

# Miniaturisiertes DSC-Gerät mit integrierter Wägeeinrichtung: Erste Schritte

## Miniaturized DSC-device with integrated mass sensing system: First steps

Johanna Distler, Thomas Wöhr, Robin Werner, Ralf Moos, Jaroslaw Kita  
 Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de  
 Michael Gerlach, Michael Gollner, Vincent Linseis, Florian Linseis  
 Linseis Messgeräte GmbH, Vielitzerstr. 43, 95100 Selb, info@linseis

### Kurzfassung

Der vorgestellte miniaturisierte keramische DSC-Chip (Differential Scanning Calorimeter) bietet die Möglichkeit der Integration eines Wägesystems. Durch die Messung der initialen Probenmasse und kleinster Massenänderungen während der thermischen Analyse können zusätzlich Wärmekapazitäten und massespezifische Enthalpien bestimmt werden. Dadurch resultiert ein neuartiges miniaturisiertes System zur simultanen thermischen Analyse (STA). Die Möglichkeiten der Schwingungsanregung umfassen vielfältige transiente und periodische Verfahren. Die Frequenzmessung kann über Dehnungsmessstreifen (DMS), Magnetfeldsensoren, optische oder akustische Verfahren realisiert werden. Aus der Messung eines Systems aus transientser Anregung und Messung über DMS geht eine Empfindlichkeit von  $-1,12 \text{ Hz/mg}$  hervor.

### Abstract

A miniaturized ceramic DSC-chip (differential scanning calorimeter) is presented and offers the opportunity to integrate a mass sensing system. By measuring the initial sample mass and small mass changes during thermal analysis, heat capacities and mass-specific enthalpies can be determined. This results in a novel miniaturized system for simultaneous thermals analysis (STA). The opportunities of vibration excitation include a variety of transient and periodic methods. The frequency measurement can be realized by strain gauges, magnetic field sensors, optical or acoustic methods. The measurement of a system with transient excitation and measurement via strain gauges shows a sensitivity of  $-1.12 \text{ Hz/mg}$ .

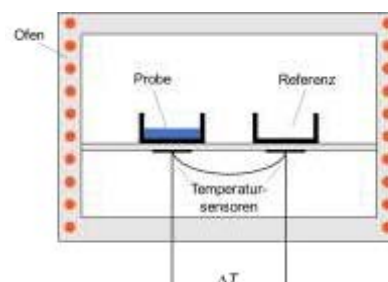
## 1 Motivation

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist ein bedeutendes thermisches Analyseverfahren. Durch die Bestimmung der von der Probe abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge lassen sich Rückschlüsse auf Schmelz- und Siedevorgänge, Glasübergänge, Zersetzung, Rekristallisation und chemische Reaktionen ziehen. Hauptanwendung der dynamischen Differenzkalorimetrie ist die Charakterisierung von Materialien, insbesondere von Polymeren [1,2].

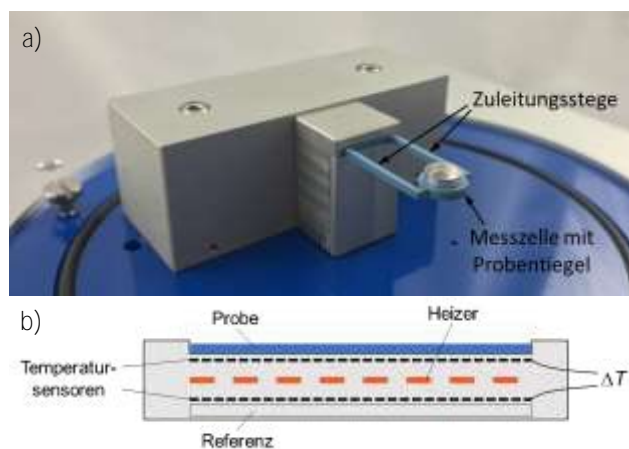
Bei konventionellen DSC-Geräten handelt es sich um hochpreisige Messeinrichtungen mit einer relativ großen Bauform. Als Alternative dazu ist ein miniaturisierter Differenzkalorimeter-Chip entwickelt worden [3-6]. Der kompakte Sensor wird in keramischer Mehrlagentechnologie (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC) hergestellt und weist aufgrund seiner geringen thermischen Masse hohe Heiz- und Kühlraten sowie einen deutlich gesenkten Leistungsbedarf auf.

## 2 Aufbau des miniaturisierten keramischen DSC-Chips

Das Arbeitsprinzip des keramischen DSC-Chips basiert auf der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie. Konventionelle Wärmestrom-Differenzkalorimeter bestehen aus einem Ofen, in dem die zu untersuchende Probe sowie eine Referenz innerhalb zweier Probenhalter lokalisiert sind (**Bild 1**). Während eines kontrollierten Temperaturprofils werden die Temperaturen der Probe und der Referenz über zwei Temperatursensoren kontinuierlich gemessen und mithilfe eines gerätespezifischen Kalibrierfaktors in den Wärmefluss umgerechnet [1].



**Bild 1** Aufbau eines konventionellen dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters; in Anlehnung an [3]. Der neuartige keramische DSC-Chip beinhaltet alle Funktionselemente vereint in vertikaler Anordnung in der Messzelle (**Bild 2**). Die eingebetteten Funktionselemente, die beiden Temperatursensoren sowie der Heizer, werden durch die Nutzung der LTCC-Technologie (s. z.B. [7] oder [8]) in einem integrierten Herstellungsprozess mithilfe des Siebdruckverfahrens hergestellt. Eine Vertiefung auf der Oberseite der Messzelle dient als Tiegelaufnahme für die Probe, während die Referenz durch die keramische Rückseite des Chips realisiert wird [5]. Die Funktionalität des miniaturisierten DSC-Chips ist bereits erwiesen. Die Empfindlichkeit und die thermische Auflösung sind mit konventionellen DSC-Geräten vergleichbar [3-6].



**Bild 2** a) Keramischer Differenzkalorimeter-Chip (DSC-Chip). b) Schematischer Aufbau des Chipkopfes im Querschnitt; in Anlehnung an [3].

### 3 Integration des Wägesystems

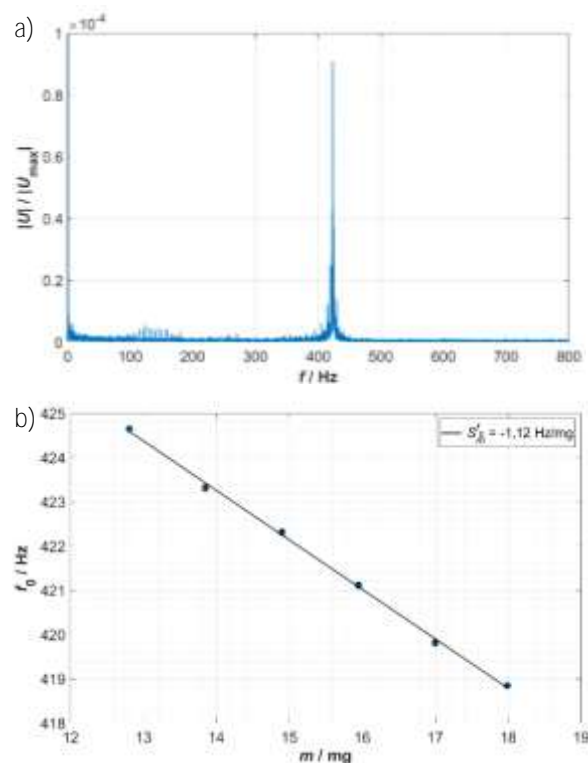
Für die Bestimmung von Wärmekapazitäten oder massespezifischen Enthalpien sind zusätzlich Informationen über die Probenmasse notwendig. Durch die Integration einer Wägeeinrichtung in das DSC-Chipsystem, welche die initiale Probenmasse sowie kleinste Massenänderungen während der thermischen Analyse erfasst, kann das System weiterentwickelt und um die Funktionalität der Thermogravimetrie (TG) erweitert werden. Die gleichzeitige Anwendung der dynamischen Differenzkalorimetrie und der Thermogravimetrie ist von besonderer Bedeutung. Die Kombination der beiden Verfahren wird als simultane thermische Analyse (STA) bezeichnet. Sie gibt neben kalorischen Informationen auch Aufschluss über Massenänderungen bei einem Übergang oder eventuelle flüchtige Komponenten. Der Vorteil simultaner Messungen besteht zudem darin, dass die TG und die DSC in einem Messlauf unter vollkommen identischen Umgebungsbedingungen an derselben Probe durchgeführt werden. Dies ermöglicht eine Korrelation zwischen gravimetrischen und kalorischen Effekten bei einer

charakteristischen Temperatur, was tiefergehende Interpretationen zulässt [2].

Dabei wird auf einen Schwingungsaufbau zurückgegriffen, dem die massenabhängige Änderung der Resonanzfrequenz zu Grunde liegt. Der DSC-Chip wird zu Schwingungen angeregt und die Schwingfrequenz gemessen. Eine Abnahme der Probenmasse führt demnach zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz des Sensorchips und umgekehrt. Aufgrund des Einflusses einer mechanischen Verspannung auf die Dämpfung und Empfindlichkeit des Sensorchips muss die Wägeeinrichtung berührungslos ausgeführt werden.

Die Schwingungsanregung kann über transiente oder periodische Verfahren realisiert werden. Bei einer transienten Anregung wird der Sensorchip ausgelenkt und zeigt eine abklingende Schwingung in Eigenfrequenz. Liegt eine periodische Anregung vor, das heißt, es wirkt eine kontinuierliche sinusförmige Kraft, entsteht eine erzwungene Schwingung und das System schwingt mit der Erregerfrequenz. Die Schwingungsamplitude wird dabei für eine bestimmte Frequenz, der Resonanzfrequenz, maximal. Zur Ermittlung der Resonanzfrequenz ist somit ein Frequenzsweep, eine sogenannte Resonanzdurchfahrt, notwendig. Verfahren zur Schwingungsanregung können elektromagnetischer, kapazitiver oder mechanischer Natur sein.

Die Frequenzmessung kann über Dehnungsmessstreifen, Magnetfeldsensoren sowie optische oder akustische Verfahren erfolgen.



**Bild 3** Mit Hilfe des Wägesystems erzielte Ergebnisse aus transientser Anregung und Messung über siebgedruckte Dehnungsmessstreifen. a) Frequenzspektrum nach schneller Fourier-Transformation

des Zeitsignals bei einer Massenbelastung von 1 mg. b) Eigenfrequenz in Abhängigkeit der Probenmasse mit einer resultierenden Empfindlichkeit von -1,12 Hz/mg.

Durch die Ausführung in Dickschichttechnik lassen sich auf die Zuleitungsstege gedruckte Dehnungsmessstreifen (DMS) problemlos in die bereits etablierte Fertigungstechnik des DSC-Chips integrieren. Ein Messsystem, bestehend aus einer transienten mechanischen Anregung in Verbindung mit einer Messung über DMS wurde aufgebaut und zeigt erfreuliche Ergebnisse (**Bild 3**). Es wurde ein Messtiegel der Masse 12,8 mg verwendet und die Probenmasse sukzessive in 1 mg-Schritten erhöht. Zur Auswertung der Eigenfrequenz wird eine Fouriertransformation durchgeführt, die das erhaltene Spannungssignal in ein Frequenzspektrum umwandelt. Anschließend wird eine Gaußfunktion an das Frequenzspektrum angepasst und deren Maximum bestimmt. Den Erwartungen entsprechend nimmt bei einer Erhöhung der Probenmasse die Eigenfrequenz ab. Aus der Messung geht eine Empfindlichkeit von -1,12 Hz/mg hervor.

## 4 Zusammenfassung

Für die Integration einer Wägefunktionalität in den keramischen DSC-Chip bieten sich vielfältige Möglichkeiten zur Schwingungsanregung und Frequenzmessung. Ein Beispiel eines Wägesystems besteht in der Kombination einer transienten mechanischen Anregung und der Messung über siebgedruckte Dehnungsmessstreifen, wodurch eine Empfindlichkeit von -1,12 Hz/mg gemessen werden konnte. Durch die Erweiterung des DSC-Chips um die Funktionalität der Thermogravimetrie kann ein miniaturisiertes STA-System entwickelt werden, welches alle Vorteile des DSC-Chips bietet.

Wir danken der Bayerischen Forschungsförderung für die Unterstützung im Projekt „Miniaturisiertes DSC-Gerät mit integrierter Wägeeinrichtung (WDSC)“.

## 5 Literatur

- [1] G.W. Ehrenstein: Thermische Analyse: Brandprüfung, Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, DSC, DMA, TMA, Carl Hanser Verlag, München (2020).
- [2] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2003), doi: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [3] A. Brandenburg, E. Wappler, J. Kita, R. Moos: Miniaturized ceramic DSC device with strain gauge-based mass detection - First steps to realize a fully integrated DSC/TGA device, Sensors and Actuators A: Physical, 241, 145–151 (2016), doi: 10.1016/j.sna.2016.02.011.

- [4] J. Kita, W. Missal, E. Wappler, F. Bechtold, R. Moos: Development of a Miniaturized Ceramic Differential Calorimeter Device in LTCC Technology, Journal of Ceramic Science and Technology, 4, 137–144 (2013), doi: 10.4416/JCST2013-00008.
- [5] W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Bechtold, R. Moos: Calorimetric Sensitivity and Thermal Resolution of a Novel Miniaturized Ceramic DSC Chip in LTCC Technology, Thermochimica, 543, 142–149 (2012), doi: 10.1016/j.tca.2012.05.019.
- [6] W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Gora, A. Kipka, T. Bartnitzek, F. Bechtold, D. Schabbel, B. Pawlowski, R. Moos: Miniaturized Ceramic Differential Scanning Calorimeter with Integrated Oven and Crucible in LTCC Technology, Sensors and Actuators A: Physical, 172, 21–26 (2011), doi: 10.1016/j.sna.2011.01.025.
- [7] D. Jurków, T. Maeder, A. Dąbrowski, M. Santo Zarnik, D. Belavič, H. Bartsch, J. Müller: Overview on low temperature co-fired ceramic sensors, Sensors and Actuators A: Physical, 233, 125–146 (2015), doi: 10.1016/j.sna.2015.05.023.
- [8] J. Kita, R. Moos: Development of LTCC-Materials and their Applications - an Overview, Informacije MIDEM - Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials, 38, 219–224 (2008)