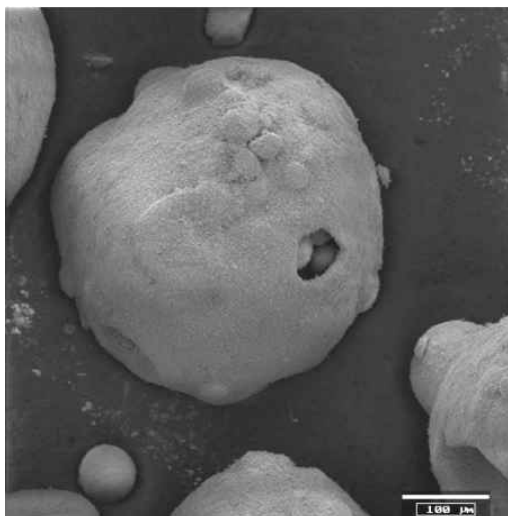


Abbildung 74 Sprühgranulat

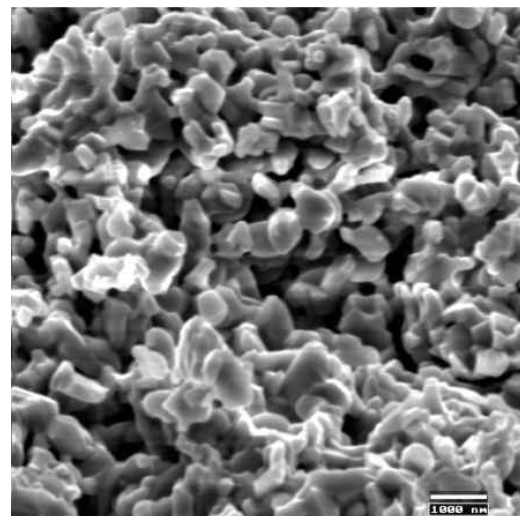


Abbildung 75 Bruchfläche eines Sprühgranulats aus Bariumhexaferrit

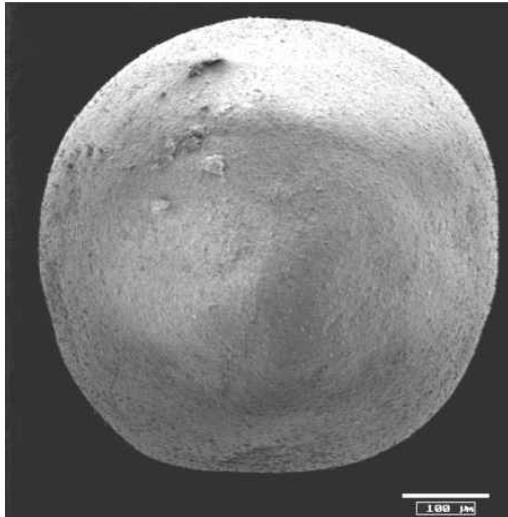


Abbildung 76 Intensivmischgranulat

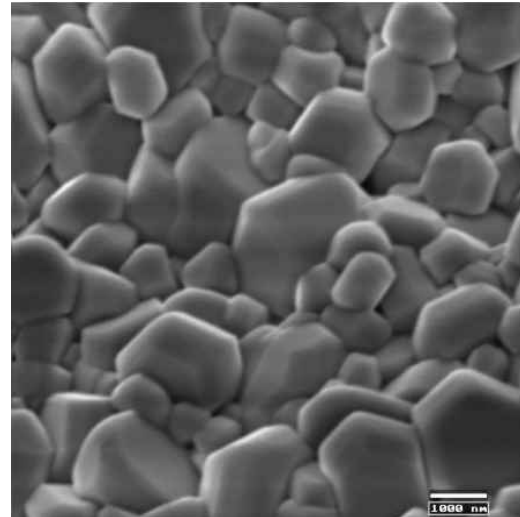


Abbildung 77 Oberfläche eines Intensivmischgranulats aus Bariumhexaferrit

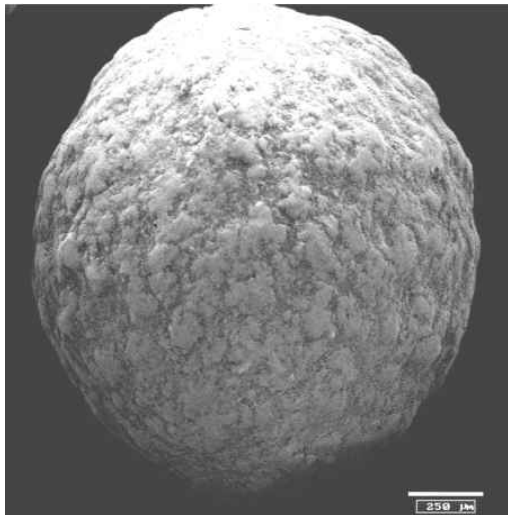


Abbildung 78 Vibrationsvertropftes Granulat

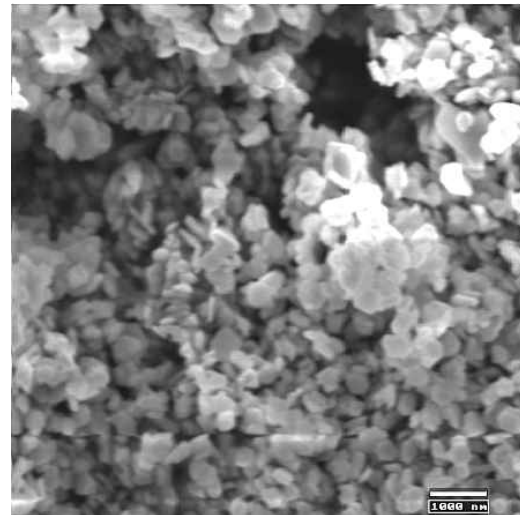


Abbildung 79 Bruchfläche eines vibrationsvertropften Granulats aus Bariumhexaferrit

4.1.3.3 Magnetische Eigenschaften der Partikel

Für die oben beschriebene Herstellung der Partikel werden unterschiedliche magnetische Primärmaterialien eingesetzt.

Für weichmagnetische Partikel wird Mangan-Zink-Ferrit¹⁰ verwendet. Die Permeabilität des Massivmaterials liegt bei $\mu_r > 2000$ [Tri00]. Allerdings treten ab Flussdichten von ca. 0,3 T Sättigungserscheinungen auf. Diese Sättigungserscheinungen begrenzen die maximale Kraftwirkung bei hohen Flussdichten, d.h. im Nahbereich. Die kritische Kraftwirkung bei großen Wirkdistanzen wird auf Grund der wesentlich geringeren Flussdichte jedoch nicht beeinflusst. Gegenüber Eisenlegierungen, die eine höhere Sättigungsflussdichte besitzen, zeichnen sich

¹⁰ im folgenden auch als MnZn-Partikel bezeichnet

Ferrite durch eine deutlich größere Korrosionsbeständigkeit aus, die sie für den Einsatz in chemisch aggressiven Medien prädestiniert, da der Aufwand für eine inerte Kapselung geringer ist.

Für hartmagnetische Partikel werden Barium- und Strontiumhexaferrite¹¹ verwendet. Gegenüber anderen hartmagnetischen Materialien wie Aluminium-Nickel-Cobalt-Legierungen (AlNiCo) oder Seltenerdlegierungen wie Nedyum-Eisen-Bor (NdFeB) zeichnen sie sich vor allem durch ihre sehr hohe chemische Beständigkeit [Schü70] und ihre gute Verarbeitbarkeit als Pulver aus. Insbesondere NdFeB, das wesentlich höhere magnetische Parameter erreicht, ist auf Grund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff als Mikropulver nur in Inertatmosphäre zu verarbeiten.

Die magnetischen Parameter der Partikel werden in erster Linie von der effektiven Pulverdichte bestimmt. Die Zwischenräume (Porosität) zwischen den Pulverteilchen verursachen einen inneren Entmagnetisierungseffekt [Schü70] und damit eine Reduzierung der effektiven Parameter gegenüber dem Massivmaterial. Die Kennlinien der untersuchten Partikeltypen [Pro02] (Abbildung 80) und die Strukturaufnahmen (Abbildung 72 bis Abbildung 79) zeigen eine deutliche Korrelation zwischen Gefügedichte und magnetischem Verhalten. Mit zunehmender Dichte verbessert sich auch das magnetische Verhalten. Die Partikelherstellung durch Intensivmischung führt zu den besten mechanischen und magnetischen Eigenschaften. Im Vergleich zu den Kern-Hülle-Partikeln sind auch die Kennlinien von weichmagnetischen Kompositpartikeln mit einem Gewichtsanteil von 50% bzw. 30% MnZn-Ferrit dargestellt. Man erkennt die deutlich schlechteren magnetischen Eigenschaften, die sich aus der geringeren effektiven Dichte des magnetischen Materials ergeben.

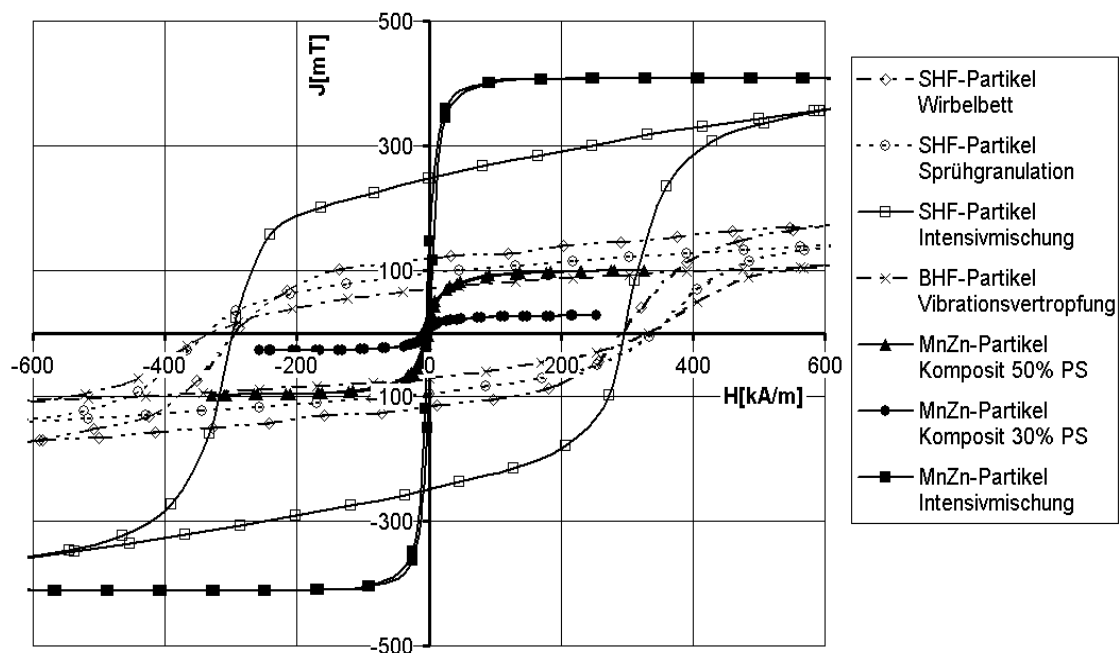


Abbildung 80 Magnetisierungskennlinien $J(H)$ der weich- und hartmagnetischen Partikeltypen

In Tabelle 4 sind die wesentlichen Hauptparameter (remanente Polarisation J_R , Sättigungspolarisation J_S , Koerzitivfeldstärke j_{H_C}) für die getesteten hart- und weichmagnetischen Kern-Hülle-Partikel zusammengestellt.

¹¹ im folgenden als BHF- bzw. SHF-Partikel bezeichnet

Partikeltyp	J_R mT	jH_C kA/m	J_s mT
Wirbelbett (hartmagnetisch)	190	251	360
Sprühgranulation (hartmagnetisch)	94	339	167
Intensivmischung (hartmagnetisch)	255	305	285
Intensivmischung (weichmagnetisch)	<50	<1	410
Vibrationsvertropfung (hartmagnetisch)	72	333	82

Tabelle 4 Magnetische Kennwerte verschiedener hart- und weichmagnetischer Partikeltypen

In Abbildung 81 werden die im Gradientenmagneten gemessenen magnetischen Kraftkoeffizienten, das heißt die auf den Partikelradius bezogenen Kraftwirkungen verglichen.

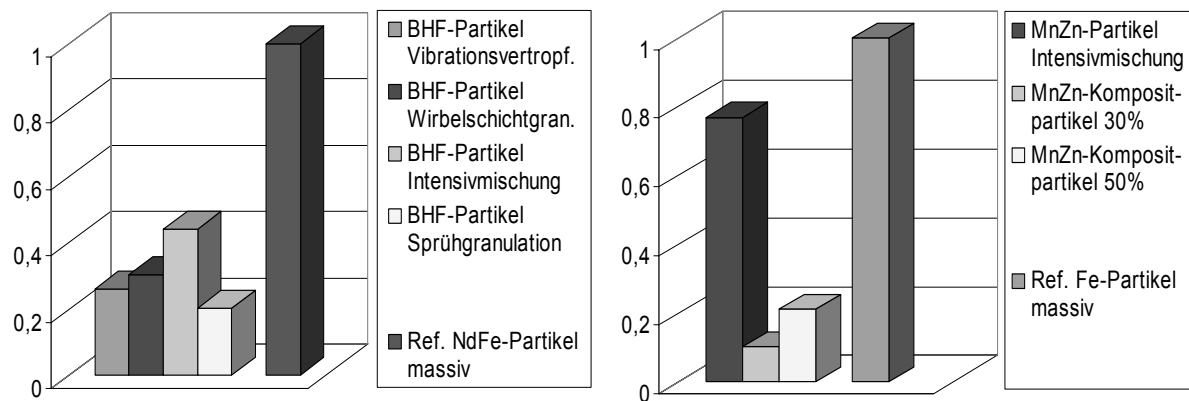


Abbildung 81 Normierte magnetische Kraftkoeffizienten der untersuchten Magnetpartikeltypen (hartmagnetische Partikel - links, weichmagnetische Partikel - rechts)

Die Koeffizienten sind in der Darstellung jeweils auf die Kraftkoeffizienten von Vergleichspartikeln aus Massivmaterial normiert (hochenergetisches NdFeB bzw. weichmagnetisches Eisen). Der Vergleich der durch die untersuchten Granulierverfahren hergestellten Partikel hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften (Tabelle 4 und Abbildung 81) bestätigt die besondere Eignung der Intensivmischung für die Herstellung von magnetischen Funktionspartikeln.

4.2 Mikroreaktionskammerplatten

Die Reaktionskammerplatten bestehen aus Arrays von Reaktionsgefäßen, die auf einer Trägerplatte angeordnet sind. Da diese Trägerplatten, insbesondere das Außenmaß der Platten und das Rastermaß der Kammern, die eigentliche Schnittstelle zu Synthese- und Analysegeräten definieren, haben sich einige Standards durchgesetzt [SBS03, Fei99]. Die standardisierten Außenmaße betragen 127,7 mm · 85,5 mm. In der folgenden Tabelle sind verschiedene Plattentypen mit den definierten Rastermaßen und typischen Reaktionskammer volumina sowie typischen Plattendicken zusammengestellt.

Kammerzahl	Rastermaß [mm]	Kammervolumen [μ l]	typ. Plattendicke [mm]
96	9	200 - 360	14,3
384	4,5	30 - 72	10,5-14,3
1536	2,25	2,4 - 11,2	3,3-10,5
(6144)	1,125	0,5 - 1,0	3,3

Tabelle 5 Geometrische Parameter typischer Reaktionskammerplatten

Das Rastermaß von 1,125 mm wird bei kommerziell verfügbaren Reaktionskammerplatten noch nicht verwendet. Bei Ausnutzung der standardisierten Plattenfläche ergibt sich für diese Rastermaße die in Klammern aufgeführte Kammerzahl von 6144. Bisher wurden mit diesem Raster jedoch nur spezielle Reaktionskammerplatten aus Silizium hergestellt, die aber kleinere Außenmaße aufweisen.

4.2.1 Anforderungen an die Reaktionskammerplatten

Damit die Reaktionskammerplatten auch mit etablierten Laborgeräten verwendet werden können, werden die oben genannten Standardabmessungen auch für die Platten mit integriertem Magnetsystem angesetzt. Es wird ein Rastermaß von 2,25 bzw. 1,125 mm angestrebt, das entspricht einer Kammerzahl von 1536 bzw. 6144. Um ein leichtes Passieren der magnetischen Partikel zu ermöglichen, soll der Durchmesser der freien Kammeröffnung mindestens 1,2 mm bzw. 0,6 mm betragen. Die Plattendicke soll möglichst gering sein, um die erforderliche Wirkdistanz des magnetischen Systems klein zu halten.

Die Materialauswahl für die Titerplatten hängt von den vorgesehenen Reaktionen und vor allem von den dafür notwendigen Lösungsmitteln ab. Für einige Verfahrensgruppen, z.B. die Synthese von Peptiden, bei denen Lösungsmittel wie Trifluoressigsäure und Dichlormethan bei niedrigen Temperaturen zum Einsatz kommen, ist die Verwendung von speziellen Kunststoffen möglich. Geeignet sind Kunststoffe mit hinreichender Beständigkeit wie Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen (FEP) oder Perfluoralkoxypolymer (PFA) [Bra03]. Bei höheren Prozesstemperaturen und einem breiteren Substanzspektrum sind dagegen anorganische Materialien erforderlich. Auf Grund ihrer guten Strukturierbarkeit werden zunehmend Glas und Silizium eingesetzt. Daher wird in dieser Arbeit der Fokus ebenfalls auf Glas und Silizium gerichtet werden. Wesentliches Kriterium bei der Beurteilung der betrachteten Mikrostrukturierungsmöglichkeiten ist die notwendige Integration des Magnetsystems in die Reaktionskammerplatten.

4.2.2 Technologische Realisierungsmöglichkeiten

Aus dem in den letzten Jahren mit der Entwicklung der Mikrosystemtechnik stark gewachsenen Feld der Strukturierungstechnologien für Silizium und Glas [Men97, Fis00, Ehr02] werden hier nur einige ausgewählte Technologien betrachtet, die für die Herstellung tiefer Kavitäten besonders geeignet sind. Sequentielle Verfahren, bei denen die Kavitäten einzeln erzeugt werden, sind ebenfalls nicht berücksichtigt, da sie für eine wirtschaftliche Fertigung nicht in Frage kommen.

4.2.2.1 Nasschemisches Ätzen von Silizium

Beim nasschemischen Tiefenätzen von Silizium wird eine zweidimensionale ätzresistente Maskierung aus Siliziumoxid oder -nitrid durch einen chemischen Abtragsprozess in die Tiefe abgebildet. Die Richtungsabhängigkeit des chemischen Prozesses bestimmt die Art der Strukturabbildung. Die entstehende Strukturgeometrie kann durch das Aspektverhältnis A_{asp} charakterisiert werden, das sich aus dem Verhältnis der vertikalen Strukturdimension d_v zur horizontalen Strukturdimension d_h ergibt.

$$A_{asp} = \frac{d_v}{d_h} \quad (128)$$

Läuft der Prozess unabhängig von der Raumrichtung im Substrat überall mit gleicher Geschwindigkeit ab, so ergibt sich eine isotroper Abtrag (Abbildung 82).

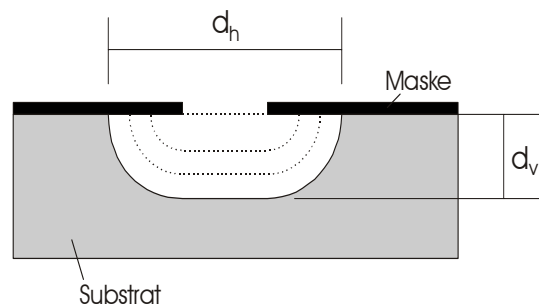


Abbildung 82 Prinzip des isotropen Ätzens

Das isotrope Ätzen ist nur für sehr flache Kavitäten geeignet (Aspektverhältnis $A_{asp} < 0,5$). Für tiefe Kavitäten mit Aspektverhältnissen $A_{asp} > 1$ sind anisotrop wirkende Verfahren erforderlich, bei denen die Ätzgeschwindigkeiten richtungsabhängig sind. Dabei wird die unterschiedliche Ätzgeschwindigkeit in den Kristallebenen in monokristallinen Siliziumsubstraten ausgenutzt. Durch die diamantartige Kristallstruktur des Siliziums (verschachtelte kubisch flächenzentrierte Gitter) sind die Bindungskräfte in den Hauptkristallebenen sehr unterschiedlich. In der $\{111\}$ -Ebene liegt die höchste Packungsdichte und stabilste chemische Bindung vor. Bei einem Oberflächenatom in dieser Ebene, an dem eine Ätzlösung angreifen muss, ragt nur jeweils eine freie Bindung aus der Fläche heraus und nur an dieser kann der Ätzangriff durch Anlagerung von Hydroxid-Ionen erfolgen. Dagegen stehen bei Atomen, die in der $\{100\}$ - und der $\{110\}$ -Ebene an der Oberfläche liegen, jeweils zwei freie Bindungen zur Verfügung [Men97]. Durch diese Bedingungen ist zum Herauslösen einzelner Siliziumatome aus einer $\{111\}$ -Ebene die höchste Energie erforderlich. Das hat zur Folge, dass die Ätzgeschwindigkeit senkrecht zu dieser Ebene wesentlich geringer ist als bei anderen Ebenen. $\{111\}$ -Ebenen wirken daher als Ätzstopfflächen. Die Ätzrate der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist bei üblichen Ätzlösungen etwa um den Faktor 400 [Zen03] kleiner als in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Zwei Varianten des anisotropen nasschemischen Siliziumätzens sind für die Herstellung von Reaktionskammern nutzbar. Bei Verwendung von (100)-Silizium lassen sich auf Grund der Lage der Kristallebenen nur Strukturen mit rechteckiger Öffnung herstellen (Abbildung 83).

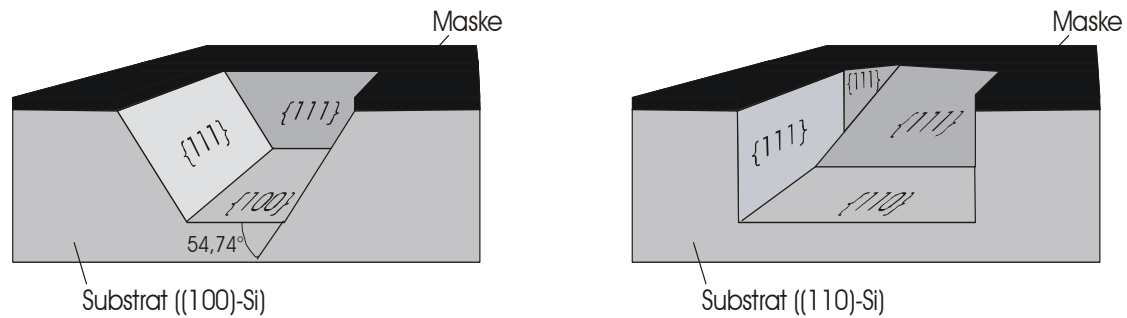


Abbildung 83 Prinzip des nasschemischen Ätzens von Silizium

Alle seitlichen Strukturwände stehen auf Grund der kristallografischen Struktur in einem Winkel von $54,74^\circ$ Grad zur Substratoberfläche. Damit kann das Aspektverhältnis nach (128) bei (100)-Silizium maximal $A_{\text{asp}} = 1,414$ betragen. Um eine definierte Kammertiefe zu erreichen, kann entweder ein zeitlicher Ätzstopp genutzt werden oder eine zusätzliche hochdotierte Ätzstoppschicht, die die für den Ablauf des Ätzvorgangs wesentlichen Elektronen [Men97] absorbiert. In gleicher Weise wirkt ein elektrochemischer Ätzstopp, bei dem durch eine externe Spannung die Menge der für den Ätzvorgang verfügbaren Elektronen gesteuert wird. Die einfachste Möglichkeit bei dünnen Kammerböden ist eine ätzresistente Schicht auf der Substratrückseite, z.B. aus Siliziumoxid oder -nitrid, welche von den Ätzlösungen kaum angegriffen wird. Verwendet man Silizium mit (110)-Orientierung, lassen sich Reaktionskammern mit senkrechten Wänden herstellen, allerdings sind dann auf Grund der Kristallstruktur keine rechteckigen Öffnungen möglich. Eine von Mayer [Pro02] realisierte Variante besitzt rautenförmige Kammeröffnungen mit Winkeln zwischen den Seiten von $70,5^\circ$ bzw. $109,5^\circ$ [Mes00]. Das Substrat muss dazu gleichzeitig von beiden Seiten des Wafers geätzt werden, um die beim einseitigen Ätzen auftretenden geneigten Ätzstopflächen (Abbildung 83) zu vermeiden. Dabei ergibt sich eine minimale Seitenlänge s_{min} der Raute von

$$s_{\text{min}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d, \quad (129)$$

wobei d die Dicke des Siliziumsubstrates ist.

Da die Kammern von beiden Seiten geätzt werden, muss der Kammerboden durch ein geeignetes Verbindungsverfahren nachträglich hinzugefügt werden. Wird der Kammerboden aus Silizium hergestellt, eignet sich insbesondere das Silizium-Direktbonden, und bei der Verwendung spezieller Gläser (z.B. thermisch angepasster Borosilikatgläser) ist auch ein anodisches Bonden möglich [Fis00]. Auf die Verbindungstechniken wird im Abschnitt 4.2.3.4 unter dem Aspekt der Magnetintegration noch näher eingegangen.

Mit beiden Verfahren wurden von Mayer Reaktionskammerplatten mit einem Mittenabstand der Kammern von $1125 \mu\text{m}$ hergestellt (Abbildung 84 und Abbildung 85) [Pro02].

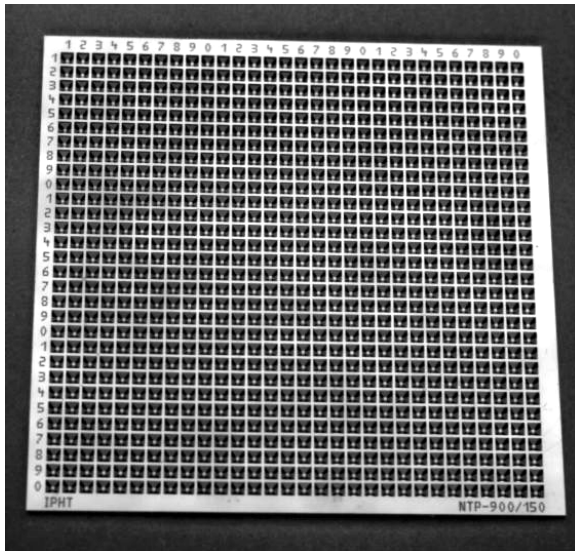


Abbildung 84 Reaktionskammerplatte aus (100)-Silizium (30mm · 30mm) und Detailaufnahme[Pro02]

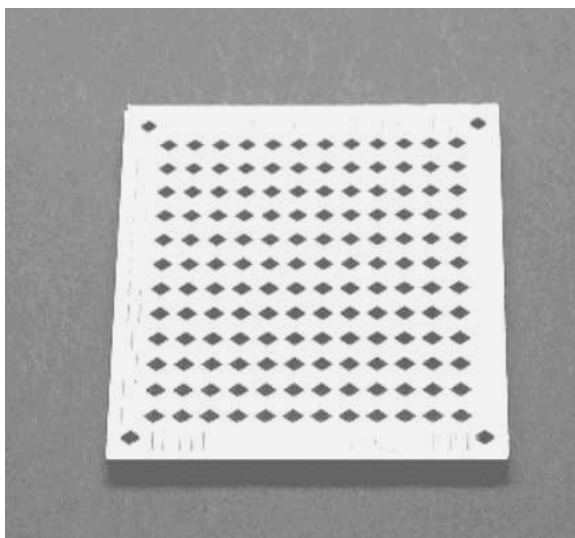


Abbildung 85 Testmuster einer Reaktionskammerplatte aus (110)-Silizium (15mm · 15mm) und Detailaufnahme [Pro02]

Alternativ zu diesem Verfahren lassen sich Kammern mit senkrechten Wänden auch in (100)-Silizium herstellen, wenn auch hier gleichzeitig von beiden Seiten geätzt wird. Voraussetzung dafür ist eine minimale Kantenlänge s der Kammern von

$$s_{\min} = \frac{d}{\sqrt{2}} \quad (130)$$

in Abhängigkeit von der Substratdicke d , um ein Durchätzen zu ermöglichen. Nach dem Durchätzen liegen an der Kante der ätzbegrenzenden $\{111\}$ -Ebenen (Kante K in Abbildung 86) andere Kristallebenen frei, an denen ein starker Ätzabtrag beginnt. Bei diesem seitlichen Ätzvorgang werden vorwiegend $\{110\}$ -Ebenen und höher indizierte Unterebenen abgetragen. Nach dem Prinzip von Wulff-Jaccodine [Hub93] kann das Voranschreiten der Ätzfront bei bekannten polaren Ätzgeschwindigkeiten v aus der Überlagerung der am langsamsten ätzenden Flächen ermittelt werden (Abbildung 86(A)).

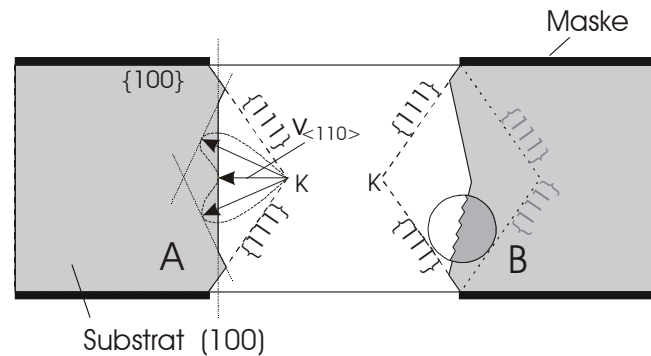


Abbildung 86 Entstehung senkrechter Seitenwände in (100)-Silizium durch definiertes Überätzen (nach Wulff-Jaccodine (A) und nach [Schr00] (B))

Die erforderliche Ätzzeit t ergibt sich für ein Siliziumsubstrat der Dicke d aus der Zeit für das Durchätzen (t_1) und der Zeit für das Seitenwandätzen (t_2) nach

$$t = t_1 + t_2 ,$$

$$t = \frac{d}{2 \cdot v_{\langle 100 \rangle}} + \frac{d}{2 \cdot \tan 54,74^\circ \cdot v_{\langle 110 \rangle}} . \quad (131)$$

Dabei ist $v_{\langle 100 \rangle}$ die Ätzrate in $\langle 100 \rangle$ -Richtung und $v_{\langle 110 \rangle}$ die Ätzrate in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Für eine Ätzlösung mit 40% KOH bei 90°C wurde in $\langle 100 \rangle$ -Richtung eine Ätzrate von $v_{\langle 100 \rangle} = 1,31 \mu\text{m}/\text{min}$ ermittelt und in $\langle 110 \rangle$ -Richtung eine Rate von $v_{\langle 110 \rangle} = 1,9 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Ätzraten und auch das Verhältnis der Ätzraten in den einzelnen Kristallrichtungen sind nicht konstant, sondern hängen von den spezifischen Substrateigenschaften wie Defektdichte, Verunreinigungen und Fehlorientierungen sowie den Ätzbedingungen (Zusammensetzung der Ätzlösung, Temperatur, Verunreinigungen) ab [Hei00]. Sato gibt z.B. für die verwendete KOH-Konzentration die Ätzraten bei 70°C mit $v_{\langle 100 \rangle} = 0,59 \mu\text{m}/\text{min}$ und $v_{\langle 110 \rangle} = 1,3 \mu\text{m}/\text{min}$ an [Sat88].

Die Versuche haben gezeigt, dass das oben beschriebene Ätzmodell nur eine grobe Näherung darstellt. Tatsächlich werden die beim seitlichen Ätzen entstehenden Flächen nicht durch einheitliche Kristallebenen gebildet, sondern setzen sich aus einer Vielzahl von räumlich unterschiedlich orientierten Stufen zusammen. Das entspricht dem von Schröder [Schr00] vorgeschlagenen Stufen-Fluss-Modell, bei dem angenommen wird, dass, von konvexen Ecken oder Kanten ausgehend, sich kontinuierlich flache Stufen bilden, die beim Ätzen voranschreiten. Durch die Überlagerung entsteht im vorliegenden Fall eine leicht konkave Kontur (Abbildung 86 (B)).

Die Phasen des Ätzprozesses sind in Abbildung 87 durch Schnittaufnahmen (REM) veranschaulicht.

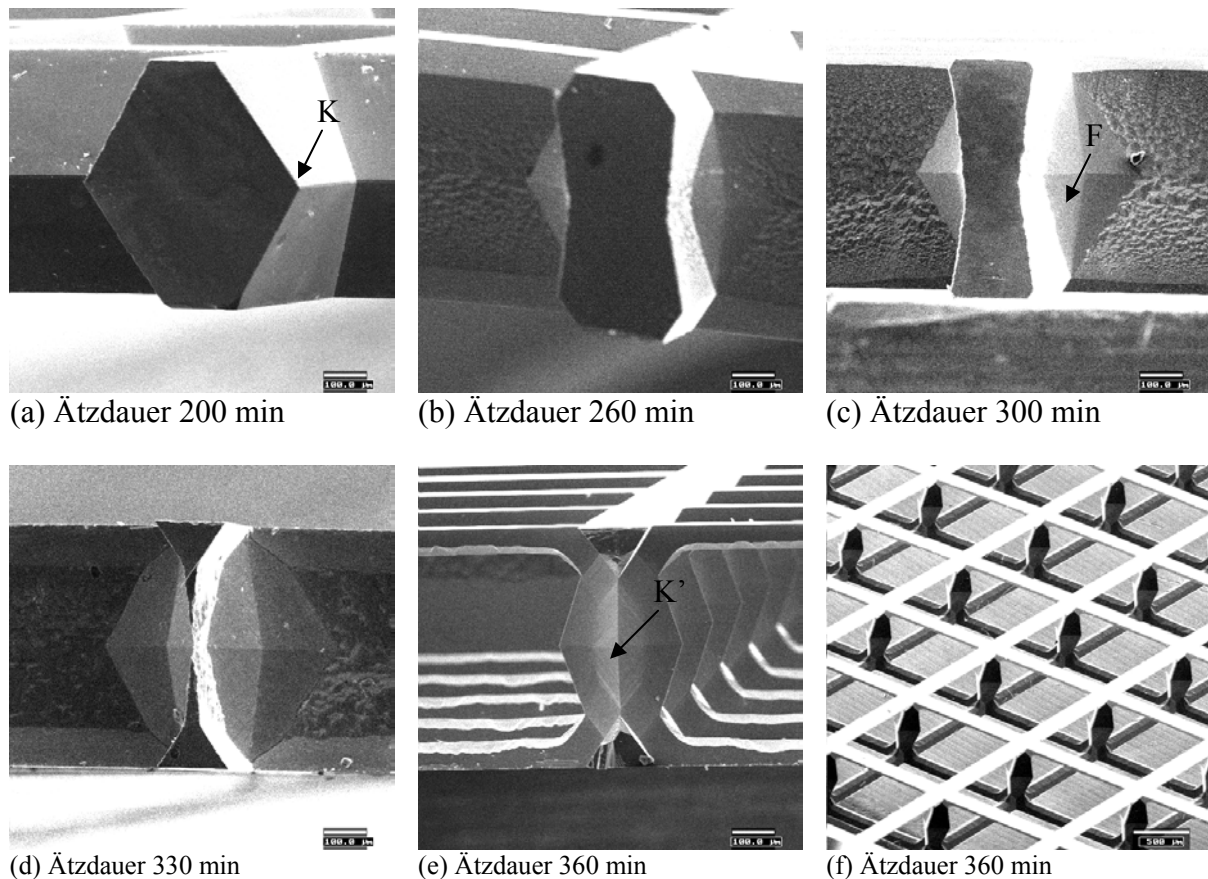


Abbildung 87 Ausbildung von Kammerwänden durch zeitlich definiertes Überätzen von (100)-Silizium in 40% iger KOH-Lösung bei 90°C (REM-Aufnahmen)

Nach dem Durchätzen (a) beginnt der Ätzangriff an der Kante K. Es bildet sich dann eine konkave Ätzfront aus (b), die immer weiter in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung voranschreitet. Durch zeitlichen Ätzstopp kann eine geeignete Kammergeometrie erreicht werden (c). In den Kammercken bilden sich stabilere Flächen (F) aus, die im Gegensatz zu den Kammerwänden eine gleichmäßige Stufenbedeckung besitzen. Wird weitergeätzt (d), bilden sich neue ätzbegrenzende $\{111\}$ -Ebenen aus und die Kammerwände werden letztlich durchgeätzt, so dass nur noch Stege und Säulen in den Kammercken (e,f) stehen bleiben, die durch wesentlich ätzstabilere Flächen gebildet werden. Auffällig bei diesen Strukturen ist, dass die konvexen Kanten K' (e) auch nach längerem Ätzen nicht verschwinden.

Ergebnisse

Das nasschemische Ätzen von Silizium erlaubt bei einer eingeschränkten Gestalt der Öffnung die Herstellung von Reaktionskammern mit senkrechten Wänden oder auch konkaver Kontur. Die Kammertiefe entspricht der Substratdicke. Für spezielle Anwendungen lassen sich Bodenmembranen herstellen. Hierbei sind jedoch keine senkrechten Wände realisierbar.

4.2.2.2 Trockenchemisches Ätzen von Silizium

Beim trockenchemischen Ätzen von Silizium wird analog zum nasschemischen Ätzen eine Maskenstruktur in die Tiefe abgebildet. Die aktiv ätzenden Substanzen liegen jedoch gasförmig vor. Es werden zwei Grundmechanismen genutzt:

- Physikalisches Ätzen

Durch ein Hochenergieplasma werden die Moleküle des Ätzgases soweit aktiviert, dass sie durch den Energieübertrag beim Auftreffen auf die Siliziumoberfläche einzelne Siliziumatome oder -cluster aus dem Kristall herauslösen können. Durch eine Vorzugsrichtung der Bewegung der hochenergetischen Teilchen kann eine Anisotropie des Ätzabtrages erreicht werden. Diese ist weitgehend unabhängig von der Kristallorientierung des Substrates.

- Chemisches Ätzen

Werden Reaktivgase wie Fluor- oder Chlorverbindungen zum Ätzen verwendet, kommt es im Plasma zur Bildung von Radikalen, die mit dem Silizium eine chemische Reaktion eingehen. Dabei entstehen gasförmige Reaktionsprodukte, die aus der Reaktionskammer abgesaugt werden können. Der Abtrag ist vorwiegend isotrop.

Parallel zum Ätzvorgang findet auch immer eine Kondensation aus der Gasphase statt. Der Kondensationsprozess hängt vor allem von der Temperaturverteilung im Reaktionsraum ab. Durch diese Kondensation wird der Ätzangriff teilweise gehemmt. Das Kondensat wirkt als Passivierungsschicht. Dieser Effekt kann zu einer Optimierung des Ätzprozesses genutzt werden.

Auf diesem Effekt basiert auch das von Lärmer und Schilp entwickelte Verfahrensprinzip des Advanced Silicon Etching (ASE[®]) [Lär94, Bha99]. Es ist durch einen zyklischen Wechsel von Passivieren und Ätzen charakterisiert (Abbildung 88).

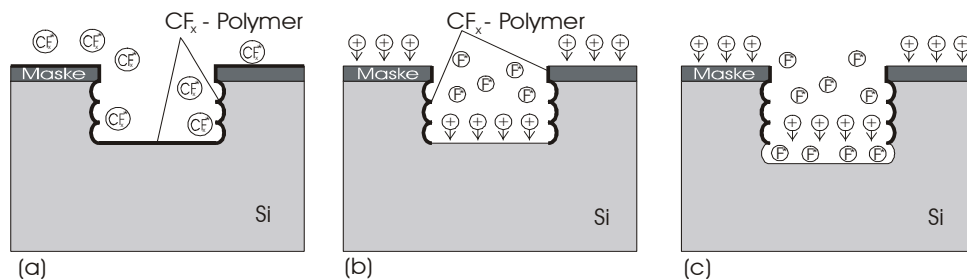


Abbildung 88 Zyklus des anisotropen Silizium-Plasmaätzens mit dem ASE[®]-Prozess (nach [Bog02])
(a – Passivierung, b – Ätzen der waagerechten Passivierung, c – isotroper Ätzschritt)

In der Passivierungsphase wird ein gasförmiges Fluorcarbon (CF_4 oder C_4F_8) im Plasma zersetzt und zu einer Polymerisation angeregt, die zu einer Bedeckung des Substrates mit einer Fluorcarbon-Polymerschicht führt (Abbildung 88 (a)). In der anschließenden Ätz-Phase wird SF_6 eingeleitet und im Plasma zersetzt. Dabei wird zuerst durch den gerichteten Energieeintrag der im Plasma entstandenen Ionen die Fluorcarbon-Polymerschicht auf den waagerechten Flächen abgetragen (b). Am nun freiliegenden Strukturboden wird das Siliziumsubstrat durch die Fluorradikale isotrop abgetragen, während die Seitenwände durch die Polymerschicht geschützt sind (c).

Durch den zyklischen Wechsel von Passivierung und Ätzen entstehen senkrechte Wände mit einer wellenförmigen Oberfläche. Durch eine geeignete Wahl der Dauer beider Phasen kann die Welligkeit und auch Wandneigung variiert werden. Gegenüber anderen anisotropen Trockenätzverfahren wie dem Reaktiven Ionenätzen (RIE) oder dem Ionenstrahlätzen (IBE) [Büt91, Heu89, Fis00] wird durch den eigentlich isotropen Siliziumätzvorgang eine deutlich höhere Ätzrate erreicht (ca. 2-20 $\mu\text{m}/\text{min}$ [STS03]). Der ASE[®]-Prozess erlaubt Aspektverhältnisse bis etwa $A_{\text{asp}} > 40$ [STS03]. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Strukturierungsverfahren kann die Öffnung der Kavitäten beliebig gestaltet werden. Die minimale Öffnungsgröße ist nur durch die Strukturierungsmöglichkeiten der Maskierungs-

schicht begrenzt. Die Strukturtiefe ist primär durch die Standzeit der Maskierung begrenzt. Bei üblichen Polymermaskierungen wird eine Selektivität von ca. 100:1 von Substratmaterial zu Maskierungsmaterial erreicht, so dass mit Dünnschichtresisten Struktur Tiefen von 100-200 μm erreichbar sind. Für größere Struktur Tiefen müssen entweder Dickschichtresiste oder Maskierungen aus SiO_2 eingesetzt werden. Bei Ätztests zur Herstellung von Mikroreaktionskammern mit einer SiO_2 -Maskierung wurde bei niedrigen Ätzraten von 2,5-3 $\mu\text{m}/\text{min}$ eine Selektivität von 350:1 zwischen Si und SiO_2 erreicht. Damit lassen sich mit einem thermischen Oxid von 1,7 μm Dicke Strukturen mit einer Tiefe $> 500\mu\text{m}$ ätzen. Bei geeigneter Rückseitenabdeckung ist es sogar möglich, vollständig durch das Substrat durchzuätzen. In Abbildung 89 sind Teststrukturen für Reaktionskammerplatten dargestellt. In den rechten Detailaufnahmen (Querschnitt) ist die typische Wellenkontur an den Seitenwänden zu erkennen. Bei den Ätztests konnte der Seitenwandwinkel im Bereich von $90^\circ \pm 2^\circ$ eingestellt werden.

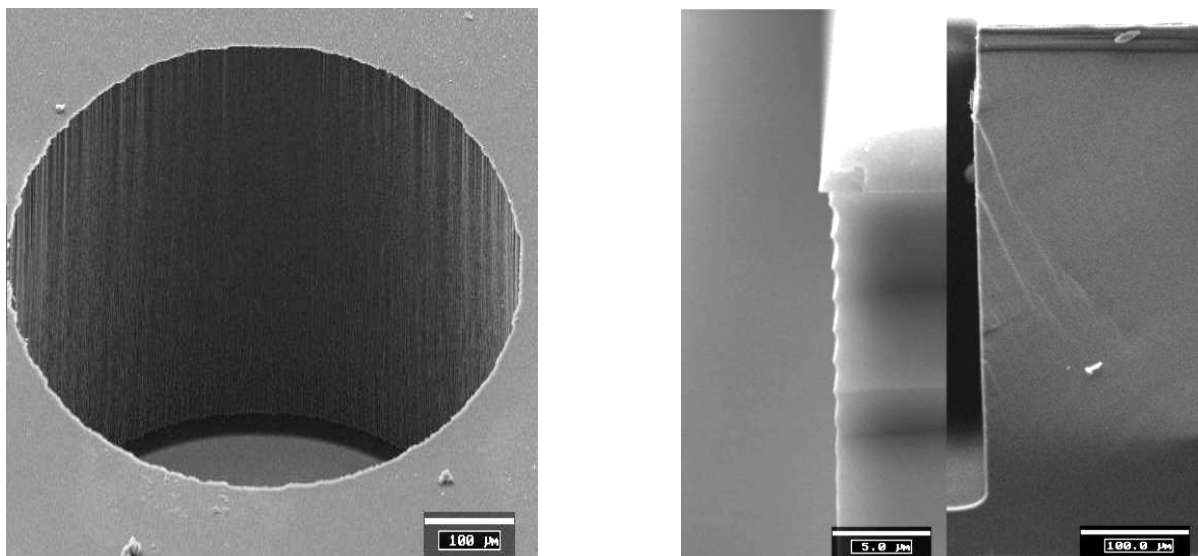


Abbildung 89 Mit dem ASE[®]-Prozess erzeugten Kavität (links) und Details der Seitenwand mit erkennbarer Wellenstruktur(rechts)

Ergebnisse

Das trockenchemische Ätzen (Plasmaätzen) von Silizium erlaubt die Herstellung von Reaktionskammern mit beliebiger Öffnungsgeometrie. Es sind senkrechte Kammerwände möglich. Die Wandneigung kann durch Änderung der Prozessparameter variiert werden. Die Kammertiefe ist variabel; durchgehende Öffnungen sind möglich. Nachteilig ist der hohe Prozessaufwand, da das Ätzen im Einzelwaferprozess erfolgt. Wie bei allen Prozessen mit Silizium besteht eine pragmatische Beschränkung durch das wirtschaftlich prozessierbare Waferformat, das gegenwärtig meist auf 4 Zoll (100 mm) Durchmesser beschränkt ist.

4.2.2.3 Ätzen von Glas

Auf Grund der amorphen Struktur von Glas verläuft ein chemischer Ätzprozess im homogenen Glasmaterial generell isotrop. Analog zum isotropen Siliziumätzen gilt daher für das Aspektverhältnis $A_{\text{asp}} < 0,5$.

Eine Anisotropie lässt sich jedoch durch eine lokale Änderung der Struktur des Glases erreichen. Eine Möglichkeit besteht in der lokal begrenzten bestrahlungsbedingten Kristallisation des Glases. Die Kristallphase ist meist sehr viel schneller löslich als die amorphe Phase.

Durch Dotierung kann bei einigen Glassorten eine Fotosensibilisierung erreicht werden, die dazu führt, dass sich in Bereichen, die mit hoher UV-Dosis bestrahlt werden, durch einen fotochemischen Prozess bei einer anschließenden Temperung Kristallisationskeime ausbilden, die zu einer lokal begrenzten Kristallisation führen. Zur Dotierung wird beispielsweise Silber-(Ag) und Cer-Ionen (Ce) verwendet [Har98]. Durch die Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht (310-320 nm) gibt Cer Elektronen ab, die die Silberionen zu atomarem Silber oxidieren. Die Silberatome agglomerieren in einer ersten Temperphase bei ca. 500°C und bilden dadurch Keime, an denen bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis ca. 600°C in der zweiten Temperphase eine lokale Glaskristallisation einsetzt.

Verfügbare fotosensible Gläser basieren auf dem Dreistoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Schm94], z.T. ergänzt durch weitere oxydische Zusätze [Ehr02]. Für die Belichtung sind Masken aus Kieselglas erforderlich, dessen Absorptionskante unterhalb der Belichtungswellenlänge von 320 nm liegt. Alternativ kann mit einer Zwischenmaske gearbeitet werden, die durch einen Standard-Lithographieprozess in einer direkt auf dem Glassubstrat aufgetragenen Aluminiumschicht erzeugt wird. Die grundsätzliche Prozessfolge für beide Varianten der Maskierung ist in Abbildung 90 dargestellt.

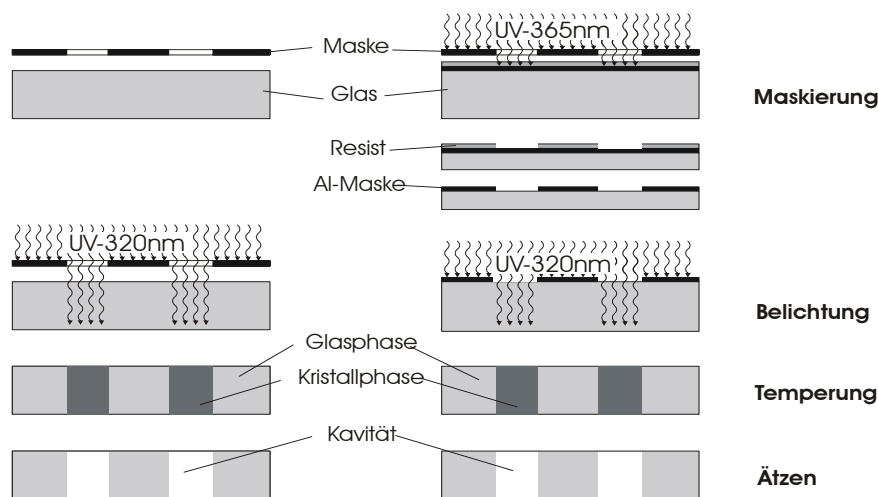


Abbildung 90 Prozessfolge zur Fotostrukturierung von Glas (links Direktmaskierung, rechts mit Al-Zwischenmaske)

Diese beiden Verfahrensvarianten erlauben beliebige laterale Strukturgeometrien. Die minimale Strukturdimensionen liegt unter $20\ \mu\text{m}$ bei einem maximalen Aspektverhältnisse von >20 . Durch den großen Ätzratenunterschied zwischen der amorphen und kristallisierten Phase von über 1:20 werden Wandwinkel von ca. 88° erreicht, d.h. die Strukturen verjüngen sich in geringem Maße zum Strukturboden. Die bisher technisch realisierte Ätztiefe von über $2000\ \mu\text{m}$ ist für Reaktionskammerplatten ausreichend. Begrenzend wirkt dabei die mit der Materialdicke zunehmende Absorption, so dass die Schwellenergie für die Bildung von Kristallisationskeimen bei höheren Glasdicken innerhalb technisch sinnvoller Belichtungszeiten nicht mehr erreicht wird, bzw. in oberflächennahen Bereichen bereits starke streuungs- und beugungsbedingte Fehler auftreten. Einige Teststrukturen, die für Reaktionskammerplatten in fotostrukturiertem Glas hergestellt wurden, zeigen Abbildung 91 und Abbildung 92.

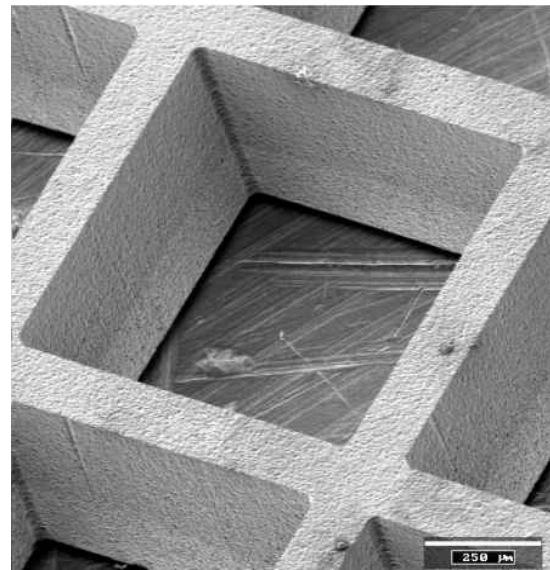
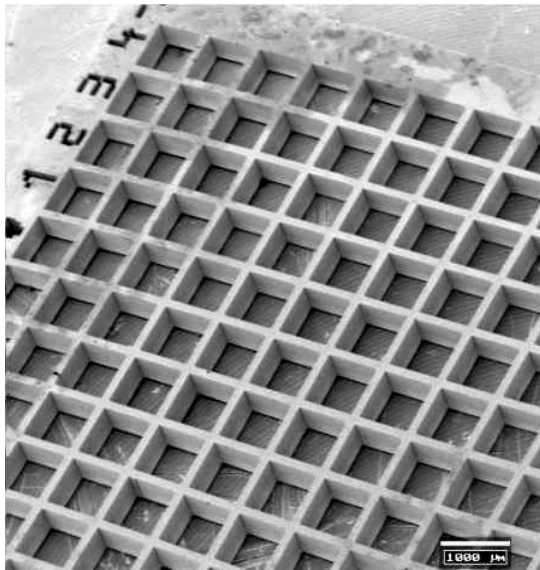


Abbildung 91 Teststrukturen für quadratische Reaktionskammern in fotostrukturiertem Glas ohne Boden (Übersichts- und Detailaufnahme)

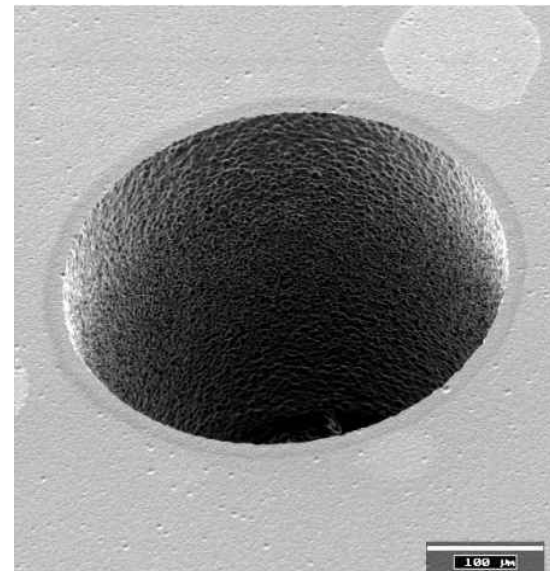
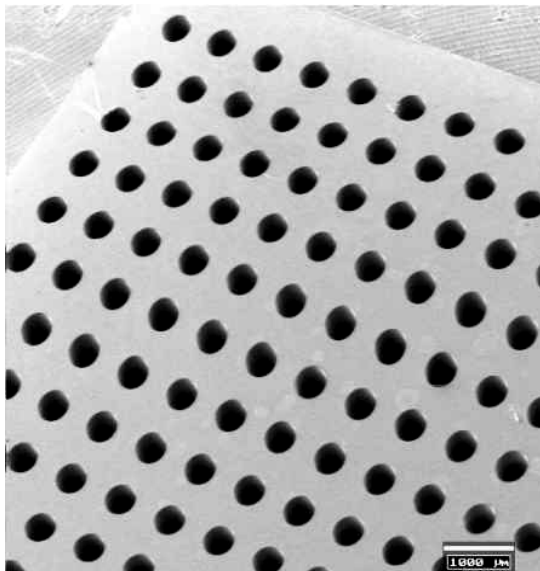


Abbildung 92 Teststrukturen für runde Reaktionskammern in fotostrukturiertem Glas (Übersichts- und Detailaufnahme)

Die Rauigkeit der Oberfläche der geätzten Kammerwände resultiert aus der Größe der herausgelösten Kristallite [Mro03, Ehr02]. Die dargestellten Strukturen sind durch einen Zweiseitenätzprozess hergestellt worden, d.h. das Substrat war vollständig von der Ätzlösung umspült, so dass der Ätzangriff von beiden Seiten erfolgte. Die Fotostrukturierung von Glas ermöglicht grundsätzlich aber auch die Herstellung von nur einseitig geöffneten Kavitäten. Dies kann entweder durch einen Einseitenätzprozess mit zeitlichem Ätzstopp erreicht werden oder durch eine intensitätsbegrenzte Belichtung [Har98]. Durch eine sehr genau dosierte Belichtungsenergie kann die Kristallisationszone in der Tiefe begrenzt werden. Dadurch stoppt der Ätzprozess am Boden der Kristallisationszone.

Bei den Versuchen zum tiefenbegrenzten Ätzen musste allerdings festgestellt werden, dass die erzielte Homogenität des Ätzabtrages über die Substratfläche nicht ausreichte, um die notwendigen dünnen Kammerböden ($d \sim 100\mu\text{m}$) herzustellen.

Ergebnisse

Das nasschemische Ätzen von Glas in Kombination mit der Fotostrukturierung ermöglicht die Herstellung von Reaktionskammern mit beliebiger Öffnungsgeometrie mit nahezu senkrechten Kammerwänden. Die Kammertiefe kann durch die Wahl der Substratdicke bis ca. 2000 μm festgelegt werden. Das fotosensible Glas, das z.B. als FOTURAN[®] (Fa. Schott-Glaswerke) kommerziell verfügbar ist, ist im Vergleich zu anderen hier diskutierten Substratmaterialien relativ teuer. Die chemische Beständigkeit insbesondere gegenüber Wasser ist schlechter als bei üblichen Laborgläsern (Säuren Kl. 2, Laugen Kl. 2, Wasser Kl. 5 [Har98]). Für spezielle Einsatzfälle werden Reaktionskammerplatten aus fotostrukturiertem Glas auch kommerziell angeboten [Mik02].

4.2.2.4 Mikropulverstrahlen von Glas

Eine Strukturierung von Glas ist auch durch einen mechanischen Abrasionsprozess möglich. Dabei werden harte Partikel (z.B. Korund (Al_2O_3) oder Siliziumkarbid (SiC)) mit hoher Energie auf die Glasoberfläche geschleudert. Die Beschleunigung der Partikel erfolgt durch einen Trägergasstrom, der selbst wiederum durch eine Düsenanordnung beschleunigt wird. Beim Auftreffen eines Partikels kommt es zu einem Energieübertrag. Bei einer geeigneten Werkstoffpaarung wird die kinetische Energie der Teilchen überwiegend in Verformungsenergie des Substratmaterials umgewandelt. Bei duktilen Materialien mit großem plastischem Verformungsvermögen entsteht eine bleibende Deformation. Bei sprödbrechenden Materialien wie Glas oder auch Silizium kommt es auf Grund des lokal konzentrierten Energieeintrages zu einer Rissbildung und dadurch zu einem Materialabtrag, d.h. die Energie wird durch Bildung neuer Oberflächen umgesetzt. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 93 dargestellt.

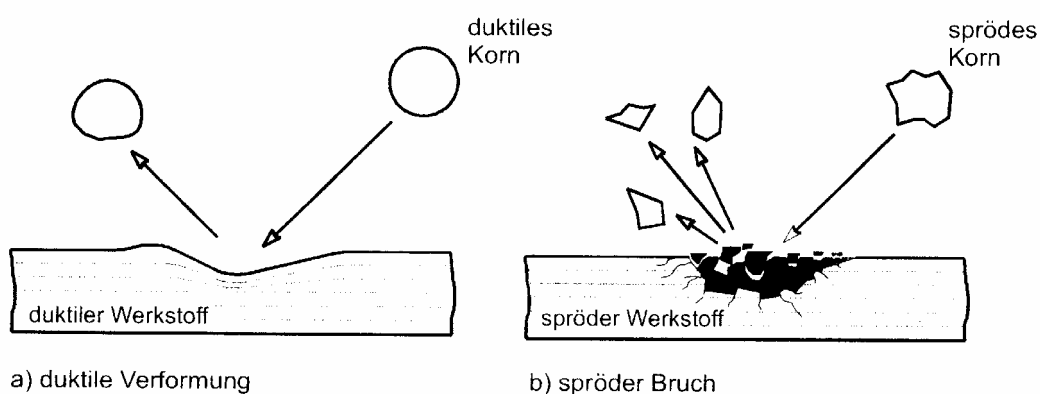


Abbildung 93 Wirkungsweise hochbeschleunigter Partikel beim Auftreffen auf duktile (a) und sprödbrechende (b) Werkstoffe [Bot00]

Entscheidend für den Materialabtrag ist die eingebrachte Impulsenergie W_{kin} der Strahlpartikel, die Härte und die Bruchzähigkeit der Partikel und des Substratmaterials sowie die Berührungsfläche der Partikel, d.h. der lokalen Energiedichte. Bothen [Bot00] hat ein

Prozessmodell des Mikropulverstrahlens vorgestellt, das auf der Proportionalität des Abtragsvolumens V_{ab} und der durch den Energieeintrag W_O neu gebildeten Oberfläche A_O basiert. Aus

$$V_{ab} = \tau_M \cdot A_O \quad \text{und} \quad A_O = \frac{W_O}{K_{Ic}^2} \cdot E \quad (132)$$

folgt

$$V_{ab} = \tau_M \cdot \frac{W_O}{K_{Ic}^2} \cdot E. \quad (133)$$

Dabei ist E das Elastizitätsmodul und K_{Ic} die Bruchzähigkeit des Materials. Der Faktor τ_M ist ein Proportionalitätsfaktor zwischen neu geschaffener Oberfläche und Abtragsvolumen. Bei gegebener Paarung Substrat und Strahlgut ist der Volumenabtrag also proportional zum Energieeintrag und damit proportional zur Geschwindigkeit des Strahlgutes.

Das Pulverstrahlen wird traditionell in der Technik zur großflächigen Oberflächenmodifikation eingesetzt. Eine Anwendung zur Mikrostrukturierung ist erst seit wenigen Jahren zu beobachten. Bothen [Bot00] hat ein Verfahren zur Herstellung geometrisch definierter Mikrostrukturen vorgestellt, bei dem ein Mikrostrahl zur Strukturdefinition genutzt wird, d.h. die Struktur wird durch einen lokal begrenzten seriellen Abtragsprozess erzeugt. Die kleinsten verwendeten Düsendurchmesser liegen bei 250 μm . Einen anderen Ansatz zur Mikrostrukturierung wählte Frank [Fra02a-c] durch die Verwendung von abrasionsbeständigen Masken. Durch einen großflächigen Partikelstrahl und eine geeignete Relativbewegung von Strahl und Substrat wird eine im zeitlichen Mittel konstante Strahlmitteldichte auf der gesamten Substratoberfläche und damit ein konstanter Energieeintrag erreicht. Eine Maskierung aus einem Material mit sehr großer Bruchzähigkeit deckt dabei die nicht zu strukturierenden Bereiche ab (Abbildung 94).

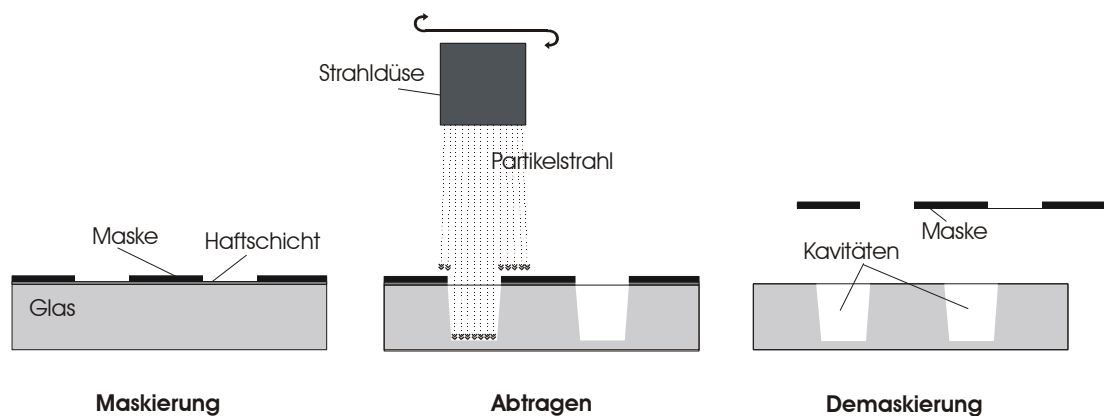


Abbildung 94 Prinzip des maskierten Mikropulverstrahlens

Als abrasionsbeständige Maskierungsmaterial werden vorzugsweise gehärtete Stahlbleche verwendet, die fotolithografisch strukturiert werden. Die Selektivität, d.h. das Verhältnis der Abtragsraten von Substrat und Maskierung hängt nach (133) vom Quadrat der Bruchzähigkeit K_{Ic} ab. In Tabelle 6 sind die Bruchzähigkeiten einiger relevanter Materialien zusammengestellt. Daraus ergeben sich Selektivitäten, die deutlich über denen der zuvor vorgestellten Prozesse liegen.

Material	Bruchzähigkeit K_{Ic} [MPa·mm ^{3/2}]
Quarzglas	20-27
Borosilikatglas	22-27
Kalk-Natron-Glas	20-28
Silizium	9,57(111), 15,44 (110), 23,40(100)
Epoxydharz	18
Polyvinylchlorid (PVC)	75
ABS	120
Aluminiumlegierungen	750-1050
Stahllegierungen	800-5400
Korund (Al ₂ O ₃)	150-200
Siliziumkarbid	190

Tabelle 6 Bruchzähigkeit von Substrat-, Maskierungs- und Strahlmaterialien [Mey99, Aue02, Blu87]

Allerdings ist das bei senkrechtem Strahlen erreichbare Aspektverhältnis kleiner als bei vergleichbaren anisotropen Plasmaätzverfahren. Bei den durchgeführten Versuchen stellte sich ein Wandwinkel zwischen 70° und 80° ein. Der Prozess der Strukturbildung ist in Abbildung 95 durch Schnittaufnahmen nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer veranschaulicht.

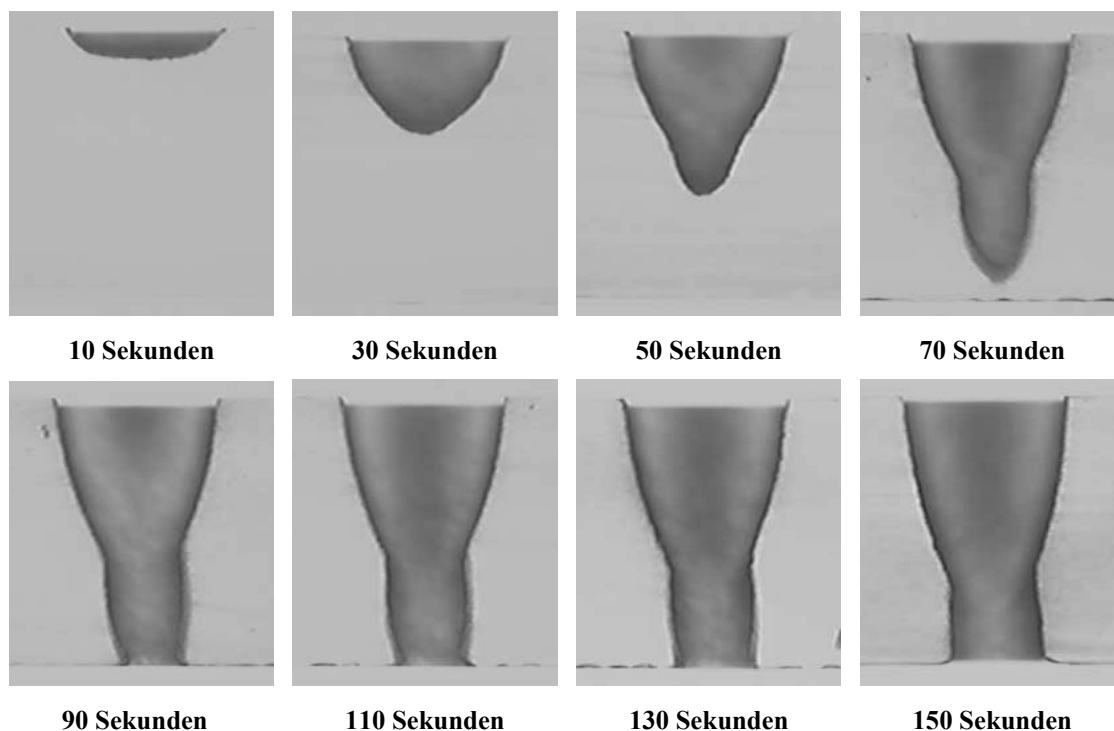


Abbildung 95 Strukturbildung beim Mikropulverstrahlen nach unterschiedlicher Strahldauer (Maskenöffnung 500µm – Maske wurde vor den Aufnahmen entfernt) [Ber03]

Im Gegensatz zum Strahlen mit Mikrodüse im Freistrahlfeld [Bot00] lässt sich die bei der Strukturbildung in einem maskierten Substrat entstehende Kontur nicht direkt aus der Strahlgeometrie ableiten. Da beim maskierten Mikropulverstrahlen mit großer Düsenöffnung und großem Düsenabstand zum Substrat gearbeitet wird (Düsensdurchmesser >8 mm, Abstand >80 mm), treffen die Partikel nahezu senkrecht auf dem Substrat auf. Durch die im

Vergleich zum Strahldurchmesser sehr kleinen Durchmesser der Maskenöffnungen und das mehrfache Überstreichen des maskierten Substrats mit dem Pulverstrahl ist die Auftreffwahrscheinlichkeit von Partikeln auf der gesamten Maskenapertur konstant. Ein Erklärungsansatz für die gefundenen Strukturen ergibt sich, wenn man davon ausgeht, dass die Partikel annähernd kugelförmig sind und der Materialabtrag am Berührungspunkt zum Substrat erfolgt. Da das pro Einzelpartikel abgetragene Volumen wesentlich kleiner ist als das Partikelvolumen (aus Freistrahlexperimenten lässt sich die Größenordnung des Volumenverhältnisses mit 100:1 abschätzen), ergibt sich in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser an der Maskenkante eine Zone, in der kein Abtrag erfolgen kann (Abbildung 96). An der daraus resultierenden geneigten Seitenwand treffen die Partikel nun schräg auf und werden reflektiert. Dadurch treffen sie auch den Strukturboden nicht mehr senkrecht, so dass der Wandwinkel mit fortschreitendem Abtrag zunehmend verflacht (Abbildung 95 - nach 10 und 30 s). Wenn die an der Seitenwand reflektierten Partikel die gegenüberliegende Wand treffen, kommt es dort durch den günstigeren Auftreffwinkel α' zu einem erhöhten Abtrag. Es bildet sich eine „Zipfelmützen“-Kontur aus.

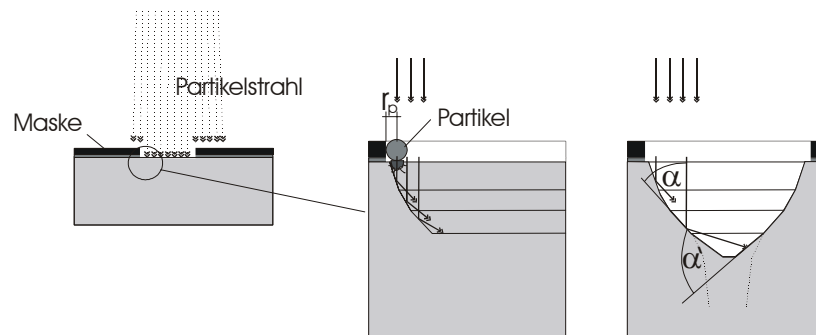


Abbildung 96 Erklärungsansatz für Reduzierung der Wandneigung und die Ausbildung von „Zipfelmützen“-Strukturen

Durch einen von Th. Frank vorgeschlagenen pendelnden Partikelstrahl kann der statistische mittlere Auftreffwinkel der Partikel an den Wandflächen geändert werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Wandwinkel zu erhöhen. Dieser Ansatz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. Die Strukturierung kann auch beidseitig erfolgen. Dieser Weg hat sich als pragmatisch für die Realisierung von Mustern für Reaktionskammerplatten erwiesen, da eine besonders günstige Kontur entsteht. Die Strukturbildung beim zweiseitigen Strahlen ist in Abbildung 97 in Schnittaufnahmen und einer Prinzipskizze dargestellt.

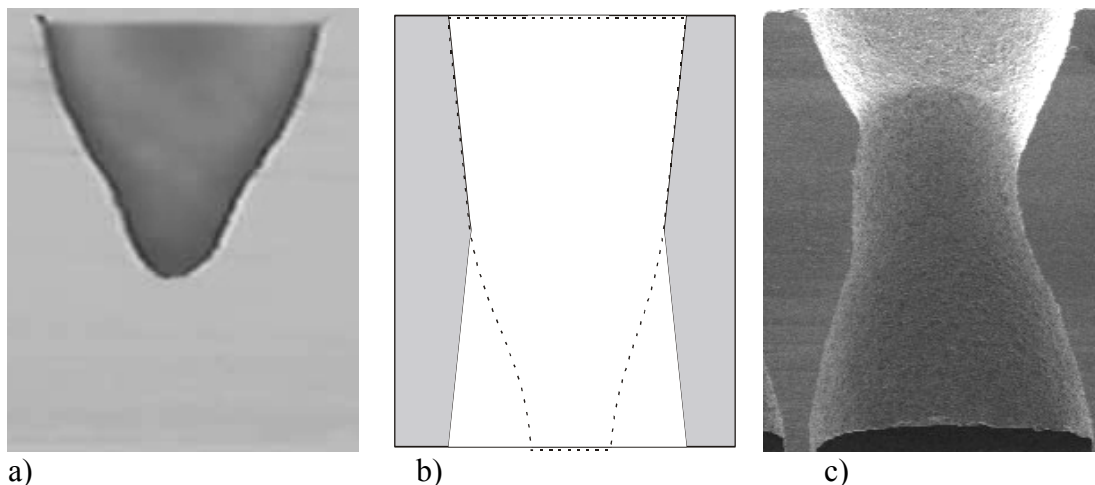


Abbildung 97 Strukturbildung durch zweiseitiges Strahlen (a - erster Strahlschritt, b – Prinzip der Konturüberlagerung, c – resultierende Kontur nach zweitem Strahlschritt)

Wenn die Strahldauer auf der Seite des Kammerbodens überwiegt, ergeben sich Kavitäten mit einem axialsymmetrischen Querschnitt, der an Erlenmeyer-Kolben erinnert. Diese Geometrie hat drei positive Aspekte:

- die nach innen geneigten Kammerwände im unteren Kammerbereich verhindern ein ungewolltes Herausreißen von Funktionskugeln durch Störfelder
- die Verjüngung des Kammerquerschnitts reduziert die Verdunstung von Lösungsmitteln in der Kammer
- der trichterförmige Einlass erleichtert das Absetzen der Funktionskugeln.

Einige Beispielstrukturen mit runden und quadratischen Maskenfenstern sind in Abbildung 98 gezeigt.

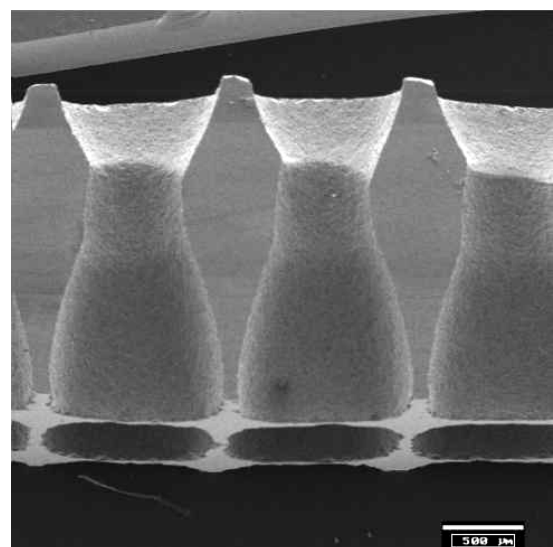
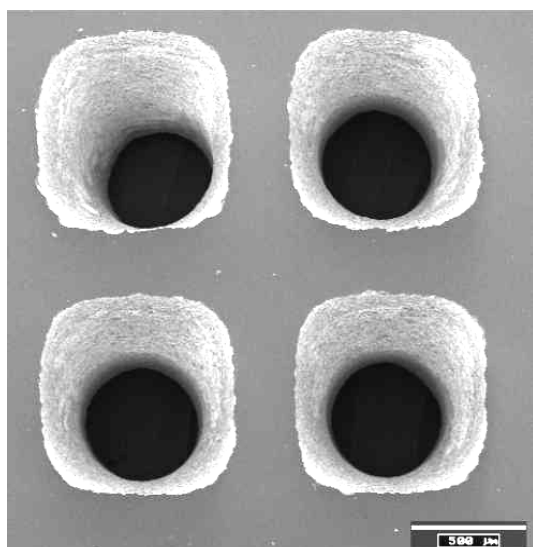
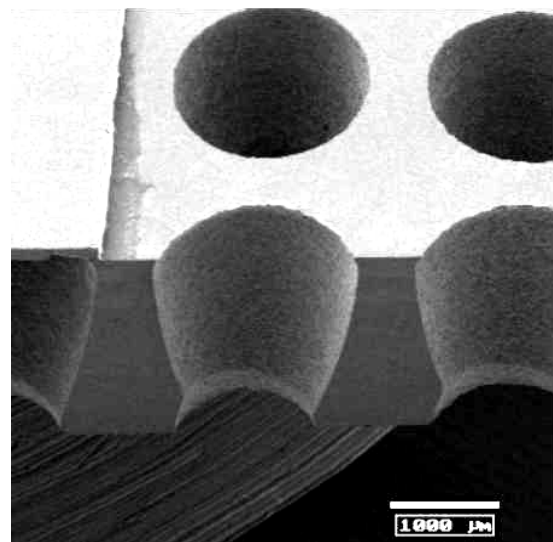
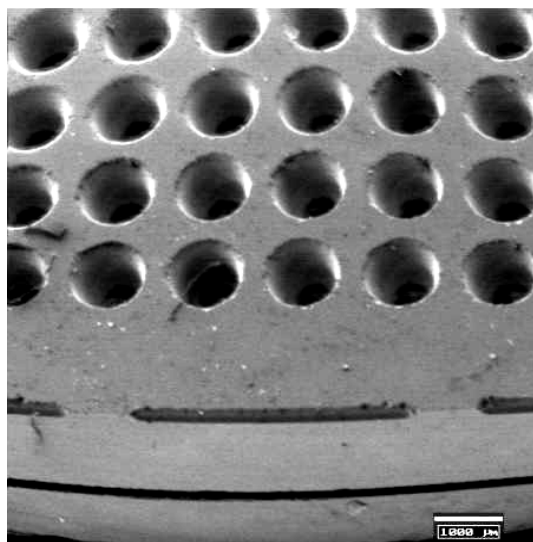


Abbildung 98 Mikropulvergestrahlte Teststrukturen für Reaktionskammerplatten mit runden (oben) und quadratischen (unten) Maskenfenstern (Überblicks- und Schnittaufnahmen)

Ergebnisse

Das Mikropulverstrahlen von Glas und anderen sprödbrechenden Materialien erlaubt die Herstellung von Reaktionskammern mit beliebiger Öffnungsgeometrie. Die minimale Strukturdimension liegt bei ca. 300 µm. Bisher wurden Strukturturen von mehr als 2000 µm erreicht. Es sind Kammerwände mit einer Wandneigung von max. 80° möglich. Die Kammer-tiefe ist variabel, durchgehende Öffnungen sind möglich. Bei beidseitigem Strahlen ist es auch möglich, nahezu senkrechte Kammern oder sich nach unten erweiternde Kammern herzustellen. Vorteilhaft ist das sehr breite Materialspektrum und die weitgehend freie Wahl der Substratgröße.

4.2.2.5 Vergleich der Herstellungstechnologien

Von den vorgestellten Technologien eignen sich grundsätzlich alle für die Herstellung von Kavitäten im geforderten Dimensionsbereich. In der Tabelle 7 wird eine Gewichtung der technologischen Ansätze vorgenommen. In der Wertung entspricht 1 einer geringen Eignung und 5 einer maximalen Eignung für das Anforderungskriterium. Der Vergleich erfolgt durch die Bildung des arithmetischen Mittels der ungewichteten Teilwertungen.

Kriterium	Nasschem. Si-Ätzen	Trockenchem. Si-Ätzen	Fotostruktur. Glas	Mikropulverstrahlen
Öffnungsgeometrie	1	5	4	3
Strukturgenauigkeit	4	5	3	1
Wandneigung	3	5	4	2
Kammertiefe	3	4	3	5
Substratgröße	3	3	4	5
Substratdicke	3	3	2	5
Materialanpassung	3	3	1	5
Prozessaufwand	3	1	3	5
Massenfertigung	4	2	3	5
Gesamtwertung	2,7	3,1	2,7	3,6

Tabelle 7 Bewertung der Fertigungstechnologien für Reaktionskammerplatten.

Das favorisierte Verfahren ist das Mikropulverstrahlen. Die bei diesem Verfahren vergleichsweise geringe Strukturgenauigkeit ist für die Anforderungen der Mikroreaktionskammerplatten ausreichend. Die Potentiale der anderen Verfahren werden hier nicht ausgenutzt. Dagegen sind die geringen Kosten und das breite Spektrum der strukturierbaren Materialien sowie die Möglichkeit, die Substratgeometrie frei zu wählen, die entscheidenden Vorzüge des Mikropulverstrahlens. Durch die Möglichkeit, nahezu beliebige Formate (z.Z. bis ca. 200 mm · 200 mm) zu prozessieren, können die Substrate kompatibel zum Standardformat der Reaktionsplatten von 127,7 mm · 85,5 mm [SBS03] bearbeitet werden. Bei der Verwendung von geätzten Siliziumplatten oder von fotostrukturierten Glasplatten ist diese

Substratgröße mit einem vertretbaren Prozessaufwand nicht zu realisieren. Es ist erforderlich, Hilfsrahmen [Pro02] zu verwenden, in denen mehrere kleinere Platten eingesetzt werden (Abbildung 99).

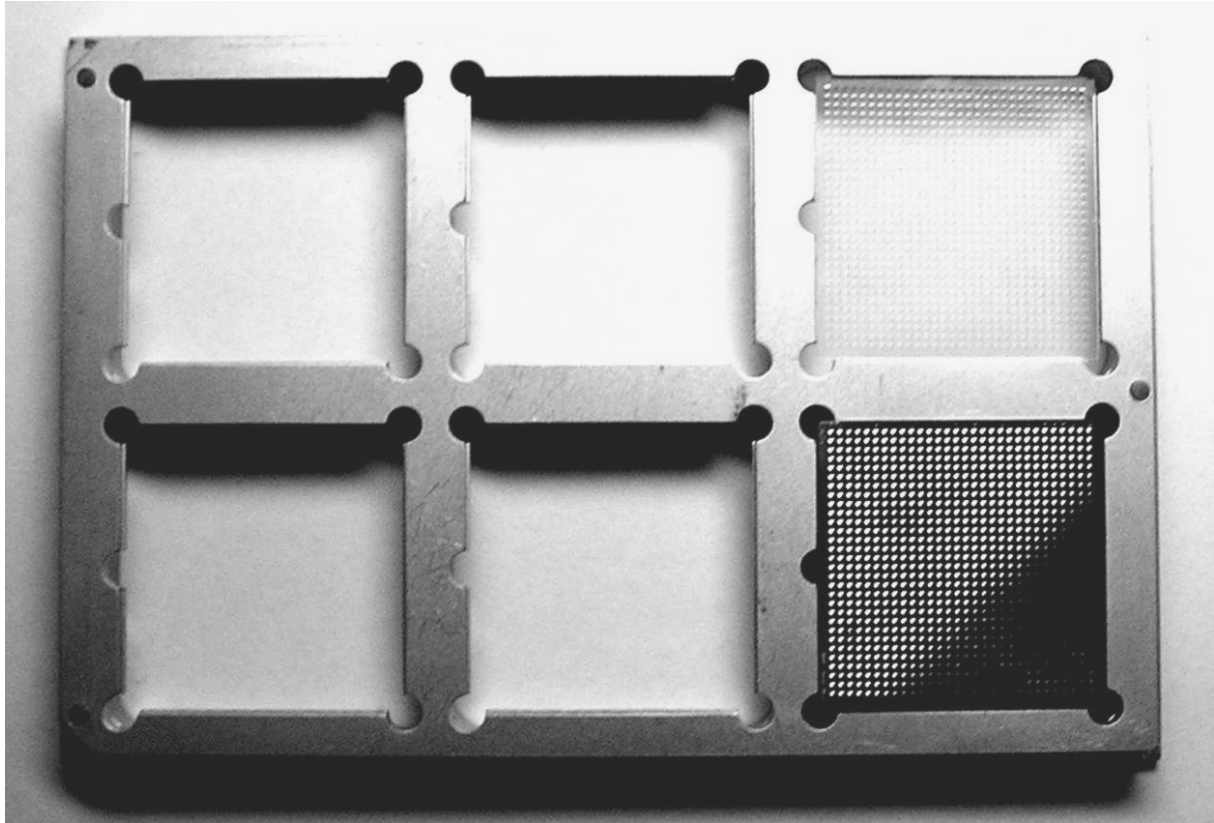


Abbildung 99 Trägerplattenrahmen mit Reaktionskammerplatte aus Glas (rechts oben) und aus Silizium (rechts unten) mit Kammerraster $1125\ \mu\text{m}$, Kammeröffnung $800\ \mu\text{m}$ [Pro02]

Für eine Fertigung in großer Stückzahl ist dieser Weg jedoch kaum zu akzeptieren, da der Fertigungs- und Montageaufwand der kompletten Reaktionskammerplatten keine kostengünstige Herstellung erlaubt.

Mit dem getesteten Verfahren des Mikropulverstrahlens ist es möglich, unterschiedliche Reaktionskammerformate herzustellen. In Abbildung 100 ist eine 1536iger und eine 6444iger-Reaktionskammerplatte gezeigt. Das Kammerraster beträgt $2250\ \mu\text{m}$ bzw. $1125\ \mu\text{m}$ und der Durchmesser der Kammeröffnung $1600\ \mu\text{m}$ bzw. $800\ \mu\text{m}$. Als Substrat wurde jeweils Borosilikatglas mit einer Dicke von $2200\ \mu\text{m}$ bzw. $1900\ \mu\text{m}$ verwendet. Die dargestellten Platten sind noch nicht mit Bodenplatten versehen.

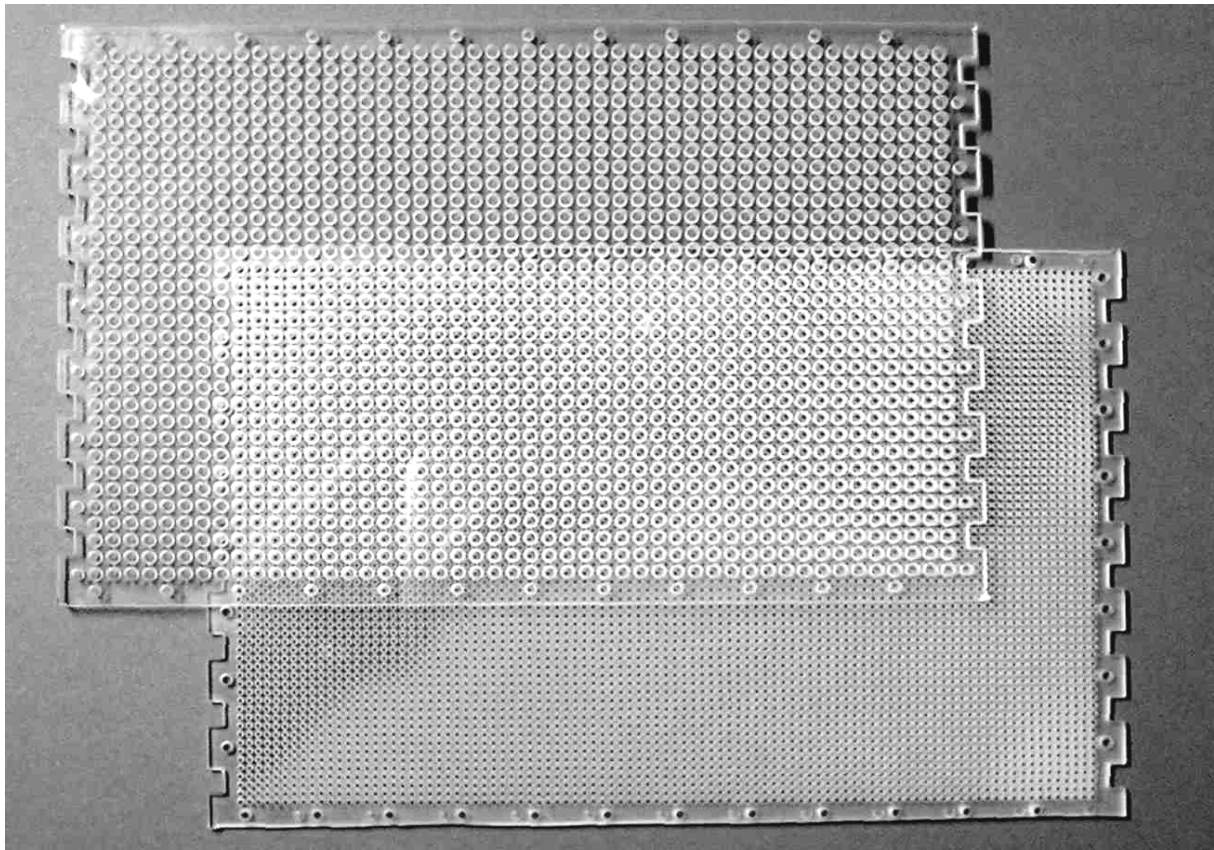


Abbildung 100 Mikropulvergestrahlte Reaktionskammerplatten aus Glas mit 1536 Kammern (Raster 2250 μm) und 6444 Kammern (Raster 1125 μm)

4.2.3 Integration des Magnetsystems

Die Reaktionskammerplatten für das magnetische Partikelhandling müssen eine Matrix magnetischer Elemente enthalten.

Magnetische Hochleistungswerkstoffe werden überwiegend über eine Pulverphase gefertigt [Schü70, Mic95]. Die Herstellung der funktionellen Formkörper erfolgt in der Regel durch Formpressen und anschließendes Sintern oder Aushärten eines Binders. Für die Magnetmatrix ist eine Verwendung von vorgefertigten Formkörpern auf Grund des Bestückungsaufwandes nicht sinnvoll.

Ein effizienter technologischer Ansatz ergibt sich bei einer direkten Herstellung der Magnetelemente in Formnestern in der Matrixanordnung der Reaktionskammern. Dies kann erreicht werden, wenn die Formnester durch Kavitäten gebildet werden, die analog zu den Reaktionskammern hergestellt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die bereits gewonnenen technologischen Erfahrungen bei der Herstellung der Reaktionskammern direkt zur Herstellung der Magnetkavitäten genutzt werden können.

Eine permanente Polarisierung des hartmagnetischen Materials kann nur erreicht werden, wenn die Pulverteilchen mechanisch fest verankert sind. Dazu ist ein geeigneter Binder erforderlich. Die Auswahl muss die möglichen Verarbeitungsbedingungen der zum Einsatz kommenden Magnetpulver berücksichtigen (siehe Abschnitt 4.2.3.2).

Technologisch günstig ist es, wenn die Reaktionskammern und die Kavitäten für die Magnetmatrix in getrennten Substraten hergestellt und diese anschließend verbunden werden. Der

mögliche Aufbau einer Reaktionskammerplatte mit integrierter Magnetmatrix ist in Abbildung 101 dargestellt.

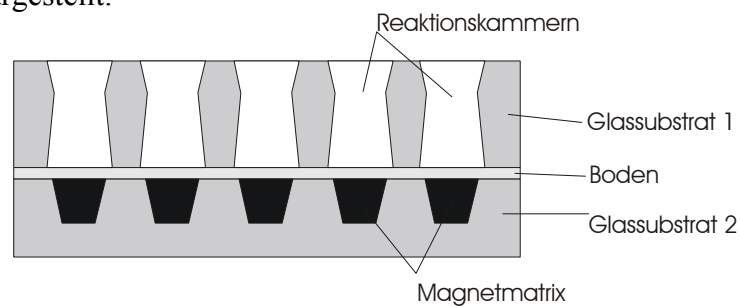


Abbildung 101 Prinzipieller Aufbau einer Reaktionskammerplatte mit integrierter Magnetmatrix

Diese Reaktionskammerplatten mit integriertem Magnetsystem sind sowohl für die Reaktionsführung als auch für den Transport einsetzbar.

4.2.3.1 Auswahl des magnetischen Materials

Abgesehen von den spezifischen Anforderungen der Formgebung gelten für die Auswahl des magnetischen Materials ähnliche Überlegungen wie bei den Partikeln. Da keine Freiformung von Kugeln, sondern eine Auffüllung von Kavitäten erforderlich ist, können neben den gut verarbeitbaren ferritischen Hartmagnetmaterialien (siehe Abschnitt 3.3.1) auch schwieriger zu verarbeitende Seltenerdmaterialien berücksichtigt werden. Auf Grund ihrer extremen Korrosivität ließ sich insbesondere NdFeB als Feinstpulver bisher nur unter Schutzgasatmosphäre verarbeiten. Ein neu entwickeltes kugelförmiges NdFeB-Material [Mag03] mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 40 μm ist jedoch so korrosionsbeständig, dass es auch unter Normalatmosphäre verarbeitet werden kann. Andere metallische magnetische Materialien wie AlNiCo erfordern Hochtemperaturesinterprozesse [Schü70], die eine technologische Integration nicht zulassen würden. Abbildung 102 und Abbildung 103 zeigen die Pulverstruktur des verwendeten Bariumhexaferritpulvers¹² und des NdFeB-Pulvers vom Typ MQP-S11-9 der Firma Magnequench®.

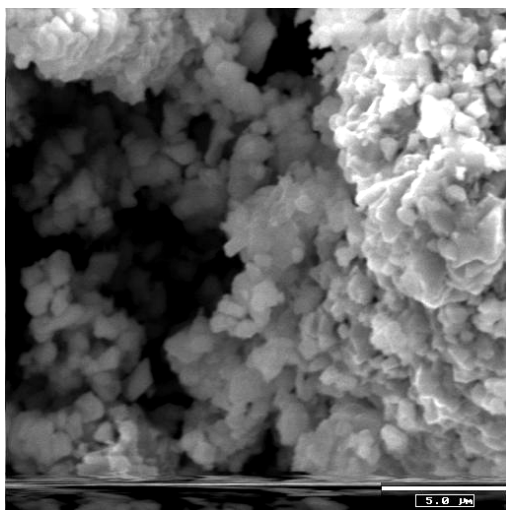


Abbildung 102 Bariumhexaferrit-Pulver

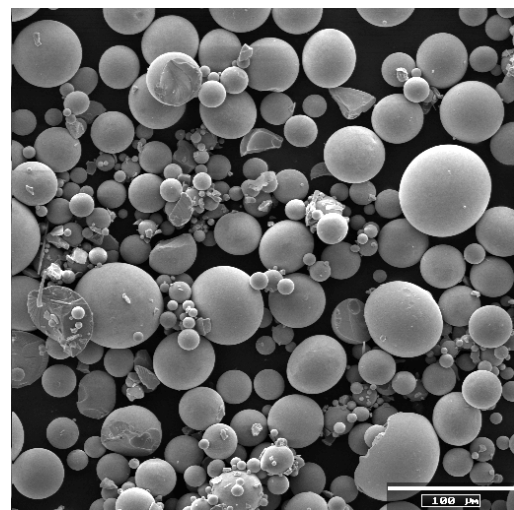


Abbildung 103 NdFeB-Pulver in Kugelkonfiguration (MQP-S-11-9)

¹² Alternativ zum Bariumferrit kann auch Strontiumferrit verwendet werden, das sehr ähnliche Eigenschaften aufweist. Sie wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet..

Das Bariumhexaferrit neigt stark zur Agglomeration. Typische Durchmesser der entstehenden Cluster liegen bei den verwendeten Pulvern bei 5 - 30 μm . In Tabelle 8 sind die charakteristischen Eigenschaften der bei den Versuchen verwendeten Magnetpulver zusammengestellt. Bei der Verarbeitung dieser Materialien zu kompakten Magneten in der Matrixanordnung müssen die bei der Dimensionierung angenommenen Materialparameter (Abschnitt 3.2.4.4) erreicht werden.

Eigenschaft	Bariumhexaferritpulver	NdFeB- MPQ-S-11-9
Bestandteile	BaO · 6Fe ₂ O ₃	Nd-Pr-Fe-Co-Ti-Zr-B-Leg.
Festkörperdichte [g/cm ³]	4,6-5,0	7,43
mittlere Partikelgröße [μm] d _{50%}	5-30 (Agglomerat)	35-55
Remanenzinduktion [mT]	200-440	730-760
Koerzitivfeldstärke [kA/m]	160-280	440
Curie-Temperatur [°C]	450	320
Einsatztemperatur [°C]	250	140-180

Tabelle 8 Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Magnetpulver [Bom03, Mag03]

4.2.3.2 Thermisches Verhalten der Magnetmaterialien

Ein wesentliches Kriterium bei der Auswahl geeigneter Technologien zum Einbringen des magnetischen Materials ist das Verhalten der Magnetmaterialien bei der thermischen Belastung im Verarbeitungsprozess. In Tabelle 8 sind die Curie-Temperaturen und die für den dauerhaften Einsatz kritischen Temperaturen der relevanten Magnetmaterialien zusammengestellt. Diese beziehen sich auf die reversiblen magnetischen Parameter. Das bedeutet, dass sich bei Überschreiten dieser Temperaturen zwar der magnetische Zustand ändert, diese Änderung aber durch ein erneutes Aufmagnetisieren aufgehoben werden kann. Für die Prozessauswahl sind insbesondere irreversible Strukturveränderungen bei den erforderlichen Prozesstemperaturen von entscheidender Bedeutung, die entweder das jeweilige Material oder die spezifischen Verarbeitungsbedingungen ausschließen können.

Die höchste mögliche Prozesstemperatur wird durch die beginnende Erweichung des Substratmaterials für die Reaktionskammerplatten bei der Glasübergangstemperatur T_G begrenzt (z.B. Borosilikatglas – $T_G = 525^\circ\text{C}$ [Scho03]). Daher wurden die beiden relevanten Magnetmaterialien für jeweils zwei Stunden mit steigenden Temperaturen belastet und danach magnetisch durch Aufnahme der BH-Kennlinie im Vibrationsmagnetometer (siehe Abschnitt 3.3.5.1) charakterisiert.

Für die Untersuchung der thermischen Belastbarkeit der Pulverwerkstoffe wurden alle Proben mit einem niedrig schmelzenden Glaslot G 018-174 [Scho01] als Binder vermischt (15 % Masse), dessen Glasübergangstemperatur bei 317°C liegt.

Das massive Bariumferrit wird üblicherweise in einem Hochtemperaturprozess bei über 1300°C verarbeitet. Der für das magnetische Verhalten bestimmende Ferritbildungsprozess setzt erst oberhalb von 900°C ein [Mic85]. Daher konnte erwartungsgemäß bei den untersuchten, bereits vorgesinterten und anschließend gemahlten Bariumhexaferritpulvern keine Änderung des magnetischen Verhaltens bei den verwendeten Temperaturen bis 650°C nachgewiesen werden.

Dagegen sind NdFeB-Magnete üblicherweise thermisch nur geringfügig belastbar. Herkömmliche pulverförmige NdFeB-Materialien oxidieren bereits bei Raumtemperatur so stark, dass eine Verarbeitung ohne Schutzgas nicht möglich ist. Bei dem neuen, unter Normalatmosphäre verarbeitbaren sphärischen Pulver MQP-S-11-9 [Mag03] konnte bis zu einer

Temperaturbelastung von 300°C keine signifikante Änderung der magnetischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Erst ab 350°C tritt eine deutliche Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung ein. Bei höheren Temperaturbelastungen ändert sich auch der qualitative Verlauf der Magnetisierungskennlinie (Abbildung 104). Für diese Veränderungen werden nicht mehr Oxidationsprozesse, sondern Änderungen des kristallinen Gefüges verantwortlich gemacht.

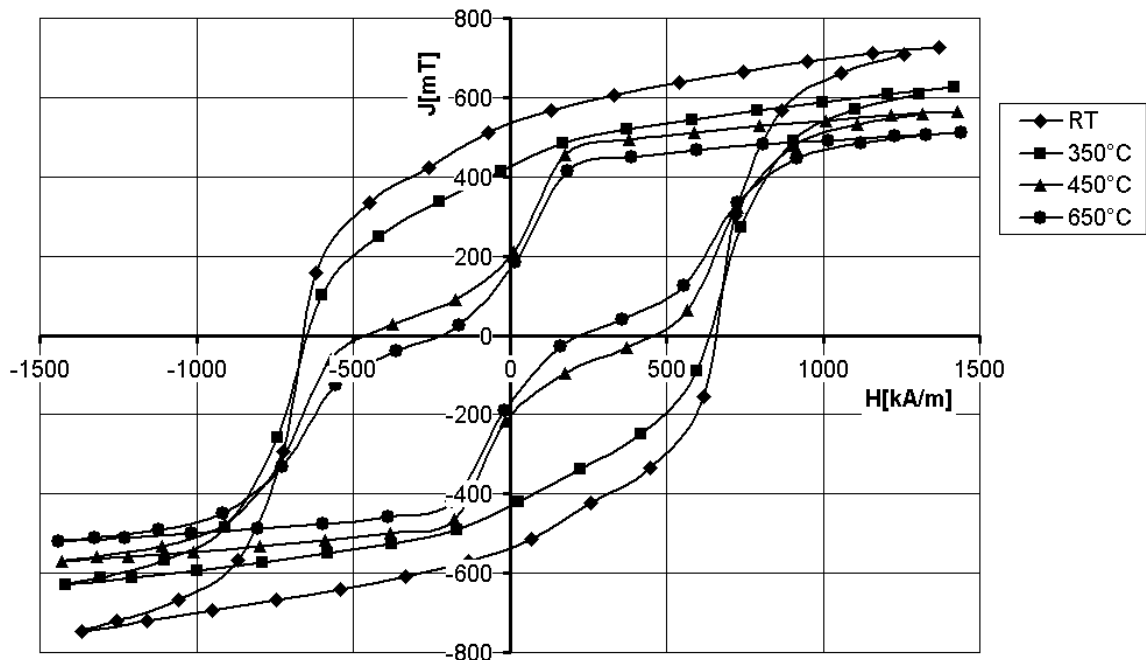


Abbildung 104 Magnetisches Verhalten von NdFeB nach thermischer Belastung

Für Integrationstechnologien mit Prozesstemperaturen bis zum Erweichungsbereich der Reaktionskammerplatten ist nur das Bariumhexaferrit geeignet. Für den Einsatz von NdFeB-Material, das deutlich bessere magnetische Eigenschaften besitzt, sind nur Niedertemperaturverbindungsstechniken unterhalb von 350°C geeignet.

4.2.3.3 Einbettung des magnetischen Materials

Wie oben erwähnt, wird pulverförmiges Material üblicherweise für den strukturierten Auftrag durch Mischen mit einem geeigneten fluiden Binder in eine pastöse Konfiguration gebracht. Derartige Pasten lassen sich jedoch nur sehr aufwendig ohne Lufteinschlüsse in Kavitäten einbringen. Das Problem tritt insbesondere bei feinpulvrigen Magnetmaterialien wie Bariumhexaferrit auf, da eine sehr dichte Paste entsteht, die eingeschlossene Luftblasen nicht mehr entweichen lässt.

Für das Befüllen der Magnetmatrix hat sich eine fluidfreie Mischung aus Ferrit und Glaslot als günstiger erwiesen. Wenn das Material als Pulver eingebracht wird, kann eventuell eingeschlossene Luft durch die Poren entweichen. Um eine ähnliche Verdichtung wie beim Eintrocknen des Fluidbinders zu erreichen, muss das Pulver jedoch zusätzlich mechanisch verdichtet werden. Das kann in einer mechanischen Presse durch Verwendung einer Zwischenlage aus einer Elastomerfolie erfolgen. Nach der Verdichtung ist jedoch ein zweiter Befüllungsprozess erforderlich. Nach der Befüllung wird das Substrat getempert. Der

günstigste Anteil an Glaslot wurde durch Sinterversuche und anschließende magnetische Charakterisierung mit einem Magnetometer ermittelt.

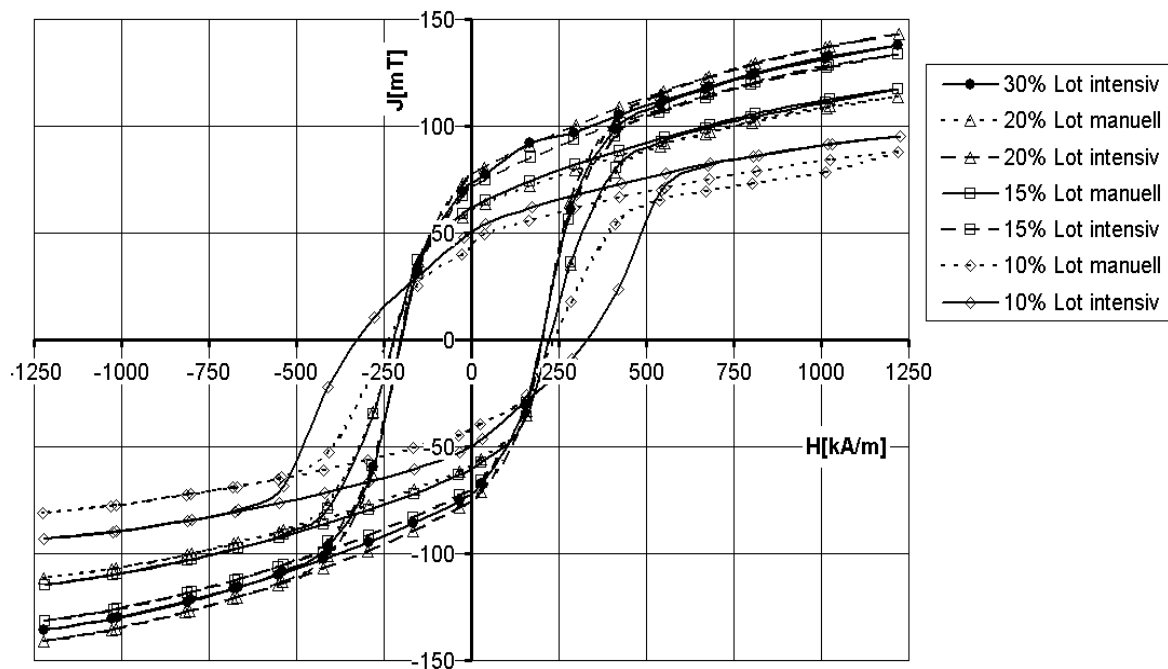


Abbildung 105 Magnetische Eigenschaften von gebundenem BHF-Pulver mit unterschiedlichem Binderanteil und unterschiedlichem Mischverfahren (Glaslot G 018-174)

Als Binder zum Befüllen der Kavitäten wurde ein Glaslot vom Typ G 018-174 (Schott-Glaswerke) mit einer Korngröße $d_{50\%} = 3 \pm 1 \mu\text{m}$ verwendet. Bei einem Binderanteil von 10 % (Masse) war das gesinterte Material noch sehr weich und zerfiel bei mechanischer Berührung. Die Kennlinien in Abbildung 105 zeigen, dass die Art der Mischung einen sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften hat. Bei einer intensiven Mischung in einer Kugelmühle entsteht bei allen Mischungsverhältnissen ein Verbund mit deutlich besserem magnetischem Verhalten als bei manueller Mischung. Der Anstieg der Remanenzmagnetisierung von der Probe mit 10 % Glaslot bis zur Probe mit 20 % resultiert vermutlich aus der zunehmenden Verdichtung der Ferritpartikel durch die Oberflächenkräfte beim Aufschmelzen des Glaslotes. Bei weiterer Steigerung des Lotanteils sinkt die resultierende Packungsdichte wieder. Als günstigstes Verhältnis wurde für die Herstellung von Musterplatten ein Masseanteil des Glaslotes von 20 % gewählt. Die gute Befüllung der Kavitäten ist an den nach dem Pressen und vor dem Sintern herausgelösten Magneten (Abbildung 106 - links) zu erkennen. Beim Sintern entsteht eine geschlossene Oberfläche (Abbildung 106 - rechts).

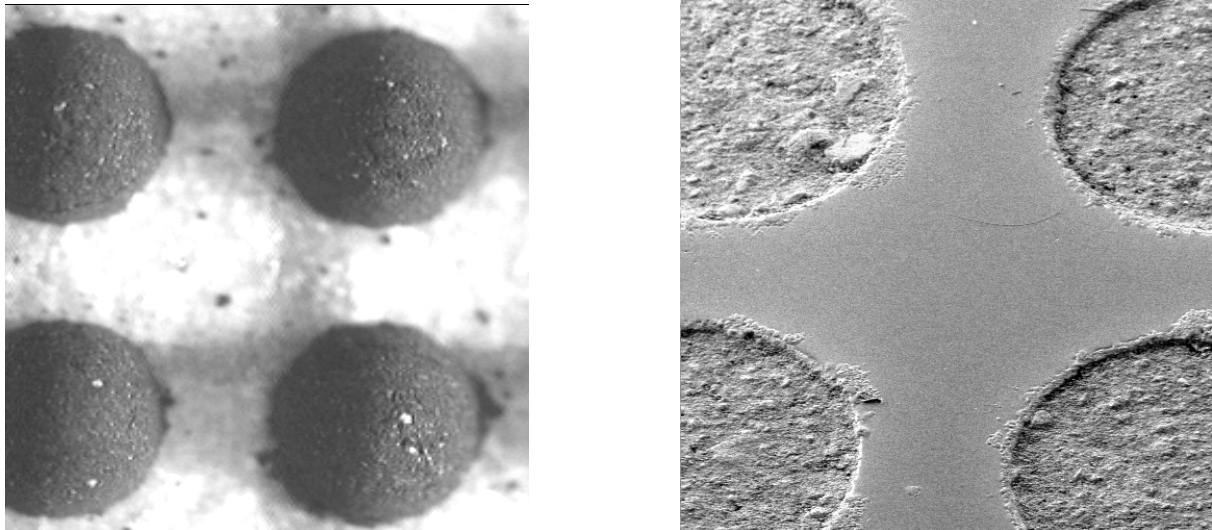


Abbildung 106 Magnetmatrix (links ungesintert herausgelöst, rechts im Glassubstrat gesintert)

Anders gestaltet sich das Verhalten bei den kugelförmigen NdFeB-Materialien (MQP-S-11-9). Durch den relativ großen Kugeldurchmesser ($d_{50\%} = 35\text{-}55\ \mu\text{m}$) sind Pasten mit einem geringen fluiden Binderanteil noch so porös, dass Luft einschließen können. Dadurch ist die Verwendung polymerer Binder möglich, die beim Aushärten nicht zu einer unzulässigen thermischen Belastung (siehe 4.2.3.2) für das NdFeB-Pulver führen.

Der Binderanteil beeinflusst auch das magnetische Verhalten des Materialverbundes. In Abbildung 107 sind die magnetischen Kennlinien $J(H)$ für Proben aus MQP-S11-9 mit einem additiv vernetzenden Polysiloxan (Sylgard 184 - Fa. Dow-Corning) als Bindemittel mit unterschiedlichem Masseanteil dieses Bindemittels (2%, 10% und 20%) gegenübergestellt.

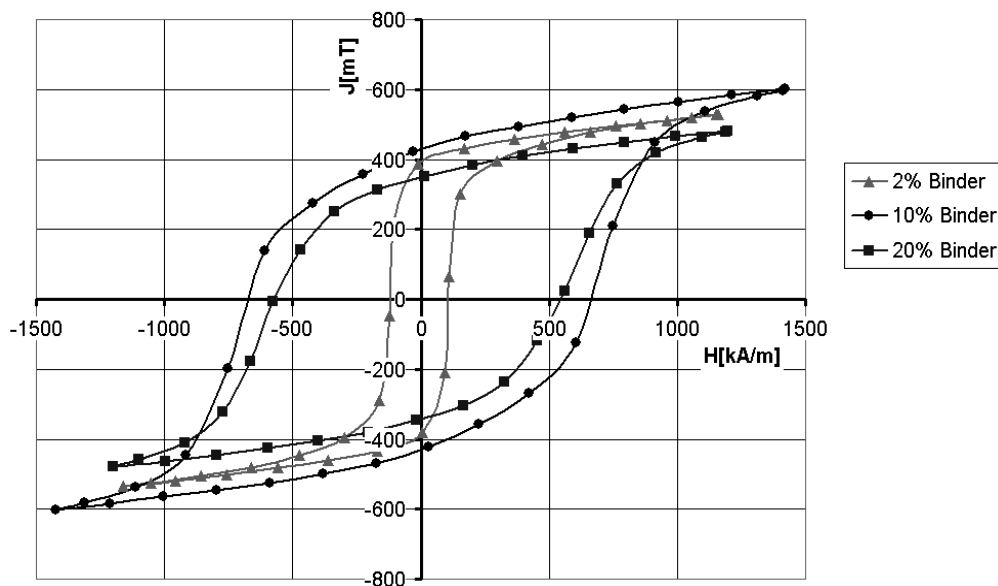


Abbildung 107 BH-Kennlinie von NdFeB-Magneten aus MQP-S11-9 mit 2%, 10% und 20% Polymerbinderanteil

Bei sehr geringem Binderanteil (2%) sind die sphärischen Magnetpartikel nur teilweise fixiert. Die deutliche Restbeweglichkeit der Partikel ist vermutlich die Ursache für die sehr geringe Koerzitivfeldstärke dieser Probe. Bei einem Binderanteil von 10% liegt ein ausgeprägtes hartmagnetisches Verhalten vor. Wenn der Binderanteil weiter erhöht wird,

sinkt die effektive Dichte des Magnetmaterials (Abbildung 108). Damit verschlechtert sich auch das magnetische Verhalten.

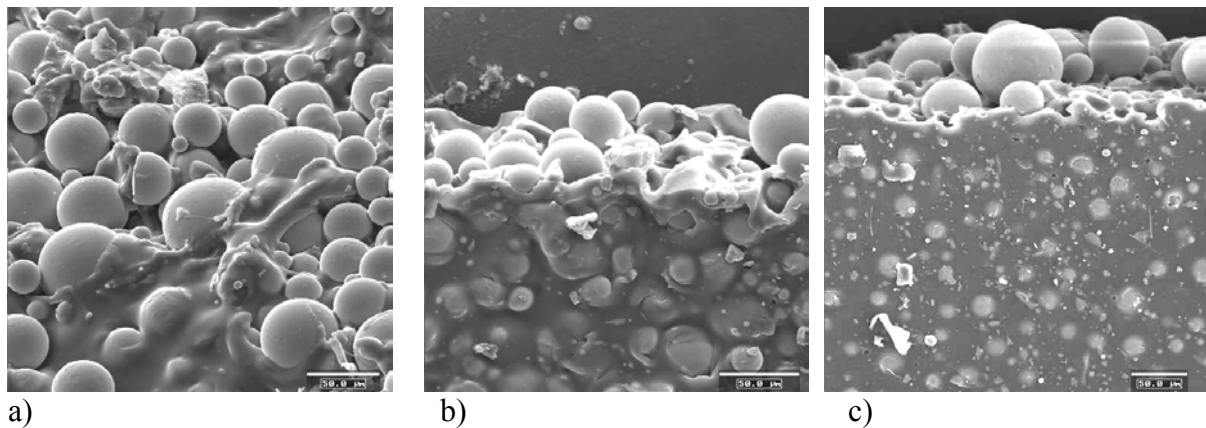


Abbildung 108 Gefügestruktur von gebundenem NdFeB-Pulver mit unterschiedlichem Binderanteil (a - 2 %, b - 10% und c - 20% Masseanteil Binder)

Grundsätzlich sind als Binder alle unter „einfachen“ Bedingungen vernetzenden Polymere geeignet, die auch als Klebstoffe eingesetzt werden. Dazu zählen vor allem Epoxydharze, Polysiloxane oder Acrylate. Die Auswahl muss letztlich im Kontext der Herstellung der kompletten Reaktionskammerplatte betrachtet werden, bei der eine Verbindung zwischen den einzelnen Substraten (siehe Abbildung 101) erfolgen muss. Als besonders geeignet haben sich neben den additiv vernetzenden Polysiloxanen (z.B. Sylgard 184- Fa. Dow-Corning) die UV- vernetzenden Acrylate (z.B. Surabond HH 056 – Fa. Sura Chemicals) herausgestellt, da beide ohne thermische Belastung vernetzen und keine Abprodukte freisetzen, so dass eine Vernetzung auch in geschlossenen Kavitäten im fertigen Verbund ohne die Bildung von Blasen möglich ist. Beide Polymersysteme weisen jeweils für eine große Gruppe chemischer Substanzen eine ausgezeichnete Beständigkeit auf (siehe auch Abschnitt 4.2.3.4) und ermöglichen damit eine breite chemische Anwendungspalette.

4.2.3.4 Herstellung des Mehrschichtverbundes der Reaktionskammerplatten

Die Herstellung der magnetischen Reaktionskammerplatten erfordert eine mechanisch und chemisch stabile Verbindung zwischen dem oberen Substrat mit den Reaktionskammern und dem unteren Substrat mit der eingebetteten magnetischen Matrix. Bei beidseitig geöffneten Reaktionskammern (siehe Abschnitt 4.2.2.4) muss dabei auch eine chemisch stabile Schutzschicht zwischen den Reaktionskammern und der Magnetmatrix realisiert werden.

Es gibt ein sehr breites Spektrum potentiell geeigneter Verbindungstechnologien für die Herstellung von Reaktionskammerplatten:

- Direktes thermisches Bonden

Durch das mechanische Anpressen von Glassubstraten, die bis an die untere Grenze des Glasübergangsbereiches erwärmt wurden, kommt es zur Ausbildung von chemischen Bindungsbrücken.

- Thermisches Bonden mit Zwischenschichten

Durch die Verwendung von Zwischenschichten mit einer niedrigeren Erweichungstemperatur als das Substratmaterial kann eine störende Deformation der zu verbindenden Substrate vermieden werden. Je nach Materialpaarung dominieren zwischenmolekulare oder kovalente Bindungen.

- Kleben

Die Verbindung kommt durch ein pastös oder flüssig aufgebracht Polymer zustande, dass unter geeigneten Bedingungen vernetzt und dabei stabile zwischenmolekulare Bindungen zum Substratmaterial aufbaut.

Bei Versuchen zum direkten thermischen Bonden wurde eine starke Deformation der strukturierten Glassubstrate beobachtet, die aus der Erwärmung bis zum Glasübergangsbereich resultiert. Außerdem schließt die hohe Bondtemperatur die Verwendung von NdFeB-Magnetmaterial aus (siehe Abschnitt 4.2.3.2).

Geeigneter ist ein thermisches Bonden mit einer niedrigschmelzenden polymeren Zwischenschicht. Aus der Vielzahl von Kunststoffen, die eine reversible Erweichungsphase besitzen, das heißt, die nach der Erweichung wieder ihre ursprünglichen Eigenschaften erlangen, kommen nur solche mit einer hohen Adhäsivität und einer hohen chemischen Beständigkeit in Frage. Prädestiniert für derartige Anwendungen sind schmelzfähige teflonartige Kunststoffe wie Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen (FEP). Dieses Material ist in der chemischen Beständigkeit mit PTFE vergleichbar [Bra03]. Im Gegensatz zu Polytetrafluorethylen (PTFE), das nicht adhäsiv wirkt, erlangt FEP hervorragende Haftungseigenschaften, wenn es auf seinen Erweichungstemperaturbereich von 260-280°C [Dup86] erhitzt wird.

Für die Herstellung der Funktionsmuster wurde eine Verbundfolie aus Polyimid und beidseitig FEP (Kapton FN - Fa. DuPont) verwendet. Die FEP-Schichten sind jeweils 12,5 µm dick und der Kern aus Polyimid 50 µm. Das Polyimid ist im Erweichungsbereich des FEP thermisch stabil (Formbeständigkeitstemperatur 350°C [Ens03]), dadurch bleibt die Verbundfolie bei der Temperaturbehandlung auch mechanisch stabil und bildet eine dichte, belastbare Bodenmembran für die Reaktionskammern. In Abbildung 109 ist ein Schnitt durch einen Verbund aus zwei durch Mikropulverstrahlen strukturierten Glassubstraten mit einer FEP-Polyimid-Zwischenschicht gezeigt.

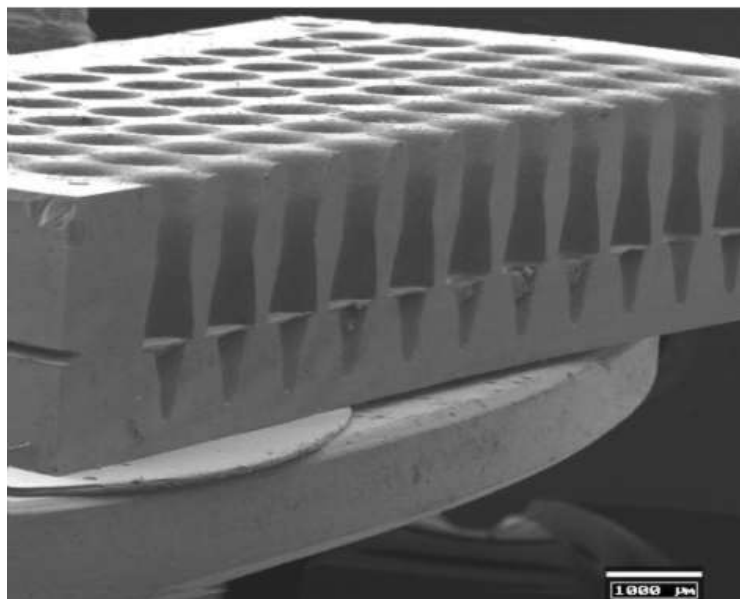


Abbildung 109 Reaktionskammerplattenverbund mit FEP-Polyimid-Zwischenschicht

Da sich die Folie beim Erwärmen stark ausdehnt, ist es günstig, erst kurz vor dem Erreichen der Erweichungstemperatur einen mechanischen Druck aufzubringen und diesen bis zum Erkalten zu halten. Dadurch wird die Folie gespannt und es werden Verwerfungen vermieden. Die Zugspannungen in der Folie werden durch ein Kriechen der Polymere beim Erkalten offenbar soweit abgebaut, dass auch bei unterschiedlicher Dicke der beiden Glassubstrate keine Verwölbung des Mehrschichtverbundes zu beobachten ist. Eine Verwölbung tritt allerdings auf, wenn Gläser mit stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet werden.

Für die Versuche zur Erprobung des Adhäsivbondens wurde eine pneumatische Presse mit IR-Strahlungsheizung (Halogenstrahler) aufgebaut (Abbildung 110). Die Proben werden zwischen metallischen Bondplatten eingelegt, die für eine gleichmäßige Temperaturverteilung sorgen. Die Bondtemperatur wird im Inneren der Platten gemessen. Die Druckeinprägung erfolgt durch zwei Stempel, die zur thermischen Entkopplung aus einer Vitrokeramik mit geringer Wärmeleitfähigkeit gefertigt wurden. Die Presse ist nur für Proben bis etwa $40 \cdot 60 \text{ mm}^2$ geeignet.

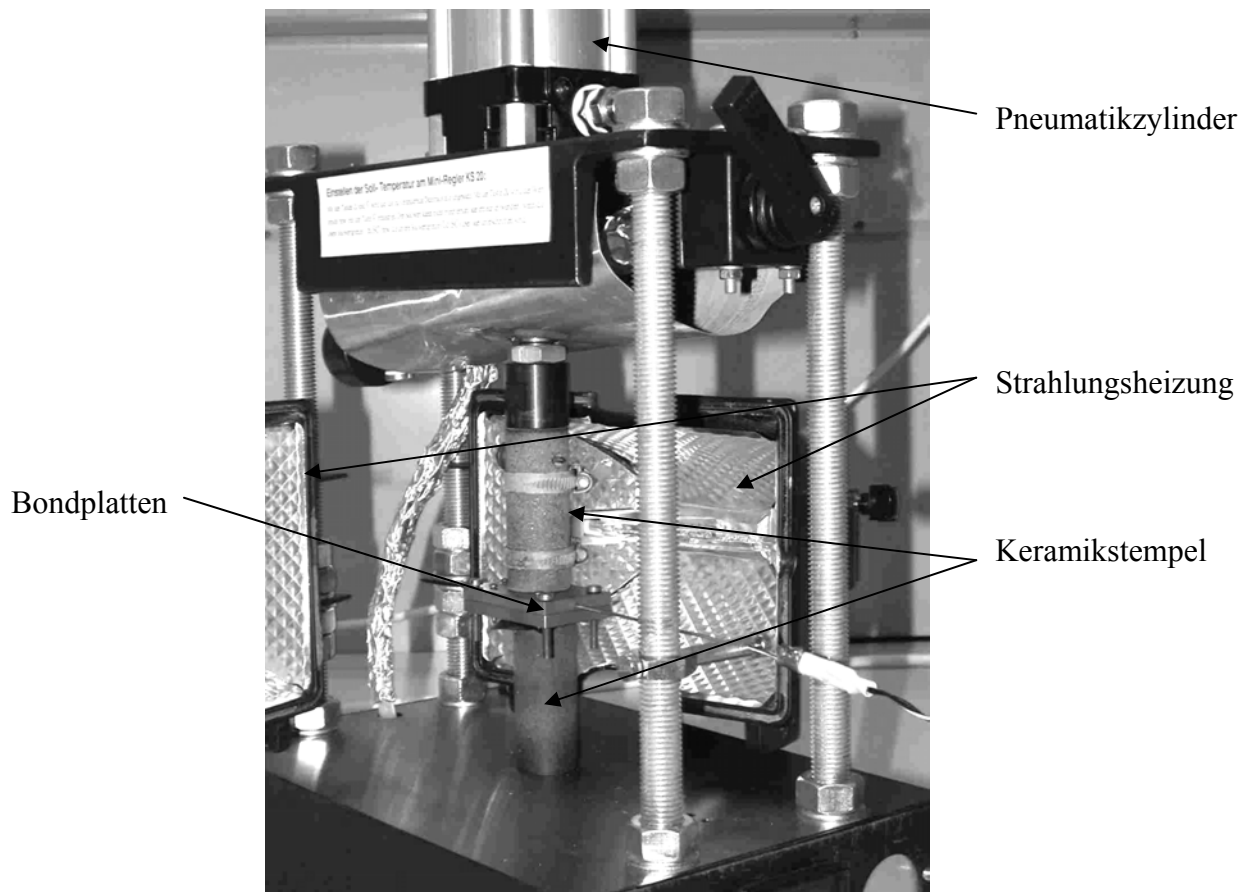


Abbildung 110 Strahlungsbeheizte Presse zum Adhäsivbonden

Für Substrate mit größeren Abmessungen wurde eine kommerzielle Sinterpresse (Fa. ATV) zum Adhäsivbonden verwendet.

Zur Optimierung der Verfahrensparameter erfolgte die Bondung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken. Anschließend wurden die Proben einem Zerreistest (UPM 1455 - Fa. Zwick) unterzogen. Für die Proben wurde Borosilikatglas verwendet. Die

mittlere Bondfestigkeit in Abhängigkeit von der Bondtemperatur ist in Abbildung 111 dargestellt.

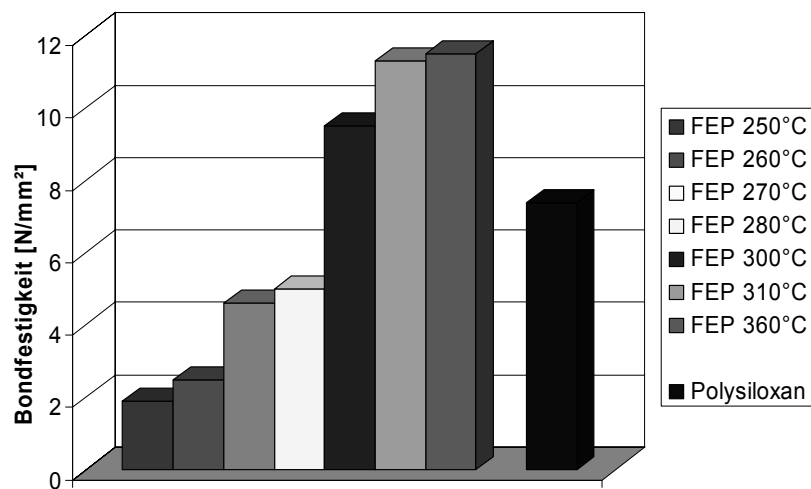


Abbildung 111 Bondfestigkeit von FEP in Abhängigkeit von der Bondtemperatur und von Polysiloxan als Referenz

Die Bondfestigkeit steigt mit zunehmender Temperatur bis 310°C stetig an. Höhere Temperaturen bringen keine wesentliche Zunahme der Festigkeit der Bondverbindung. Bei Temperaturen oberhalb von 360°C ist eine zunehmende Braunfärbung des FEP zu erkennen, die auf eine Zersetzung hindeutet. Der Bonddruck wurde von 0,2 bis 2 MPa variiert. Es wurde jedoch keine signifikante Änderung der Bondfestigkeit beobachtet.

Zum Vergleich ist in Abbildung 111 auch die Festigkeit einer Klebverbindung mit Polysiloxan als Referenz dargestellt.

Bei Proben, die bei mindestens 310°C gebondet wurden, trat der Bruch nicht mehr nur an der Bondfläche auf, sondern teilweise auch zwischen der FEP- und der Polyimidschicht (Abbildung 112).

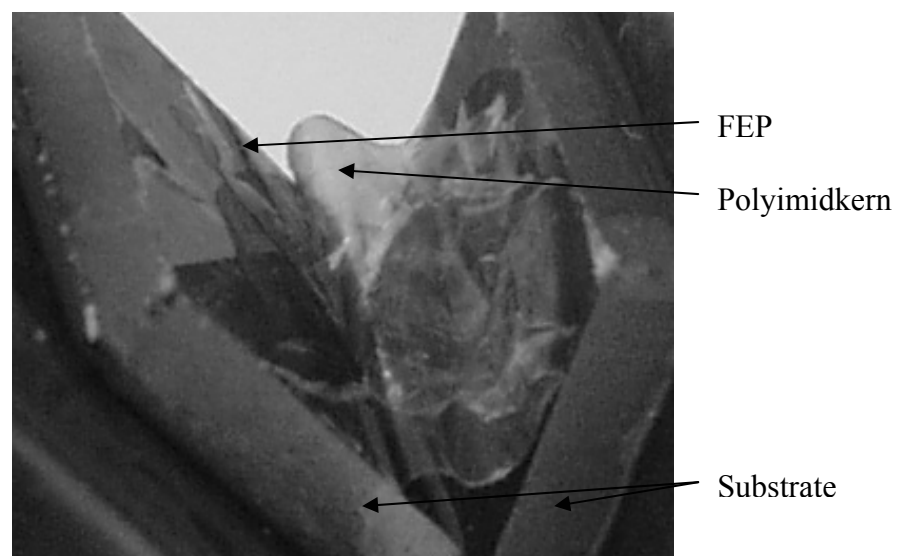


Abbildung 112 Zerstörte Polymerverbundfolie beim Zerreiβtest

Als alternatives Verfahren zur Herstellung des Mehrschichtverbundes der Reaktionskammerplatten kann auch das Kleben genutzt werden. Vorteilhaft ist in diesem Fall die Vermeidung hoher thermischer Belastungen, da das Aushärten je nach Polymertyp und Vernetzungssystem bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis max. 150 °C stattfindet. Ein Kleben des Verbundes mit vernetzenden Polymeren ist jedoch nur sinnvoll, wenn eingeschränkte Anforderungen an die chemische Beständigkeit vorliegen, da an den Verbindungsstellen zum Kammerboden ein direkter Kontakt zu den Reaktionslösungen besteht. Beispielhaft wurden Tests mit dem auch zum Binden der Magnetpartikel eingesetzten Polysiloxan und Acrylat sowie einem Epoxydharz durchgeführt. Zum Vergleich ist auch das zum Adhäsivbunden eingesetzte FEP aufgeführt, das in den untersuchten Lösungsmitteln keinerlei Veränderungen erkennen ließ. Untersucht wurde die mechanische Beständigkeit und visuell erkennbare Veränderungen in einigen relevanten Lösungsmitteln bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse der Tests zeigt Tabelle 9.

	FEP (a)	Polysiloxan Sylgard184 (b)	Polysiloxan MED2- 4013 (c)	Acrylat Surabond HH056 (d)	Epoxyd SpeziFix (e)
Wasser	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig
Wasser 100°C (1h)	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig
Isopropanol	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig
Aceton	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig
Toluol	beständig	<i>gequollen</i>	<i>gequollen</i>	beständig	beständig
Hexan	beständig	<i>gequollen</i>	<i>gequollen</i>	beständig	beständig
Dichlormethan (DCM)	beständig	<i>gequollen</i>	<i>gequollen</i>	beständig	<i>gequollen</i>
Trifluoressigsäure+DCM 1:1	beständig	<i>zersetzt</i>	<i>zersetzt</i>	-	-
Dimethylformamid (DMF)	beständig	beständig	beständig	<i>gequollen</i>	<i>gequollen</i>

Tabelle 9 Beständigkeit polymerer Verbindungsschichten in unterschiedlichen Lösungsmitteln (a – Fa. DuPont, b – Fa. Dow Corning, c – Fa. Nusil, d – Fa. SuraChemicals, e – Fa. Struers)

Eine ausreichende Beständigkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln wird nur mit FEP erreicht. Die einfacher zu verarbeitenden aushärtenden Polymere sind nicht für alle Lösungsmittel geeignet. Außerdem ist einschränkend darauf hinzuweisen, dass diese Ergebnisse noch keine Aussage zur tatsächlichen Eignung für chemische Reaktionen liefern.

Hier sind vor allem kritische Diffusionsvorgänge zu berücksichtigen, die zu Kontaminationen bei mehrstufigen Reaktionen oder gar zum Übersprechen zwischen benachbarten Kammern führen können. Derartige Untersuchungen müssen Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

Nach dem Herstellen des Verbundes werden die fertigen Reaktionskammerplatten im Impulsmagnetisator uniaxial magnetisiert. Für Bariumferrit ist eine vollflächige Magnetisierung in Luftspulen möglich. Die hohen Magnetisierungsfeldstärken für NdFeB erfordern eisenhaltige Magnetisiererspulen mit definiertem Luftspalt. Abbildung 113 zeigt die Feldverteilung an einer magnetisierten Matrix aus Bariumhexaferrit in einer 6444iger Reaktionskammerplatte mit einem Raster von 1125 µm und in einer 1536iger Reaktionskammerplatte mit einem Raster von 2250 µm.

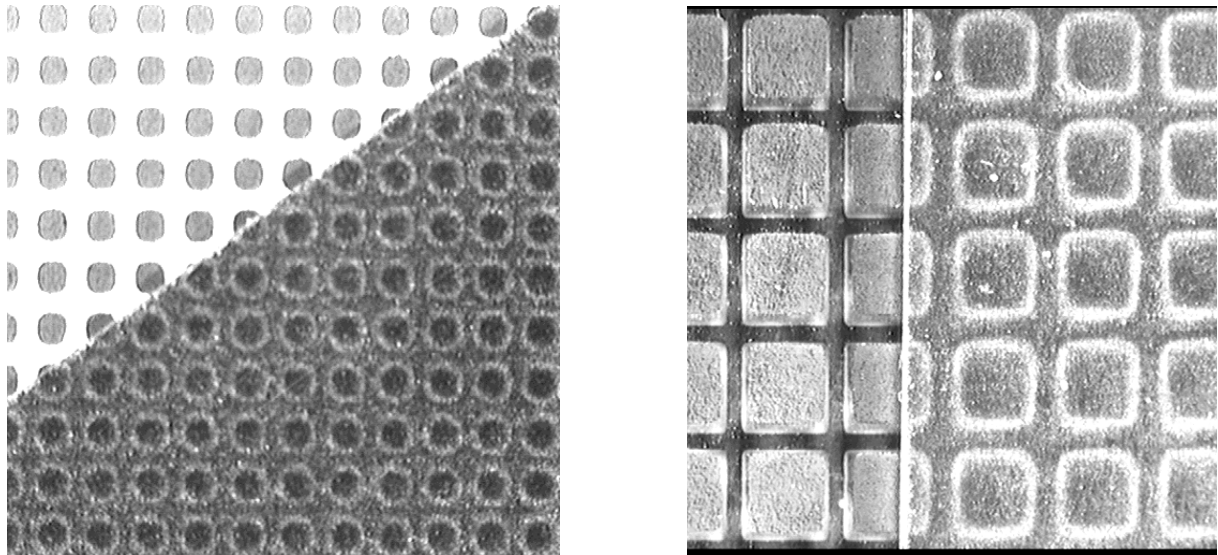


Abbildung 113 Magnetfeldverteilung an einer magnetisierten Bariumhexaferritmatrix im Raster 1125 μm (links) und 2250 μm (rechts), visualisiert mit magnetfeldsensitiver Folie

Die einzelnen Magnete haben einen Durchmesser von 600 μm bzw. eine Kantenlänge 1800 μm . Zur Visualisierung wurde eine magnetfeldsensitive Folie [Fa. Magnerite] verwendet, die abhängig von der Intensität und Richtung des Feldes eine Hell- bzw. Dunkel-färbung annimmt. In der Abbildung ist die gleichmäßige Verteilung der lokalen Feld-konfiguration über die Magnetmatrix zu erkennen. Um das Zentrum der jeweiligen Einzelpole ergibt sich eine rotationssymmetrische Feldverteilung, die mit einer fixierenden Kraftwirkung zum Zentrum verbunden ist.

Eine fertiggestellte Reaktionskammerplatte aus Borosilikatglas, das auf Grund seiner ausgezeichneten chemischen Beständigkeit häufig als Laborglas eingesetzt wird, zeigt Abbildung 114.

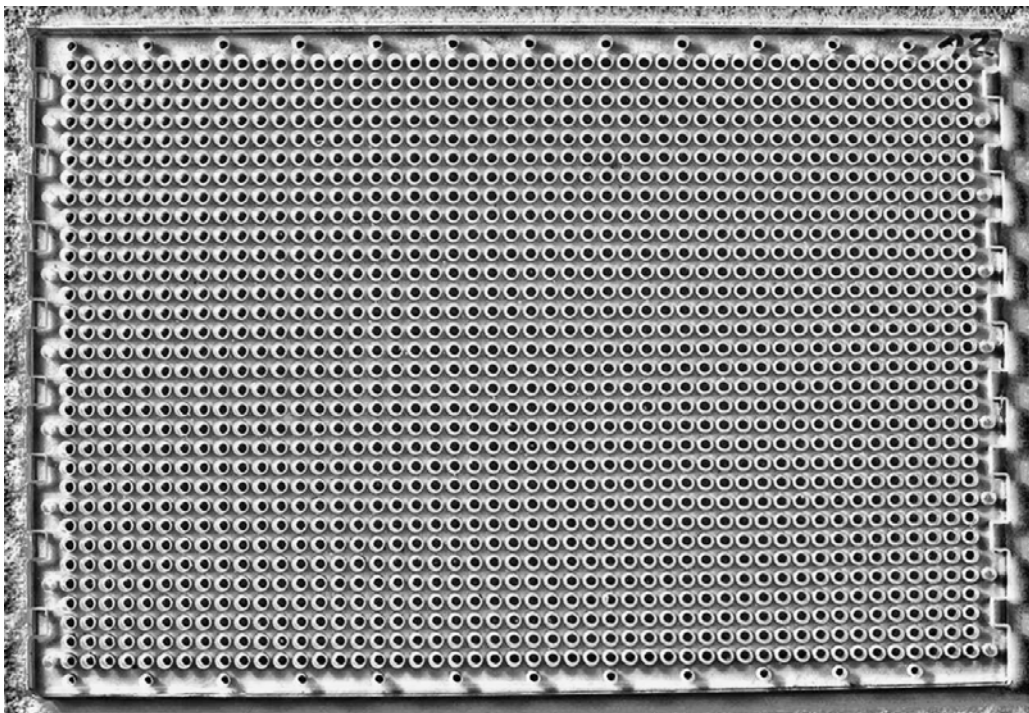


Abbildung 114 Testmuster einer Reaktionskammerplatte (1536 Kammern) mit integrierter Magnetmatrix

Die integrierten Magnete sind als dunkle Böden der Reaktionskammern in der Abbildung erkennbar.

Mit diesen Reaktionsplatten mit integrierter Magnetmatrix steht die bislang noch fehlende Komponente für den Substanztransfer durch die magnetische Manipulation von den als Festphasenträger fungierenden magnetischen Partikeln zur Verfügung. Die durchgeführten Tests mit diesen Komponenten mit dem Messaufbau belegen, dass ein Aufnehmen der Partikel aus wässrigen Lösungen, ein sicheres Fixieren während eines Transports mit nach unten geöffneten Kammern und ein erneutes Ablegen möglich ist. Damit sind die grundlegenden Voraussetzungen für eine künftige verfahrens- und gerätetechnische Umsetzung dieses neuen Prinzips zum Substanztransfer in der miniaturisierten kombinatorischen Chemie auf der Basis der Festphasenreaktionen in Mikroreaktionskammerplatten gegeben.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden technische und technologische Voraussetzungen für ein neues Prinzip der Substanzmanipulation für den Einsatz z.B. in der kombinatorischen Chemie vorgestellt. Auf der Basis makroskopischer magnetischer Partikel, die als Festphasenträger eingesetzt werden können, werden die magnetischen Komponenten für einen hochparallelen Substanztransfer zwischen miniaturisierten Reaktionskammerplatten mit Kammervolumen bis unterhalb eines Mikroliters entwickelt.

Das vorgestellte Prinzip bietet eine Lösung für ein wesentliches Problem der Miniaturisierung in der kombinatorischen Chemie – den Substanztransfer. Mit der Verringerung der Reaktionsvolumina und der Erhöhung des Parallelisierungsgrades durch eine steigende Zahl der auf einem Träger integrierten Reaktionskammern wird es zunehmend schwieriger, die Reaktionszwischenprodukte bei mehrstufigen Reaktionen, wie sie zur Erreichung kombinatorischer Vielfalt erforderlich sind, zwischen den Reaktionskammern zu transferieren. Neben der Mikrodosiertechnik und der eingeführten Festphasensynthese, die bei der fortschreitenden Miniaturisierung bei Substanztransfer teilweise an ihre physikalischen Grenzen stoßen, bietet das vorgestellte Verfahren perspektivische Lösungsansätze.

Durch die vorgestellte Verwendung makroskopischer magnetischer Träger für die Festphasenreaktionen wird eine definierte magnetische Manipulation auch in miniaturisierten Reaktionsplatten ermöglicht. Damit werden die grundlegenden Voraussetzungen für die technische Umsetzung eines neuartigen Verfahrens des Substanztransfers geschaffen, das folgende Anforderungen erfüllen kann:

- gleichzeitiger Transfer aller Festphasenträger und damit aller an diese Träger gebundenen Substanzen einer Reaktionskammerplatte,
- Übertrag auf eine zweite Reaktionskammerplatte unter Beibehaltung der Kammerzuordnung und damit einer eindeutigen Substanzzuordnung,
- Transfer durch die Oberfläche der Reaktionslösungen über eine große Wirkdistanz und dadurch ein
- Transfer ohne direkten Kontakt zur Transfer-Kraftquelle unter Vermeidung von eventuellen Kontaminationen.

Die vorliegende Arbeit ist in vier Teile gegliedert. Nach einer Einführung in die Problematik der kombinatorischen Chemie und der Ableitung der Zielforderungen für das Gesamtsystem unter dem Aspekt der Manipulation wird im ersten Teil ein Überblick über verschiedene Einsatzfelder magnetischer Partikel in der Chemie und der Technik gegeben.

Im zweiten Teil der Arbeit geht es um die Grundlagen des Entwurfs einer technischen Lösung. Dazu werden die für die Manipulation wesentlichen Kraftwirkungen betrachtet und Modelle für den Entwurf und die Dimensionierung des magnetischen Systems abgeleitet. Ausgangspunkt ist eine Betrachtung der mechanischen Kraftwirkungen bei der Entnahme eines Partikels aus einem flüssigen Medium durch die Phasengrenze zur Luft, wobei die Bedeutung der Grenzflächenkräfte herausgestellt wird. Die im magnetischen Feld nutzbaren Wechselwirkungen werden dargestellt und grundlegende Modelle für die analytische Beschreibung der nutzbaren Kraftwirkungen auf weich- und hartmagnetische sphärische Partikel abgeleitet.

Der dritte Teil der Arbeit ist dem Entwurf eines Manipulationssystems gewidmet. Die Diskussion verschiedener Grundkonzepte führt zu einem Manipulationssystem, bestehend aus

einem zeilenförmigen Magneten mit hohem Feldgradienten, der beim Überstreichen der Reaktionskammerplatte die Partikel aufnimmt und einer Matrix von Magneten, die in einer Transportplatte im Raster der Reaktionskammern angeordnet ist und die Partikel nach dem Aufnehmen und beim Transport fixieren. Für das Ablegen in eine neue Reaktionskammerplatte wird eine Krafrichtungsumkehr durch eine antagonistische Magnetfeldüberlagerung genutzt. Es schließt sich ein Vergleich der unterschiedlichen Wirkungsweisen bei hart- und weich-magnetischen Partikeln an.

Für das Manipulationssystem werden die Basismodelle konkretisiert und die Komponenten dimensioniert, sowie wesentliche Anforderungen für die als Festphasenträger einzusetzenden magnetischen Partikel abgeleitet. Begleitend erfolgt auch eine Abschätzung der minimalen Partikelgrößen in Abhängigkeit von den Anforderungen durch die Geometrie der Reaktionskammerplatten.

Es folgt die Beschreibung eines hochauflösenden Kraft- und Magnetmessplatzes mit dreidimensionaler Positionierung, der der experimentellen Evaluierung dient.

Um die Qualität der magnetischen Partikel auch beim großvolumigen Einsatz beurteilen zu können, wird als Alternative zu den üblichen Magnetometern ein Gradientenmagnet entwickelt, der in einem großen Messvolumen eine ortsunabhängige vergleichende Kraftmessung ermöglicht.

Abschließend wird, um die Möglichkeiten der Miniaturisierung dieses Grundkonzeptes zur magnetischen Manipulation besser beurteilen zu können, das Skalierungsverhalten der Kraftwirkungen betrachtet.

Im vierte Teil der Arbeit werden die Möglichkeiten zur technologischen Realisierung der notwendigen magnetischen Komponenten untersucht.

Einleitend steht eine vergleichende Betrachtung der als Festphasenträger vorgesehenen magnetischen Komposit- und Kern-Hülle-Partikeln sowie verschiedener Verfahren zur Herstellung dieser Partikel (Wirbelschichtgranulation, Sprühgranulation, Intensivmischung und Vibrationsvertropfung). Dabei wird besonders auf den Einfluss der Dichte der magnetischen Phase in den Partikeln auf die effektive Permeabilität eingegangen. Für die magnetische Manipulation erwiesen sich nur Kern-Hülle-Partikel als geeignet. Das beste Verfahren zur Herstellung der Partikelkerne ist die Intensivmischung, bei der sphärische Partikel mit besonders hoher Dichte und damit besonders guten magnetischen Parametern entstehen. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Partikel erfolgte sowohl mit einem Vibrationsmagnetometer, als auch mit dem neu entwickelten Gradientenmagneten.

Unter dem Aspekt der für das vorgeschlagene Manipulationskonzept notwendigen Integration einer Magnetmatrix in die Reaktionskammerplatten werden potentielle Verfahren zur Mikrostrukturierung geeigneter Substratmaterialien für die Reaktionskammerplatten verglichen und an Teststrukturen evaluiert (Nass- und trockenchemisches Ätzen von Silizium, Fotostrukturierung von Glas und Mikropulverstrahlen). Das Mikropulverstrahlen hat sich als besonders geeignet herausgestellt, da es eine kostengünstige Herstellung von Reaktionskammerplatten aus einer Vielzahl von Materialien mit allen geforderten Strukturparametern ermöglicht.

Es folgt die Betrachtung der notwendigen Prozessschritte zur Integration der Magnetmatrix. Für zwei geeignete Magnetmaterialien (Bariumhexaferrit und NdFeB) werden potentielle Verfahren zur Einbettung untersucht. Auf der Basis der resultierenden magnetischen Eigenschaften werden günstige Prozessparameter festgelegt. Für die Verbindung des Substrates mit der Magnetmatrix und des Substrates mit den Reaktionskammern werden zwei alternative Varianten vorgestellt, die für unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der chemischen Beständigkeit geeignet sind. Bei besonders hohen Anforderungen hinsichtlich der Resistenz gegenüber einer Vielzahl chemischer Substanzen ist ein Adhäsivbunden mit einer

Zwischenschicht aus einem schmelzfähigen teflonartigen Fluorkarbonpolymer (FEP) prädestiniert.

Das technologische Konzept wird durch die Herstellung von Testmustern der Mikroreaktionskammerplatten mit 1536 und 6144 Kammern im Raster von 2250 μm bzw. 1125 μm evaluiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene makroskopische Magnetpartikel sowie ein magnetisches Manipulationssystem einschließlich Reaktionskammerplatten mit einer integrierten Magnetmatrix vorgestellt. Sie ermöglichen die grundlegenden Manipulationsoperationen Aufgreifen aus Lösungen, Fixieren und Ablegen und bieten damit die Voraussetzungen für eine definierte, hochparallele Substanzübertragung bei hoher Kammerdichte und kleinem Kammervolumen, die für kombinatorische Verfahren der Chemie eine zunehmende Rolle spielen wird. Durch ihren Einsatz als Festphasenträger werden effiziente, prozesskompatible Substanztransferoperationen realisierbar, die die Möglichkeiten der miniaturisierten kombinatorischen Chemie erweitern.

Weiterführende Arbeiten müssen sich der gerätetechnischen Umsetzung des Verfahrens widmen. Dabei ist u.a. die Reduzierung der Fernwirkung der Feldquellen z.B. durch die Einbeziehung magnetischer Rückschlüsse zu berücksichtigen, um ungewollte Wechselwirkungen in größeren Distanzen zu vermeiden. Außerdem müssen periphere Prozesse wie die Partikelbestückung oder die Einzelpartikelmanipulation einbezogen werden. Ein weiteres Aufgabenfeld, das eine interdisziplinäre Bearbeitung erfordert, ist die Schnittstelle zur Chemie. Die durchgeführten Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit müssen vertieft werden. Eine wesentliche weiterführende Aufgabe besteht im Auftragen inerter und funktionaler Schichten auf den Partikeln, die für die konkreten chemischen Anforderungen geeignet sind. Dieses Problemfeld kann auch solche Fragestellungen wie die mögliche Beeinflussung sensibler chemischer und insbesondere biochemischer Prozesse durch magnetische Felder beinhalten.

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

a	Abstand	[m]
A	Fläche	[m ²]
A _{asp}	Aspektverhältnis	[1]
A _{aniso}	Anisotropie	[1]
A _K	Kreisringfläche	[m ²]
A _O	neu geschaffene Oberfläche	[m ²]
A _{perm}	Querschnittsfläche eines Permanentmagneten	[m ²]
A _{spule}	Querschnittsfläche einer Spule	[m ²]
A _Z	Kugelzonenfläche	[m ²]
A	Vektorpotential	[Vs/m]
b	Breite	[m]
b _{spule}	Breite der Spulenwicklungsfläche	[m]
B	Magnetische Flussdichte	[T]
B _n	Magnetische Flussdichtekomponente in normaler Richtung	[T]
B _p	Magnetische Flussdichte im Partikel (homogen)	[T]
B _r	Remanenzflussdichte	[T]
B _t	Magnetische Flussdichtekomp. in tangentialer Richtung	[T]
B _w	Magnetische Flussdichte am Wirkort	[T]
B _{x,y,z}	Magnetische Flussdichtekomp. in kartesischen Koordinaten	[T]
B _∞	Magnetische Flussdichte an unendlich langem Leiter	[T]
c _w	Widerstandsbeiwert	[1]
C	Kontur	[m]
C ₁	Kraftkoeffizient für hartmagn. Partikel (Flussdichte)	[T/m]
C ₂	Kraftkoeffizient für weichmagn. Partikel (Flussdichte)	[T ² /m]
D, d	Durchmesser	[m]
d _h	horizontale Strukturdimension	[m]
d _{pol}	Durchmesser der Polfläche	[m]
d _v	vertikale Strukturdimension	[m]
e	Einheitsvektor	[1]
e _H	Einheitsvektor in Richtung der Feldstärke	[1]
e _n	Einheitsvektor in normaler Richtung	[1]
e _t	Einheitsvektor in tangentialer Richtung	[1]
e _{x,y,z}	Einheitsvektoren in kartesischen Koordinaten	[1]
E	Elastizitätsmodul	[Pa]
f	Füllfaktor	[1]
f _A	Flächenkraftdichte	[N/m ²]
f _{max}	maximaler Füllfaktor (dichteste hexagonale Kugelpackung)	[1]
f _V	Volumenkraftdichte	[N/m ³]
f _{V(L...IV)}	Volumenkraftdichte der Terme 1 bis 4 in (15)	[N/m ³]
F	Kraft	[N]
F _A	Auftriebskraft	[N]
F _G	Gewichtskraft	[N]
F _{hart}	Kraft auf hartmagnetische Partikel	[N]
F _H	Kraft in Richtung der Feldstärke	[N]
F _O	Grenzflächenkraft (Oberflächenkraft)	[N]
F _V	viskose Reibkraft	[N]
F _{weich}	Kraft auf weichmagnetische Partikel	[N]
F _Σ	summarische Kraft, Gesamtkraft	[N]

g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h	Höhe	[m]
h _m	Höhe des Magneten	[m]
H	Feldstärke	[A/m]
H _e	Erregerfeldstärke	[A/m]
H _n	Feldstärke in normaler Richtung	[A/m]
H _p	Feldstärke in magnetisierter Kugel (homogen)	[A/m]
H _{r,θ,φ}	Feldstärkekomponenten in Kugelkoordinaten	[A/m]
H _t	Feldstärke in tangentialer Richtung	[A/m]
H _w	Feldstärke am Wirkort	[A/m]
H _{wx}	Feldstärke am Wirkort in x-Richtung	[A/m]
H ₀	Feldstärke des äußeren (ungestörten) Feldes	[A/m]
I	Stromstärke	[A]
j	magnetisches Moment (Ampersches ¹³)	[Nm/T, A/m ²]
J	Polarisation	[T]
J _p	Polarisation eines Partikels	[T]
k	Koeffizient	[1]
k _{hart}	Kraftkoeffizient für hartmagn. Partikel (Feldstärke)	[A/m ²]
k _{weich}	Kraftkoeffizient für weichmagn. Partikel (Feldstärke)	[A ² /m ³]
K	Strombelag	[A/m]
K _E	Ersatzstrombelag	[A/m]
K _E	Ersatzstrombelag eines Partikels	[A/m]
K _{IC}	Strombelag	[MPa/mm ^{1/2}]
K _L	Leitungsstrombelag	[A/m]
K _{hart}	Kraftkoeffizient für hartmagn. Partikel (Flussdichte)	[T/m]
K _{weich}	Kraftkoeffizient für weichmagn. Partikel (Flussdichte)	[T ² /m]
l	Länge	[m]
m	magnetisches Moment (Coulombsches ¹⁴)	[Nm ² /A, Vsm]
M	Magnetisierung	[A/m]
n	Normalenvektor	[m]
N	normierter Fehler	[1]
N	Nordpol	[1]
P	Punkt	[m]
r	Radius, Ortsvektor	[m]
r _a	Außenradius	[m]
r _k	Radius eines ringförmigen Leiters	[m]
r _p	Radius eines Partikels	[m]
r _w	Ortsvektor der Kraftwirkung	[m]
r [*]	Ortsvektor der Feldursache	[m]
s [*]	Skalierungsfaktor	[1]
s _{min}	minimale Seitenlänge	[m]
S	Stromdichte	[A/m ²]
S	Südpol	[1]
S _E	Ersatzstromdichte	[A/m ²]
S _L	Leitungsstromdichte	[A/m ²]
t	Tangentialvektor	[m]
v	Geschwindigkeit	[m/s]

¹³ Mechanisches Drehmoment eines Magneten, der im Feld mit der Flußdichte $B = 1 \text{ T}$ senkrecht zur Feldrichtung steht. Einheit $1 \text{ Nm/T} = 1 \text{ A m}^2$

¹⁴ Mechanisches Drehmoment eines Magneten, der im Feld $H = 1 \text{ A/m}$ senkrecht zur Feldrichtung steht. Einheit $1 \text{ Nm}^2/\text{A} = 1 \text{ Vsm}$

v_h	horizontale Ätzgeschwindigkeit	[m/s]
v_v	vertikale Ätzgeschwindigkeit	[m/s]
$v_{\langle 100 \rangle}$	Ätzgeschwindigkeit in $\langle 100 \rangle$ -Richtung	[m/s]
$v_{\langle 110 \rangle}$	Ätzgeschwindigkeit in $\langle 110 \rangle$ -Richtung	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
V_{ab}	Abtragsvolumen	[m ³]
V_{ges}	Gesamtvolumen	[m ³]
V_{mag}	Volumen des magnetischen Materialanteils	[m ³]
V_p	Volumen eines Partikels	[m ³]
W	Energie	[J]
W_O	Oberflächenenergie	[J]
x, y, z	Koordinaten	[m]
x_m	halbe Polbreite des Magneten	[m]
x_s	x-Koordinate des Massenschwerpunktes	[m]
z_k	Verschiebung des Zentrums eines Ringstroms in z-Koord.	[m]
z_w	z-Koordinate des Wirkortes	[m]
(*)	Skalierung	[1]
α	Winkel	[°]
α_m	Polwinkel des Magneten	[°]
ϑ	Höhenwinkel (Kugelkoordinaten)	[°]
θ	Drehwinkel (Kugelkoordinaten)	[°]
μ_0	Permeabilität des Vakuums	$1,256 \cdot 10^{-6}$ H/m
μ_1	Permeabilität des Partikels	[H/m]
μ_2	Permeabilität des Umgebungsmediums	[H/m]
μ_r	relative Permeabilität	[1]
μ_{reff}	effektive relative Permeabilität	[1]
ρ_f	Dichte einer Flüssigkeit	[kg/m ³]
ρ_{mag}	magnetische Polarisationsladungsdichte	[T/m]
ρ_p	Dichte eines Partikels	[kg/m ³]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
Ψ	magnetisches Skalarpotential	[A]
(hkl)	kristallografische Ebene mit Millerschen Indizes	[0,1]
{hkl}	gleichwertige kristallografische Ebenen	[0,1]
[hkl]	Richtung senkrecht zur (hkl)-Ebene	[0,1]
$\langle hkl \rangle$	gleichwertige Richtungen senkrecht zu {hkl}-Ebenen	[0,1]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Pharmazeutisches Wirkstoffdesign (modifiziert nach [Böh96]).....	1
Abbildung 2	Prinzip der Festphasensynthese (nach [Hip99])	3
Abbildung 3	Prinzip der „split & mix“-Synthese (nach [Hip99])	4
Abbildung 4	Prinzip der Parallelsynthese (nach [Hip99]).....	5
Abbildung 5	Reaktionskammerarray mit 1536 Kammern aus Polystyrol (32·48 Kammern).....	10
Abbildung 6	Oberflächenänderung beim Durchtritt durch eine Phasengrenze	13
Abbildung 7	Ausbildung eines Meniskus beim Durchtritt durch die Phasengrenze.....	14
Abbildung 8	Vergleich berechneter und gemessener Kräfte an drei Testpartikeltypen aus Bariumhexaferrit (1, 2,5 und 7 mm Radius) in Wasser	15
Abbildung 9	Abhängigkeit der erforderlichen Kraft von der Partikelgröße	16
Abbildung 10	Flächenkraft an der Grenzfläche eines weichmagnetischen Körpers ($\mu_1 > \mu_2$).....	18
Abbildung 11	Elementarströme und Ersatzstrom eines Hartmagneten	21
Abbildung 12	Flächensersatzstromdichte an geneigten Mantelflächen	22
Abbildung 13	FEM-Simulation des B-Feldes einer Permanentmagnetanordnung (links) und einer äquivalenten Spulenanordnung (rechts)	23
Abbildung 14	Verteilung des Strombelags auf kugelförmigen Magneten	24
Abbildung 15	Modell zur Berechnung der Kraft auf eine Kugel nach [Sche99].....	25
Abbildung 16	FEM-Simulation des H-Feldes in der Umgebung einer magnetisierten Kugel (links: Eigenfeld der magnetisierten Kugel – rechts: Überlagerung mit äußerem Wirkfeld H_w)	26
Abbildung 17	Simulierter inhomogener Flussverlauf in einer weichmagnetischen Kugel im inhomogenen Feld.....	30
Abbildung 18	Ersatzmodell eines unendlichen Leiters zur Beschreibung einer endlichen geraden Magnetkante	32
Abbildung 19	Normierte Fehlerfunktion bei der Modellierung einer endlichen geraden Magnetkante durch einen unendlichen geraden Leiter.....	33
Abbildung 20	Ringstrommodell für eine zylinderförmige Feldquelle.....	34
Abbildung 21	Prinzip der Partikeltransfers zwischen zwei Titerplatten.....	36
Abbildung 22	FEM-Simulation der Flussdichte (in Zylinderkoordinaten) in der Umgebung eines Permanentmagneten (a), einer äquivalenten Luftspule (b) und einer Spule mit weichmagnetischem Kern (c)	37
Abbildung 23	Simulierter Flussverlauf zwischen parallel (links) und antiparallel (rechts) ausgerichteten Magnetsystemen (FEM-Modell)	38
Abbildung 24	Kraftwirkungen auf weichmagnetische Partikel (Simulation).....	39
Abbildung 25	Kraftwirkung auf hartmagnetische Partikel (Simulation).....	40
Abbildung 26	Kraftwirkung an einer Magnetplatte.....	40
Abbildung 27	Modell mit Elementar-magneten	40
Abbildung 28	Aufbau des Flächenmagnetsystems mit Polmatrix	41
Abbildung 29	Simulierte Flussdichteverteilung an einem Plattenmagnet mit einer Kantenlänge von 30 mm.....	41
Abbildung 30	Simulierte Flussdichteverteilung an einer Magnetmatrix konstanter Dicke	42
Abbildung 31	Simulierte Flussdichteverteilung an optimierter Magnetmatrix	42
Abbildung 32	Detailaufnahmen der Magnetmatrix eines Flächenmagnetsystems aus NdFeB	43
Abbildung 33	Gemessene Kraftverteilung am Plattenmagneten und am optimierten Flächenmagneten	43
Abbildung 34	Ausschnitt der gemessenen Flussdichteverteilung im Nahbereich des optimierten Flächenmagnetsystems	44
Abbildung 35	Grundaufbau des Scan-Magnetsystems mit Reaktionskammerplatte und Transferplatte (Schnittdarstellung)	45
Abbildung 36	Modell für die Grobdimensionierung mit Geometrieparametern der magnetischen Grundelementen (Scan- oder Greifmagnet, Fixiermagneten und magnetisches Partikel)	45

Abbildung 37	Abhängigkeit der Kraftwirkung vom Polwinkel für unterschiedliche Wirkdistanzen.....	46
Abbildung 38	Abhängigkeit der Kraftwirkung von der Polbreite für unterschiedliche Wirkdistanzen.....	46
Abbildung 39	Abhängigkeit der Kraftwirkung von der Magnethöhe (logar. Darstellung der Magnethöhe).....	47
Abbildung 40	Gestalt des Scan-Magneten (rechts) und Feldverteilung, visualisiert mit magnetosensitiver Folie (links)	47
Abbildung 41	Vergleich der Kraftwirkungen auf hart- und weichmagnetische Partikel in Abhängigkeit vom Abstand zum Scan-Magneten (Wirkdistanz y_1).....	48
Abbildung 42	Kraftwirkung auf ein Funktionspartikel in Abhängigkeit vom max. Querschnitt der Fixiermagnete und dem lateralen Abstand der Kugel von der Kammermitte (Raster 1125 μm) ...	49
Abbildung 43	Kraftwirkung in vertikaler (links) und horizontaler Richtung (rechts) für verschiedene Abstände der Funktionspartikel von der Polebene	50
Abbildung 44	Verteilung der vertikalen Komponente des Kraftkoeffizienten in der Umgebung der Fixiermagnetmatrix mit dem Raster 1125 μm (FEM-Berechnung)	50
Abbildung 45	Verteilung der horizontalen Komponente des Kraftkoeffizienten in der Umgebung der Fixiermagnetmatrix mit dem Raster 1125 μm (FEM-Berechnung)	50
Abbildung 46	Kraftwirkung auf Funktionspartikel an Fixiermagnetplatte	51
Abbildung 47	Kraftwirkung auf eine Kugel bei der Scan-Bewegung mit unterschiedlichem Magnetabstand (Kräfte < 0 bedeuten eine Fixierung)	51
Abbildung 48	Einteilung der magnetischen Materialien (Typische Bereiche der Koerzitivfeldstärke und der Sättigungspolarisation) [Mic95]	53
Abbildung 49	Abhängigkeit der normierten Magnetkraft k von der relativen Permeabilität μ_{r1}	53
Abbildung 50	Typische Magnetisierungskennlinien magnetischer Materialien (a – hartmagnetisches, b- halbhartes, c- weichmagnetisches Material).....	55
Abbildung 51	Minstdurchmesser beim Phasentransfer mit unterschiedlichen Wirkdistanzen	56
Abbildung 52	Prinzip eines Vibrationsmagnetometers (1- Probe, 2- Messspulen, 3- Pole des Erregermagneten) nach [Mic95].....	57
Abbildung 53	Prinzip einer magnetischen Waage (1- Magnet, 2- Polschuhe, 3- Probe, 4- Aufhängung, 5- Schutzhülle, 6- Mikrowaage) [Mic95]	58
Abbildung 54	Polgeometrie einer magnetischen Waage nach [Ede72].....	58
Abbildung 55	Grundanordnung zur magnetischen Kraftmessung mit rotationssymmetrischer Gradientenquelle	59
Abbildung 56	Parameteroptimierung für Gradientenmagnete (C_1 links und C_2 rechts)	61
Abbildung 57	Parameteroptimierung für Gradientenspulen (C_1 links und C_2 rechts)	61
Abbildung 58	Verlauf der Kraftkoeffizienten C_1 (links) und C_2 (rechts) entlang der Symmetrielinie der Gradientenquellen.....	62
Abbildung 59	Kraftkoeffizient nach Bedingung C_2 für Gradientenmagnet B	63
Abbildung 60	Kraftkoeffizient nach Bedingung C_1 für Gradientenmagnet A für nicht fixiertes hartmagnetisches Partikel.....	63
Abbildung 61	Kraftkoeffizient nach Bedingung C_1 für Gradientenmagnet A für fixiertes hartmagnetisches Partikel	63
Abbildung 62	Verlauf der Kraftkoeffizienten k_{hart} (links) und k_{weich} (rechts) auf der Symmetrieachse des Magneten - FEM-Simulation.....	64
Abbildung 63	Gradientenmagneten aus NdFeB Durchmesser 25 mm, Höhe 7 mm (Typ A links, Typ B rechts).....	64
Abbildung 64	Messkraftverlauf im Gradientenmagnet Typ A (hartmagnetische Partikel und Eisenpartikel als Vergleich).....	65
Abbildung 65	Messkraftverlauf im Gradientenmagnet Typ B (weichmagnetische Partikel).....	65
Abbildung 66	Messaufbau zur Kraftmessung an Partikeln	66
Abbildung 67	Oberfläche des virtuellen Messtools (programmiert mit LabView®).....	67
Abbildung 68	Kompositpartikel aus Ferrit und Polystyrol [Pro99].....	72
Abbildung 69	Polyacrylamidpartikel mit Fe_3O_4 -Einlagerung	73
Abbildung 70	Prinzipdarstellung Wirbelschichtgranulation (links) und Sprühgranulation (rechts)	75
Abbildung 71	Prinzipdarstellung Intensivmischung (links) und Vibrationsvertropfung (rechts).....	76

Abbildung 72	Wirbelschichtgranulat.....	77
Abbildung 73	Oberfläche eines Wirbel-schichtgranulats aus Bariumhexaferrit	77
Abbildung 74	Sprühgranulat	77
Abbildung 75	Bruchfläche eines Sprüh-granulats aus Bariumhexaferrit	77
Abbildung 76	Intensivmischgranulat.....	78
Abbildung 77	Oberfläche eines Intensivmisch-granulats aus Bariumhexaferrit	78
Abbildung 78	Vibrationsvertropftes Granulat	78
Abbildung 79	Bruchfläche eines vibrations-vertropften Granulats aus Bariumhexaferrit	78
Abbildung 80	Magnetisierungskennlinien J(H) der weich- und hartmagnetischen Partikeltypen.....	79
Abbildung 81	Normierte magnetische Kraftkoeffizienten der untersuchten Magnetpartikeltypen (hartmagnetische Partikel - links, weichmagnetische Partikel - rechts)	80
Abbildung 82	Prinzip des isotropen Ätzens	82
Abbildung 83	Prinzip des nasschemischen Ätzens von Silizium	83
Abbildung 84	Reaktionskammerplatte aus (100)-Silizium (30mm · 30mm) und Detailaufnahme[Pro02]	84
Abbildung 85	Testmuster einer Reaktionskammerplatte aus (110)-Silizium (15mm · 15mm) und Detailaufnahme [Pro02]	84
Abbildung 86	Entstehung senkrechter Seitenwände in (100)-Silizium durch definiertes Überätzen (nach Wulff-Jaccodine (A) und nach [Schr00] (B)).....	85
Abbildung 87	Ausbildung von Kammerwänden durch zeitlich definiertes Überätzen von (100)-Silizium in 40% iger KOH-Lösung bei 90°C (REM-Aufnahmen)	86
Abbildung 88	Zyklus des anisotropen Silizium-Plasmaätzens mit dem ASE [®] -Prozess (nach [Bog02]) (a – Passivierung, b - Ätzen der waagerechten Passivierung, c – isotroper Ätzschritt).....	87
Abbildung 89	Mit dem ASE [®] -Prozess erzeugten Kavität (links) und Details der Seitenwand mit erkennbarer Wellenstruktur(rechts).....	88
Abbildung 90	Prozessfolge zur Fotostrukturierung von Glas (links Direktmaskierung, rechts mit Al- Zwischenmaske).....	89
Abbildung 91	Teststrukturen für quadratische Reaktionskammern in fotostrukturiertem Glas ohne Boden (Übersichts- und Detailaufnahmen).....	90
Abbildung 92	Teststrukturen für runde Reaktionskammern in fotostrukturiertem Glas (Übersichts- und Detailaufnahmen)	90
Abbildung 93	Wirkungsweise hochbeschleunigter Partikel beim Auftreffen auf duktile (a) und sprödbrechende (b) Werkstoffe [Bot00].....	91
Abbildung 94	Prinzip des maskierten Mikropulverstrahlens.....	92
Abbildung 95	Strukturbildung beim Mikropulverstrahlen nach unterschiedlicher Strahldauer (Maskenöffnung 500µm – Maske wurde vor den Aufnahmen entfernt) [Ber03]	93
Abbildung 96	Erklärungsansatz für Reduzierung der Wandneigung und die Ausbildung von „Zipfelmützen“- Strukturen	94
Abbildung 97	Strukturbildung durch zweiseitiges Strahlen (a - erster Strahlschritt, b – Prinzip der Konturüberlagerung, c – resultierende Kontur nach zweitem Strahlschritt).....	95
Abbildung 98	Mikropulvergestrahlte Teststrukturen für Reaktionskammerplatten mit runden (oben) und quadratischen (unten) Maskenfenstern (Überblicks- und Schnittaufnahmen).....	95
Abbildung 99	Trägerplattenrahmen mit Reaktionskammerplatte aus Glas (rechts oben) und aus Silizium (rechts unten) mit Kammerraster 1125 µm, Kammeröffnung 800 µm [Pro02].....	97
Abbildung 100	Mikropulvergestrahlte Reaktionskammerplatten aus Glas mit 1536 Kammern (Raster 2250 µm) und 6444 Kammern (Raster 1125 µm)	98
Abbildung 101	Prinzipieller Aufbau einer Reaktionskammerplatte mit integrierter Magnetmatrix	99
Abbildung 102	Bariumhexaferrit-Pulver Abbildung 103 NdFeB-Pulver in Kugelkonfiguration (MQP-S-11-9)....	99
Abbildung 104	Magnetisches Verhalten von NdFeB nach thermischer Belastung	101
Abbildung 105	Magnetische Eigenschaften von gebundenem BHF-Pulver mit unterschiedlichem Binderanteil und unterschiedlichem Mischverfahren (Glaslot G 018-174).....	102
Abbildung 106	Magnetmatrix (links ungesintert herausgelöst, rechts im Glassubstrat gesintert).....	103
Abbildung 107	BH-Kennlinie von NdFeB-Magneten aus MQP-S11-9 mit 2%, 10% und 20% Polymerbinderanteil	103

Abbildung 108	Gefügestruktur von gebundenem NdFeB-Pulver mit unterschiedlichem Binderanteil (a - 2 %, b – 10% und c – 20% Masseanteil Binder).....	104
Abbildung 109	Reaktionskammerplattenverbund mit FEP-Polyimid-Zwischenschicht	105
Abbildung 110	Strahlungsbeheizte Presse zum Adhäsivbnden.....	106
Abbildung 111	Bondfestigkeit von FEP in Abhängigkeit von der Bondtemperatur und von Polysiloxan als Referenz.....	107
Abbildung 112	Zerstörte Polymerverbundfolie beim Zerreistest.....	107
Abbildung 113	Magnetfeldverteilung an einer magnetisierten Bariumhexaferritmatrix im Raster 1125 µm (links) und 2250 µm (rechts), visualisiert mit magnetfeldsensitiver Folie	109
Abbildung 114	Testmuster einer Reaktionskammerplatte (1536 Kammern) mit integrierter Magnetmatrix.....	109

Literaturverzeichnis

- [Alt87] Chemisch-technische Stoffwerte. / R. Altmann, G. Brandes, O. Regen, J. Schneider. - 2. Aufl., Frankfurt/M. [u.a.]: Harri Deutsch, 1987
- [Ass01] Massively parallel binding-force measurements and assembly of macromolecules. / F. Assi, R. Jenks, G. Zabow, M. Prentiss. - Proc. Biophysics, Boston, 2001
- [Atr01] Revolutionizing resin handling for combinatorial synthesis. / B. Atrash, M. Bradley, R. Kobylecki, D. Cowell, J. Reader. - In: Angew. Chem. 113 (5), 2001
- [Aue02] Entwurf und Simulation von Mikrosystemen - Mechanischer Entwurf. / J. Auersperg. - URL: http://mst.tu-berlin.de/download/education/et/712/Simu_1c.pdf, Recher. 20.10.2003
- [Aur98] Anwendung modifizierter, magnetisierter Polymerpartikel als Trägermaterial zur Enzymimmobilisierung und zur Zellkultivierung in einem magnetisch stabilisierten Bioreaktor. / H. Aurich. - Halle, Martin-Luther-Univ., Diss., 1998. - URL: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/98/99H026/index.htm>, Recher. 8.5.2003
- [Bar99] On inductively coupled plasma etching and HARMST. / J. Bhardwaj, [u.a.]. - Proc. Int. Conf. High Aspect Ratio Microstructure Technol., Jap. 1999
- [Bar03] Magnetic micromanipulation. / M. Barbic. - URL: <http://nanofab.caltech.edu/users/mladen/website/tweezers1.html>, Recher. 20.9.2003
- [Bat02] Finite-Elemente-Methoden. / K.-J. Bathe. - 2. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer, 2002
- [Bec99] Kombinatorische Methoden in der Chemie und Biologie. / A.G. Beck-Sickinger; P. Weber. - Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 1999
- [Bec00] Neue Screening-Systeme für die enantioselektive Bio- und Metallkatalyse. / M. Becker, Bochum, Ruhr-Univ., Diss., 2000
- [Ber03] Untersuchungen zum Mikro-Abrasiven – Druckluftstrahlen. / R. Bergmann, Ch. Kremin. – Projektarbeit 2003, Ilmenau, Techn. Univ., unveröffentl.
- [Ble93] Electricity and Magnetism. / B.I. Bleaney, B. Bleaney. – 3rd. ed., Vol. 1. Oxford: Univ. Press, 1993
- [Blu93] Technische Bruchmechanik. / H. Blumenauer, G. Pusch. – Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- [Blu97] Magnetic fluids. / E. Blums A. Cebers, M.M. Maiorov. - Berlin; New York: de Gruyter, 1997
- [Böh96] Wirkstoffdesign. / H.-J. Böhm; G. Klebe; H. Kubinyi. - Heidelberg; Berlin; Oxford: Spektrum, Akad. Verl., 1996
- [Böh99] Einsatz von magnetischen Mikropartikeln in der chemischen Technik. / D. Böhm, H. Voß. - In: Chemie Ingenieur Technik 71 (1/2), 1999, S. 43-51
- [Bog02] Developments in advanced silicon etching techniques by STS systems. / R. Bogue. - In: Sensor Review, 22 (1), 2002, S. 41-45

- [Boh94] Technische Strömungslehre. / W. Bohl. – 10. Aufl., Würzburg: Vogel, 1994
- [Bol90] Weichmagnetische Werkstoffe. / R. Boll (Hrsg.: VAC Hanau) – 4. Aufl., Berlin; München: Siemens AG, 1990
- [Bom03] Magnettechnik. / Firmenschrift Bomatec. – URL: <http://www.bomatec.ch/pdfFiles/Magnettechnik%202002.pdf>, Recher. 12.12.2003
- [Bos96] Magnetic separation in molecular biology. / M. Boses, A. Deggerdal, A. Rain, L. Korsnes, F. Larsen. - Proc. Scientific and clinical applications of magnetic carriers, Rostock, 1996. S. 269-285
- [Bot00] Mikro-Abrasives Druckluftstrahlen zum Abtragen sprödbrechender Materialien der Mikrosystemtechnik. / M. Bothen. – 1. Aufl., Berlin: Köster, 2000
- [Bra97] Multiplex nanoliter transfers for high throughput drug screening using the Biomek 2000 and the high density replication tool. / D.W. Brandt. – In: J. Biomol. Screening. , 1997, S. 111-116
- [Bra03] Allgemeine Eigenschaften der Kunststoffe für Laborgeräte. / Firmeninformation Brand. – URL: http://www.brand.de/deutsch/techinfo/plastic/plast2_d.htm, Recher. 2.10.2003
- [Büt91] Mikromechanik – Einführung in Technologie und Anwendungen. / S. Büttgenbach. – Stuttgart: B.G. Teubner, 1991
- [Can02] Novel biocompatible magnetic fluids. / C. Gansau, N. Buske, C. Gross, W. Weitschies. – In: Eur. Cells and Materials, Vol. 3(2), 2002, S. 158-159
- [Cas98] Elektromagnetische Wandler und Sensoren. / W. Cassing, K.D. Hübner, L. Erd, J. Koch, W. Stanek. - Ehningen bei Böblingen: expert-Verlag, 1989
- [Cho93] Untersuchung zur Schwermetallelimination aus Abwasser durch die Ausfällung mit künstlich hergestelltem Magnetit. / S. Choi. - Hamburg, Techn. Univ., Diss., 1993
- [Cor03] MegaPhase-Magnetic separation tools. / Firmeninformation Cortex. – URL: <http://www.cortex-biochem.com/b/>, Recher. 2.2.2003
- [CSI03] The Sirofloc-process. / Firmeninformation CSIRO. – URL: <http://www.csiro.au/index.asp>, Recher. 23.11.2003
- [Deu93] Magnetpulver-Rissprüfung. / V. Deutsch, W. Morgner, M. Vogt. – Düsseldorf: VDI-Verl., 1993
- [Dex03] Biomagnetic Separation and Processing Solutions Technology for the Future. / Firmeninformation Dexter. – URL: www.dextermag.com, Recher. 1.2.2003
- [Dör01] Highly efficient single molecule detection in microstructures. / K. Dörre, J. Stephan, M. Lapczynya, M. Stuke, H. Dunkel, M.J. Eigen. – In: Biotechnol. 86, 2001, S. 225-236.
- [Dup86] Teflonfilm FEP. / Firmeninformation DuPont - Electronics. - 1986
- [Dyn98] Biomagnetic techniques in molecular biology. / Firmenschrift Dynal. - 3. Aufl. Oslo, 1998
- [Ede72] Moderne Meßmethoden der Physik. Teil 3 Elektrophysik. / F.X. Eder. - Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1972

- [Ehr02] Handbuch Mikrotechnik. / W. Ehrfeld [Hrsg.], - München; Wien: Carl Hanser, 2002
- [Ens03] Technisches Know-how für den Kunststoff-Anwender. / Firmenschrift Ensinger. – URL: <http://www.ensinger-online.com/prospekte/pdfdownload.php>, Recher. 1.11.2003
- [Est97] Estapor-Microspheres. News Nr. 3. / Firmenschrift Prolabo. - 1997
- [Fei99] SBS Proposed Microplate Specification. / M. Feiglin. – In: Journal of Biomolecular Screening , 4 (4), 1999, S. 169-174
- [Fer88] Magnetic fluids guidebook: properties and applications. / V.E. Fertman. – New York; London: Hemisphere, 1988
- [Fie00] Microsystem Technology for Pipetting Systems: Parallel Sample Treatment in the Submicroliter Range. / H. Fiehn, St. Howitz. - Proc. smallTalk2000, San Diego, 2000
- [Fis00] Mikrosystemtechnik. / W.J. Fischer. – Würzburg: Vogel, 2000
- [Fra92] Spot-Synthesis: An easy technique for the positionally addressable, parallel chemical synthesis on a membrane support. / R. Frank. - In: Terahedron 48, S. 9217-9232
- [Fra02a] Glasstrukturierung im Mikrobereich durch mikro-abrasives Druckluftstrahlen. / Th. Frank, H. Bartsch de Torres, A. Albrecht, Th. Henkel. – Proc. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 2002, S. 201-202
- [Fra02b] Glasstrukturierung durch mikroabrasives Druckluftstrahlen in der Bio- und Mikroverfahrenstechnik. / Th. Frank, A. Albrecht. – Proc. Heiligenstädter Kolloquium, Heiligenstadt, 2002
- [Fra02c] Modifiziertes Sandstrahlen – ein neues Strukturierungsverfahren für die Mikrosystemtechnik. / Th. Frank, A. Albrecht, Th. Henkel. – Proc. MTT 2002, Erfurt, 2002
- [Fri02] Effective magnetic permeability of a turbulent fluid with macroferroparticles. / P. Frick, S. Khripchenko, S. Denisov, D. Sokoloff, J.-F. Pinton. – In: European Physical Journal B/Fluids, 25, 2002, S. 399-402
- [Fur82] Study on possibilities of systematic searching for pharmaceutical useful peptides. / Á. Furka. – Skript, Budapest, 1982. – URL: <http://szerves.chem.elte.hu/Furka/82Eng.htm>, Recher. 8.2.2004
- [Gau02] Force study applied by a planar micromanipulator to biological objects. / M. Gauthier, E. Piat. - In: APII-JESA vol. 36(9), 2002, S. 1242-1269
- [Ger97] Grundlagen der Mikrosystemtechnik. / Hrsg.: G. Gerlach, W. Dötzel. – München; Wien: Hanser, 1997
- [Hab00] Magnetic tweezers for micromanipulation. / Ch. Haber, D. Wirtz. - Rev. Scientific Instruments 71(12), 2000, S. 4561-4570
- [Häf97] Scientific and clinical applications of magnetic carriers. / U. Häfeli [u.a] (Hrsg.). – New York: Plenum Press, 1997
- [Häh97] Magnetische Flüssigkeiten – Eigenschaften und Anwendungen. / Th. Hähndel, A. Nethe, H.-D. Stahlmann. – In: Forum der Forschung, 5.1, 1997, S. 53-61

- [Hal92] Elektromechanische Aufbereitung – Alternative zur Lösung von Aufbereitungsproblemen in der chemischen und mechanischen Verfahrenstechnik. / B. Halbedel. – In: TIZ Int. Powder and Bulk Mag., 116 (12), 1992
- [Hal97] Autogene elektromechanische Feinstzerkleinerung von Hartferriten. / B. Halbedel. - Abschlußbericht DFG-Schwerpunktprogramm „Feinste feste Partikel“, DFG-Förderkennzeichen Ha 2338/1, Ilmenau, Techn. Univ., 1997
- [Hal99] Magnetic nanoparticle relaxation measured by a low Tc SQUID system. / A. Haller, S. Hartwig, H. Matz, T. Rheinländer, R. Kötz, W. Weitschies. – In: IEEE Trans. Appl. Supercond. 9, 1999, S. 403-405
- [Hal01] Aufwuchsträger für Mikroorganismen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verfahren zu deren Manipulation und Vorrichtungen zur Reinigung von Abwasser und Abluft. / B. Halbedel, M. Jank, W. Schöps. – DE 100153149, angemeldet 26.10.2001
- [Hal03] Kompakte, keramische Magnetpartikel für Anwendungen in magnetfeldgestützten Verfahren und Prozessen der chemischen und biologischen Technik. / B. Halbedel, M. Jakob, K. Pfeifer, D. Hülsenberg. – In: cfi/Berichte DKG, eingereicht 13.10.2003
- [Hao98] Magnetic microplate separator. / Y. Hao. - US 5.779.907, veröffentl. 14.7.1998
- [Har98] Beitrag zur Entwicklung von Herstellungstechnologien für komplexe Bauteile aus mikrostrukturiertem Glas. / A. Harnisch. - Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 1998
- [Hat01] Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS). / G.P. Hatch; R.E. Stelter. - In: Journ. of Magnetism and Magn. Materials, 225, 2001, S. 262-276
- [Hei00] Einflüsse von Verunreinigungen im Silicium und in der Ätzlösung auf das anisotrope Ätzen von Silicium in wäßrigen KOH-Ätzlösungen. / A. Hein. – Berlin, Techn. Univ., Diss., 2000. - URL: http://edocs.tu-berlin.de/diss/2000/hein_aylin.pdf, Recher. 10.3.2003
- [Hei03] A Tuneable and Highly Parallel Picolitre-Dispenser Based on Direct Liquid Displacement. / B. de Heij, C. Steinert, H. Sandmaier, R. Zengerle. – In: Sensors & Actuators A 103, 2003, S. 88–92
- [Hen00] Micro Pipetting System with Adjustable Volumes for the nl Range. / Th. Henkel, J. Albert, R. Bräutigam, A. Schober, G. Mayer, M. Köhler. - Proc. AIChE, 2000
- [Heu89] Mikromechanik - Mikrofertigung mit Methoden d. Halbleitertechnologie. / A. Heuberger. - Berlin: Springer, 1989
- [Hew03] HP PhotoREt - Precision Technology. / Firmeninformation Hewlett Packard. - URL: <http://www.hewlett-packard.de/printer/color/farben/technologien.html>, Recher. 12.01.2003
- [Hip99] Palladium-katalysierte allylische Alkylierung und Synthese von Pyrazolon an der festen Phase. / Th. Hippe. – Göttingen, Univ., Diss., 1999
- [Hof86] Das elektromagnetische Feld: Theorie und grundlegende Anwendungen. / H. Hofmann. – 3. Aufl., Wien; New York: Springer, 1986

- [Hub93] Emerging faces in crystal etching. / T.J. Hubbard, E.K. Antonsson. – In: Journ. Microelectromech. Syst., 3, 1994, S. 19–28
- [Hül99] Einkristalline Bariumhexaferri-pulver: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung in der Mikrotechnik. Technische Keramische Werkstoffe./ D. Hülsenberg [u.a.]. – Köln: Fachverl. Wirtschaft und Außenhandel, 1999
- [Imt03] TopSpot Spotting Technology. / Firmeninformation IMTEK. - URL: <http://www.imtek.uni-freiburg.de/anwendungen/mikroarrays.htm>, Recher. 12.01.2003
- [IPH02] Anordnung zur Herstellung, Testung und Archivierung von festphasengebunden chemischen oder biologischen Bibliotheken./ Anmelder IPHT-Jena (A. Schober, A. Albrecht, Th. Henkel [u.a.]). – DE 20119542, angemeldet 28.11.2001
- [Jam98] LabView – Programmierung, Meß- und Regeltechnik. / R. Jamal, P. Krauss. – München [u.a.]: Prentice Hall, 1998
- [Jen01] Massively parallel manipulation of biopolymers and cells using magnetic tweezers. / R. Jenks [u.a.]. – Proc. Principles of Soft Condensed Matter, Santa Fe, 2001
- [Jol98] Properties and Applications of Commercial Magnetorheological Fluids. / M. Jolly [u.a.]. – Proc. SPIE 5th Annual Int. Symp. Smart Structures and Materials, San Diego, 1998
- [Jor96] Magnetic fluid hyperthermia (MHF). / A. Jordan [u.a.]. – Proc. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. – Rostock, 1996, S. 569-595
- [Jun96] Combinatorial peptide and nonpeptide libraries: a handbook. / G. Jung [Hrsg.]. – Weinheim [u.a.]: VCH, 1996
- [Kal92] Zur Auswahl optimaler Energiewandlungsprinzipien. / E. Kallenbach, H. Tuan, A. Albrecht. - Proc. VDI/VDE-Fachtagung Gerätetechnik und Mikrosystemtechnik, (VDI-Bericht 960), 1992, S. 377-392
- [Kal03] Elektromagnete – Grundlagen, Berechnung, Entwurf und Anwendung. / E. Kallenbach, R. Eick, P. Quendt., T. Ströhla, K. Feindt, M. Kallenbach. – 2. Aufl., Wiesbaden: B.G. Teubner, 2003
- [Kno00] Magnetic fields: a comprehensive theoretical treatise for practical use. / H. Knoepfel. - New York [u.a.]: Wiley, 2000
- [Kre96] SPIO-Enhanced MR Lymphography. / M. Kress, S. Wagner, M. Taupitz. - Proc. Scientific and clinical applications of magnetic carriers, Rostock, 1996, S. 545-560
- [Lär94] Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium. / F. Lärmer, A. Schilp. - DE4241045C1, Offenleg. 26.05.1994
- [Lam91] A new type of synthetic peptide library for identifying ligand-binding activity. / K.S. Lam [u.a.]. – In: Nature, 354, 1991, S. 82-84
- [Lam97] The “one-bead-one-compound” combinatorial library method. / K.S. Lam, M. Lebl, V. Krchnak. - Chemical Reviews, 2, 1997, S. 411-448
- [Leh94] Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker. / G. Lehner. – 2. Aufl., Berlin [u.a.]: Springer, 1994

- [Leh01] Lehninger Biochemie. / A. Lehninger, D. Nelson, M. Cox. - Berlin [u.a]: Springer, 2001
- [Lin02] Wirkstoff-Entwicklung – Maßgeschneiderte Nadeln aus dem kombinatorischen Heuhaufen. / A. Link. – URL: www.pharmazeutische-zeitung.de/pza/2001-43/titel.htm, Recher. 24.6.2002
- [Lyb90] Calculation of the size dependence of the coercive force in fine particles. / A. Lyberatos, R.W. Chantrell. – In: IEEE Trans. on Magnetics, 26 (5), 1990, S. 2119 ff
- [Mag02] Magnetic field viewing film. / Produktinformation Magnerite Inc. – URL: www.magnerite.com, Recher. 20.12.2002
- [Mag03] Introducing MQP-S-11-9. / Firmeninformation Magnequench. – URL: http://www.magnequench.com/tech_resources/tech_center/reference/new_products/MQP-S-11-9_intro.pdf, Recher. 8.12.2003
- [Mar00] Effective permeability in a binary flow of liquid gallium and iron beads. / A. Martin, P. Odier, J.-F. Pinton, S. Fauve. - In: European Physical Journal B18, 2000, S. 337-341
- [May01] Nanotiterplates for combinatorial chemistry. / G. Mayer, A. Schober, J.M. Köhler. - In: Rev. Molecular Biotechnology, 82, 2001, S. 137-159
- [Men97] Mikrosystemtechnik für Ingenieure. / W. Menz, J. Mohr. – 2. erw. Aufl., Weinheim: VCH, 1997
- [Mer63] Solid-phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide. / R.B. Merrifield. – In: Journ. Am. Chem. Soc., 85, 1963, S. 2149-2153
- [Mer99] Effective medium theories for artificial materials composed of multiple size of spherical inclusions in a host continuum. / W. Merrill, R. Diaz, M. Lore, M. Squires, N. Alexopoulos. – In: IEEE Trans. on Antennas and Propagations, Vol. 47, No. 1, 1999, S. 142 ff
- [Mes00] Mikrosystemtechnik – Konzepte und Anwendungen. / U. Mescheder. – Stuttgart; Leipzig: B.G. Teubner, 2000
- [Mey99] Mechanical Behavior of Materials. / M.A. Meyers, K.K. Chawla. - New Jersey: Prentice-Hall, 1999
- [Mic85] Ferritwerkstoffe: Bauelemente für die Elektrotechnik und Elektronik. / L. Michalowsky. – Berlin: Akademie-Verlag, 1985
- [Mic95] Magnettechnik : Grundlagen und Anwendungen. / L. Michalowsky. - 2. Aufl., Leipzig [u.a.]: Fachbuchverl., 1995
- [Mic03] Mikrodosierung mit Piezo- und Ventil-Technologie. / Firmeninformation Microdrop. - URL: http://www.microdrop.de/Prospekt_D.pdf, Recher. 2.1.2003
- [Mik02] mikroglas® - Titerplatten. / Firmeninformation Mikroglas, - URL: www.mikroglas.de, Recher. 14.12.2002
- [Moo00] Simultanes Magnetpartikelhandling in zweidimensionaler Anordnung. / Th. Moore, P. Zimmermann. - DE 19854003, Offenleg. 2000
- [Mor03] Micromechanical instruments for ferromagnetic measurements. / J. Moreland. – In: J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2003, S. R39–R51

- [Mro03] Kristallisationsuntersuchungen an fotostrukturierbaren Gläsern. / S. Mrotzek, A. Harnisch, D. Hülsenberg, G. Hungenbach. - Proc. 47. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 2003
- [Mül94] Entwicklung verschleißfester hartmagnetischer Mahlkörper für die elektro-mechanische Dispergierung von Farb- und Anstrichstoffen. / Müller, C. - Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 1994
- [Mül03] Magnetflüssigkeits-Dichtungen. / H. Müller, B. Nau. - URL: www.fachwissen-dichtungstechnik.de, Recher. 23.11.2003
- [Nan99] Konzipierung und Untersuchung technischer Voraussetzungen linear-motorischer Nanometer - Antriebssysteme auf der Basis mechano-chemischer Proteine vom Kinesintyp. / H. Wurmus [u.a.]. - Abschlussbericht BMBF-Projekt 0311370, Ilmenau, Techn. Univ., 1999
- [Nuy03] Einführung in die Prozesstechnik von Polymerisationsverfahren. / O. Nuyken [u.a.]. - URL: <http://www.vs-c.de/frame/ch/9/mac/advent/reaktions-technik/verfahren>, Recher. 20.04.2003
- [Phi76] Taschenbuch Elektrotechnik. Bd. 1: Allgemeine Grundlagen. / E. Philippow [Hrsg.]. - 1. Aufl., Berlin: Verl. Technik, 1976
- [Pro99] Untersuchungen zum Prozessieren mit magnetischen Festphasenpartikeln – PROMAG. / Abschlussbericht, TMWFK-Projekt B 309-97018, 1999
- [Pro02] Untersuchung zur Anwendung kontaminationsfreier prozessierbarer Arrays von magnetischen Festphasenpartikeln für die biomedizinische Wirkstoffsuche – PROMAG2. / Abschlussbericht, BMBF-Projekt 0312381, 2002
- [Rat95] Finite elements, electromagnetics, and design. / S. Ratnajeevan, H. Hoole [Hrsg.]. - Amsterdam [u.a.]: Elsevier, 1995
- [Rei02] Peptide arrays: from macro to micro. / U. Reimer, U. Reineke, J. Schneider-Mergener. - In: Curr. Opin. in Biotech, 2002
- [Ric68] Über den Einfluss der Feinzerkleinerung auf die Koerzitivfeldstärke von Barium- und Strontiumferritpulvern. / H. Richter. - Clausthal, Techn. Univ., Diss., 1968
- [Rie98] Kombinatorische de novo Synthese von künstlichen Phosphorsäurediesterasen. / R. Riedl. - Köln, Univ., Diss., 1998
- [Ror93] Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. / G.L. Rorrer [u.a.]. - In: Ind. Eng. Chem. Research, 32, 1993
- [Rut77] Fast reaction sintering process for the production of ferrites. / H.J. Ruthner. - In: Journal de Physique, Colloque C1, 4, 1977, S. 1 ff
- [Saf96] Overview of magnetic separations used in biochemical and biotechnological applications. / I. Safarik, M. Safraikowa. - Proc. Scientific and clinical applications of magnetic carriers, Rostock, 1996, S. 323-340
- [Sac95] Untersuchungen zu den verfahrenstechnischen und energetischen Einflußgrößen des elektromechanischen Dispergiervfahrens bei der Anwendung in der Lackindustrie. / J. Sachweh. - Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 1995

- [Sat88] Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration. / K. Sato [u.a.]. - In: Sensors and Actuators A 64, 1988, S. 87-93
- [Säg98] Herstellung von Sprühgranulaten mit sehr enger Partikelgrößenverteilung. / P. Sägeser, A. Siemers, B. Gut. - In: Proc. Werkstoffwoche München, 1998
- [SBS03] Microplate standard. / Society for Biomolecular Screening, URL: <http://www.sbsonline.com/msdc/pdf/Standard1-20030520.pdf>, Recher. 20.6.2003
- [Schä03] FEM für Praktiker – Band 4: Elektrotechnik. / W. Schätzing, G. Müller [Hrsg.]. – Renningen: expert-verlag, 2003
- [Sche99] Kraft auf sphärische ferromagnetische Körper im inhomogenen Magnetfeld. / G. Scheinert. - unveröffentlichtes Manuskript, Ilmenau, Techn. Univ., 1999
- [Schm94] Spezielle Verfahren der Mikrostrukturierung von Glas. / K. Schmidt. – Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 1994
- [Scho01] Glaslot G018-174. / Firmeninformation Schott-Glaswerke. - Landshut, 2001
- [Scho03] Eigenschaften von DURAN® Glas. / Firmeninformation Schott-Glaswerke. – URL: <http://www.schott.com/labware/german/products/duran/properties/index.html>, Recher. 1.4.2003
- [Schr00] A new model for $Si_{\{100\}}$ convex corner undercutting in anisotropic KOH etching. / H. Schröder, E. Obermeier. – In: Journ. Micromechanics and Microengineering, 10, 2000, S. 163-170
- [Schü70] Dauermagnete – Werkstoffe und Anwendungen. / K. Schüler, K. Brinkmann. - Heidelberg, New-York: Springer, 1970
- [Schw93] Planarer Tintenstrahldruckkopf mit piezokeramischem Antrieb. / N. Schwesinger. – In: Feinwerktechnik und Mikrotechnik 101, 1993, Heft 11 – 12, S. 456 - 460
- [Sim93] Theoretische Elektrotechnik. / K. Simonyi. - 10. Aufl., Leipzig [u.a.]: Barth, 1993
- [Stä02] Verfahren und Vorrichtung zur integrierten Synthese und Analytbestimmung an einem Träger. / C.F. Strähler [u.a.]. - DE 10051396, Offenleg. 2002
- [Sto02] Sample preparing arrangement and a methode relating to such an arrangement. / D. Storek [u.a.]. - US 02/0048821, Offenleg. 2002
- [Str41] Electromagnetic Theory. / J.A. Stratton. - New York; London: McGraw-Hill, 1941
- [Str00] Magnetic carriers particles for selective separation in environmental and industrial processes. / R. Stratulat, G. Calugaru, V. Badescu. – In: Analele Stiintifice ale Universitatii « A.I.Cuza » Iasi, Tomul XLV-XLVJ, 2000
- [Str02] Ein Beitrag zur Simulation und zum Entwurf von elektromagnetischen Systemen mit Hilfe der Netzwerkmethod. / T. Ströhla. - Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 2002

- [STS03] Advanced Silicon Etch (ASE™). / Firmeninformation Surface Technology Systems. – URL: http://www.stsystems.com/ser_market/ase.html, Recher. 1.10.2003
- [Suc99] Method for producing organic molecules on a paramagnetic bead. / I. Sucholeiki. - US 5,962,338, Offenleg. 1999
- [Syk95] Computational Magnetics. / J. Sykulski [Hrsg.]. - London [u.a.]: Chapman&Hall, 1995
- [Szy95] Magnetically manipulatable polymeric supports for solid-phase organic-synthesis. / M.J. Szymonifka, K.T. Chapman. – In: Tetrahedron Letters. 36(10), 1995, S. 1597-1600
- [Ten93] Biological interaction of extremely-low-frequency electromagnetic fields. / T.S. Tenforde. – Proc. Int. Symp. Biol. effects of magnetic and electromagnetic fields, Fukuoka, Japan, 1993, S. 23-35
- [Tet00] Datenblatt faseroptische Kraftsensoren. / Firmenschrift Tetra GmbH. - 2000
- [Tre03] Oscillatory magnetic tweezers based on ferroagnetic beads and simple coaxial coils. / X. Trepap [u.a.]. – In: Rev. Scientific Instruments, 74(9), 2003, S. 4012-4020
- [Tri89] Microrobots and micromechanical systems. / W. Trimmer. – In: Sensors and Actuators, 119, 1989, S. 267-287
- [Tri00] Produktkatalog Weichferrite. / Firmeninformation Tridelta. - Hermsdorf, 2000
- [Ugo02] Static micro-array of biological or chemical probes immobilised on a support by magnetic field. / N. Ugolin [u.a.]. - WO 02/43855, Anmeld. 2002
- [Uhl00] Wirbelschicht-Sprühgranulation. / H. Uhlemann, L. Mörl. – Berlin [u.a.]: Springer, 2000
- [Voe02] Lehrbuch der Biochemie. / D. Voet, J. Voet, Ch. Pratt. – Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH, 2002
- [Wag93] Permanent magnet micromotors on silicon substrates. / B. Wagner, M. Kreutzer, W. Benecke. – In: Journ. of MEMS, 2, 1, 1993, S. 23-29
- [Wun96] Elektromagnetische Felder. / G. Wunsch, H.-G. Schulz. – 2. Aufl., Berlin: Verl. Technik, 1996
- [Wün02] Pharmazeutische Chemie – Wirkstoffgewinnung im Turbotempo. / B. Wunsch. – URL: <http://www.pharmazeutische-zeitung.de/pza/2000-46/titel.htm>, Recher. 24.6.2002
- [Zen03] Materialien der Mikrosystemtechnik. / R. Zwengerle. – URL: [http://www.imtek.uni-freiburg.de/anwendungen/pdfs/04MST1-Materialien derMikrosystemtechnik.pdf](http://www.imtek.uni-freiburg.de/anwendungen/pdfs/04MST1-Materialien%20derMikrosystemtechnik.pdf), Recher. 20.2.2003
- [Zho00] Individually addressable micro-electromagnetic unit array chips. / Y. Zhou [u.a.]. - WO 00/54882, Anmeld. 2000
- [Zie94] Local measurements of viscoelastic moduli of entangled actin networks using an oscillating magnetic bead microrheometer. / F. Ziemann, J. Rädler, E. Sackmann. - In: Biophys. Journ. 66, 1994, S.2210-2216.

Teile dieser Promotionsschrift sind bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

- [Alb99] Magnetische Handling von Mikrofunktionskugeln für chemische Syntheseprozesse. / A. Albrecht, M. Kallenbach, Th. Henkel, G. Mayer, A. Schober. – Proc. 44. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 1999, S. 123 ff
- [Pro99] Untersuchungen zum Prozessieren mit magnetischen Festphasenpartikeln – PROMAG. / Abschlussbericht, TMWFK-Projekt B 309-97018, 1999
- [Alb01] Magnetische Handhabung von Mikrokugeln für die hochparallele Festphasensynthese. / A. Albrecht, M. Kallenbach, H. Wurmus, J. Albert, Th. Henkel, G. Mayer, A. Schober. – Proc. Innov. Klein- und Mikroantriebe, Mainz, 2001, S. 223 ff
- [Alb02] Mikrokomponenten für hochparallele Festphasenreaktionen an Magnetpartikeln. / A. Albrecht, B. Halbedel, H. Wurmus, Th. Henkel, G. Mayer, A. Schober, Th. Frank. – Workshop Chemische und biologische Mikrolabortechnik, Ilmenau, 2002
- [Pro02] Untersuchung zur Anwendung kontaminationsfreier prozessierbarer Arrays von magnetischen Festphasenpartikeln für die biomedizinische Wirkstoffsuche – PROMAG2. / Abschlussbericht, BMBF-Projekt 0312381, 2002
- [Alb02a] Micro components for highly parallelized chemical and biological processes with magnetic beads. / A. Albrecht, B. Halbedel, H. Wurmus, Th. Henkel, G. Mayer, A. Schober, Th. Frank, U. Kunze. – Proc. Actuator 2002, Bremen, 2002, S. 244 ff
- [Alb02b] Magnetische Mikrokomponenten für hochparallele Festphasenreaktionen an Magnetpartikeln. / A. Albrecht, B. Halbedel, H. Wurmus, Th. Henkel, G. Mayer, A. Schober, Th. Frank. – 46. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 2002
- [Alb03] Magnetische Manipulation von Partikeln in der miniaturisierten kombinatorischen Reaktionstechnik. / A. Albrecht. – Proc. DAAD-Workshop Mechatronik, Varna, 2003

Weitere Veröffentlichungen unter Mitwirkung des Autors

Lineare Hybridschrittmotoren – dynamische Eigenschaften und ihre Simulation. / A. Albrecht. – In: Feingerätetechnik, 40 (4), 1991, S. 156-159

Synthese von Mikroaktuatoren. / A. Albrecht. –In: Proc. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 1993, S. 447-460

Zur Auswahl optimaler Energiewandlungsprinzipien. / E. Kallenbach, H. Tuan, A. Albrecht. – Proc. VDI/VDE-Fachtagung „Gerätetechnik und Mikrosystemtechnik“ 92, (VDI-Bericht 960), 1992, S. 377-392

Magnetische Mikroaktuatoren – Entwicklungsstand und Perspektiven. / E. Kallenbach, A. Albrecht, O. Birli, M. Eccarius, C. Feindt, V. Zöppig. – Proc. 15. Int. Kolloquium Feinwerktechnik, Mainz, 1995

Mikrobewegungssysteme. / C. Schilling, A. Albrecht, D. Riemer, N. Schwesinger, H. Wurmus. – In: Fachbeilage "Mikrosystemtechnik" d. Ztschr. "Mikroelektronik". VDI-Verlag, Nr. 5, 1993, S. LXV - LXVIII

Technologies for the manufacturing of micro- and miniactuators based on usage of microstructurable glass materials. / A. Albrecht, A. Harnsich, D. Hülsenberg, E. Kallenbach, D. Riemer, V. Zöppig. – Proc. Microsystems Technologies, Potsdam, 1996

Simulation and optimization of a magnetic levitated disk with multiphase drive. / A. Albrecht, S. Michael, G. Scheinert. – Proc. Microsystems, 1996

A magnetically levitated optical scanner developed for laser TV. / M. Klöpzig, H. Wurmus, N. Schwesinger, U. Heim, S. Oberthür, A. Albrecht, H. Bartsch. - Proc. MME'98, Oslo, 1998

High speed polygon scanner. / U. Heim, A. Albrecht, M. Klöpzig. – Proc. Actuator, Bremen, 1998

Computer Aided De Novo Design of Peptide-based Thrombin Inhibitors. / C. Morys-Wortmann, A. Albrecht, Th. Henkel, A. Schober, F. Wirsching, A. Schwienhorst, M. Thürk. – Proc. Intern. Combinatorial Chemistry Symposium, Tübingen, 1999 und Proc. Solid Phase Synthesis& Combinatorial Chemical Libraries, York, 1999

Mikrostrukturierbare Gläser und Glas/Metall-Verbundstrukturen für Miniantriebe. / A. Harnsich, A. Albrecht, O. Birli, V. Zöppig, Th. Frank, D. Hülsenberg, E. Kallenbach. – Proc. Ilmenauer Symposium Mikrosystemtechnik, 1995, S. 189-199

State and Trends in the Development of Magnetic Microactuators. / E. Kallenbach, H. Wurmus, A. Albrecht, Th. Frank, M. Kallenbach. – Proc. MICRO.tec 2000, Hannover, 2000

Wet chemical isotropic etching procedures of silicon: a possibility for the production of deep-structured microcomponents. / N. Schwesinger, A. Albrecht. – Proc. Micromachining and Microfabrication Process Technology (SPIE Proceedings Vol. 3223), Austin, 1997, S.72-79

Glasstrukturierung im Mikrobereich durch mikro-abrasives Druckluftstrahlen. / Th. Frank, H. Bartsch de Torres, A. Albrecht, Th. Henkel. – Proc. Int. Wiss. Kolloquium, Ilmenau, 2002, S. 201-202

Mikrospulen – Funktionselemente der Mikrosystemtechnik. / A. Albrecht, A. Harnisch, R. Lipfert, Th. Frank. – Proc. MTT 2002, Erfurt, 2002

Glassstrukturierung durch mikroabrasives Druckluftstrahlen in der Bio- und Mikroverfahrenstechnik. / Th. Frank, A. Albrecht. – Proc. Heiligenstädter Kolloquium, Heiligenstadt, 2002

Modifiziertes Sandstrahlen – ein neues Strukturierungsverfahren für die Mikrosystemtechnik. / Th. Frank, A. Albrecht, Th. Henkel. – Proc. MTT 2002, Erfurt, 2002

Magnetische Greif-Halte-Anordnung zum Handhaben matrixförmig angeordneter magnetischer Objekte. / A. Schober, A. Albrecht, Th. Henkel, [u.a.]. – DE 10065148, Anmeld. 1998

Anordnung zur Herstellung, Testung und Archivierung von festphasengebunden chemischen oder biologischen Bibliotheken. – Anmelder IPHT-Jena (A. Schober, A. Albrecht, Th. Henkel [u.a.]). - DE 20119542, Anmeld. 2002

Magnetic micro components for micro reaction technology.- B. Halbedel, A. Albrecht, Th. Frank [u.a.]. – In : Materialwiss. Werkst., 34 (7), 2003, S. 677-679

Alternative Ansätze zur Herstellung hochstromtragfähiger Leiter in LTCC. / A. Albrecht, J. Botiov, M. Fischer, K.-H. Drüe, M. Hintz, U. Schmidt, H. Thust, H. Wurmus. – Proc. IMAPS-Deutschland, München, 2003

Alternative way to high current structures in LTCC. / A. Albrecht, J. Botiov, M. Fischer, K.-H. Drüe, M. Hintz, H. Wurmus. – Proc. Europ. Microelectron. Packaging Conf., Friedrichshafen, 2003

Alternative way to high current structures in ceramics. / A. Albrecht, J. Botiov, M. Fischer, K.-H. Drüe, M. Hintz, H. Wurmus. – Proc. Microsystems Technologies, München, 2003