

# Sachbericht zum Verwendungsnachweis

## zum Teilvorhaben:

Keramisches Multilayer-Substrat und Fügeverbindungen für H<sub>2</sub>-Gassensor sowie Evaluierung der Sensoren

## im Verbundprojekt:

Thermospannungsbasierte Sensorik für die Wasserstoffdetektion in Gasen und Werkstoffen (H<sub>2</sub>Safety)

**Zuwendungsempfänger:** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

**Förderkennzeichen:** 13XP5130E

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.03.2021-31.08.2024

## Teil I: Kurzbericht

### 1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand

Das Projekt adressiert die Entwicklung von in-situ Wasserstoff-Sensorik auf Basis eines bisher für diesen Anwendungsfall nicht kommerziell genutzten physikalischen Effektes, der Änderung der Thermospannung von metallischen Werkstoffen durch die Einlagerung von Wasserstoff. Dazu soll ein Sensor entwickelt werden, der es ermöglicht, sicherheitsrelevante Wasserstoffkonzentrationen in Gasen mit Hilfe der Thermospannungsänderung eines metallischen Dünnschichtfilms zu erkennen und der keine Querempfindlichkeiten zu anderen brennbaren Gasen besitzt. Ein weiteres Ziel ist, ein mobiles Sensorsystem zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe Wasserstoffeinlagerungen in metallischen Konstruktionswerkstoffen industrieller Anlagen (Rohre, Kessel....) in-situ, zerstörungsfrei, schnell und quantitativ gemessen werden können. Eine praxisrelevante Nutzung der neuartigen thermospannungsbasierten Gassensorik setzt eine stabile mechanische und elektrische Integration der sensitiven Schichten bzw. Dünnschichtfilme voraus. Erstes Ziel des BAM-Teilvorhabens war es daher, ein langzeitstabiles Sensorsubstrat mit dünnfilmkompatibler Oberfläche für die in Reihe geschalteten miniaturisierten Thermoelemente zu entwickeln. Bei der Substratentwicklung müssen weitere Aufgaben, wie das Wärmemanagement inklusive einer integrierten Temperaturmessung sowie die Verhinderung der Verfälschung des Sensorsignals durch parasitäre Thermospannungen, gelöst werden. Letztendlich besteht die Forderung nach Skalierbarkeit der Substratherstellung, da für eine erfolgreiche Applikation der Gassensoren hohe Stückzahlen preisgünstig gefertigt werden müssen. Die zuverlässige Bewertung der Labormuster von Gas- und Werkstoffsensoren erfordert die Anpassung eines Gassensorprüfstandes, sowie die Herstellung von Referenzproben aus Werkstoffen mit definiertem H<sub>2</sub>-Gehalt.

### 2. Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben gliedert sich in die fünf Arbeitspakete Sensordesign (AP 1), Werkstoff- und Komponentenentwicklung (AP 2), Sensoraufbau (AP 3), Auswertelektronik (AP 4) und Sensorevaluierung (AP 5). Dieses Teilvorhaben fokussiert auf Design der Sensoren (AP1), Entwicklung und Aufbau des Multilayer-Substrats für den Gassensor (AP 2A und 3A) und die Evaluierung der Sensoren (AP 5).

Die Arbeiten in AP 1, d.h. die Entwicklung und Festlegung der Sensordesigns wurden wie geplant innerhalb der ersten 15 Monate weitestgehend abgeschlossen. Begleitend sind die APs 2A und 3A von Projektbeginn bzw. ab Monat 10 bearbeitet worden. Gemäß Halbzeitmeilenstein wurden nach 18 Monaten 16 Nutzen mit jeweils 12 Multilayerschaltungsträgern als Sensorsubstrate gefertigt und an die Verbundpartner übergeben. Die Beschichtung dieser Sensorsubstrate mit Dünnschichtwiderständen, Schutzschichten und Temperaturwiderständen wurde wie geplant als Unterauftrag an SiegertTFT vergeben. Verbrauchsmittel wurden gemäß Planung für keramische Vorprodukte (Grünfolien) und Betriebsmittel (Drucksiebe und -schablonen) verausgabt.

Begleitend zur Ausarbeitung der Sensordesigns wurden ab dem 2. Quartal im AP 5 an der Anpassung des Sensorprüfstandes und der Herstellung der Referenzproben gearbeitet. Neben dem Entwurf und der Fertigung einer kleineren Messkammer für schnellere Gaswechsel wurde die Gasversorgung zur Einleitung und sicheren Ausleitung von definierten H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Erdgas ertüchtigt. Dazu

wurden Verbrauchsmittel für die Anschaffung von Gasdurchflussreglern und zertifizierten Prüfgasen verausgabt. Zur Beschleunigung des Projektfortschritts und Erzeugung von Vergleichsdaten wurden die Université de Loraine mit Messungen des Seebeckkoeffizienten von Sensorschichten unterbeauftragt.

Aufgrund von Verzögerungen bei der Fertigung von Dünnschichtproben und Sensorprototypen in anderen Teilvorhaben wurde die Projektlaufzeit um 6 Monate kostenneutral verlängert. Personalmittel wurden in geringerem Umfang als bewilligt verausgabt.

### 3. Wesentliche Ergebnisse

Im AP 1 wurde das Sensorsubstrat in keramischer Mehrlagentechnik einschließlich aller rückseitigen Aufbauten für die Sensorfunktionalität entworfen. Ein keramisches Gehäuse zum Schutz der rückseitigen Aufbauten mit nach oben exponierter Sensorschicht wurde prototypisch durch FHK Fügetechnik gefertigt. In den APs 2 und 3 wurde die Fertigungstechnologie zur Herstellung von Sensorsubstraten in Nutzenfertigung erarbeitet. So wurden mehr als 190 Sensorsubstrate hergestellt, analysiert, sowie zur weiteren Beschichtung und zum Aufbau der Gassensoren bereitgestellt. Abbildung 1 zeigt neben dem Gesamtsensor im Gehäuse einen Nutzen mit zwölf Sensorsubstraten, sowie eine ultraschallmikroskopische Aufnahme vier benachbarter Einzelsubstrate zur Darstellung der innenliegenden Strukturen des vierlagigen Sensorsubstrats.

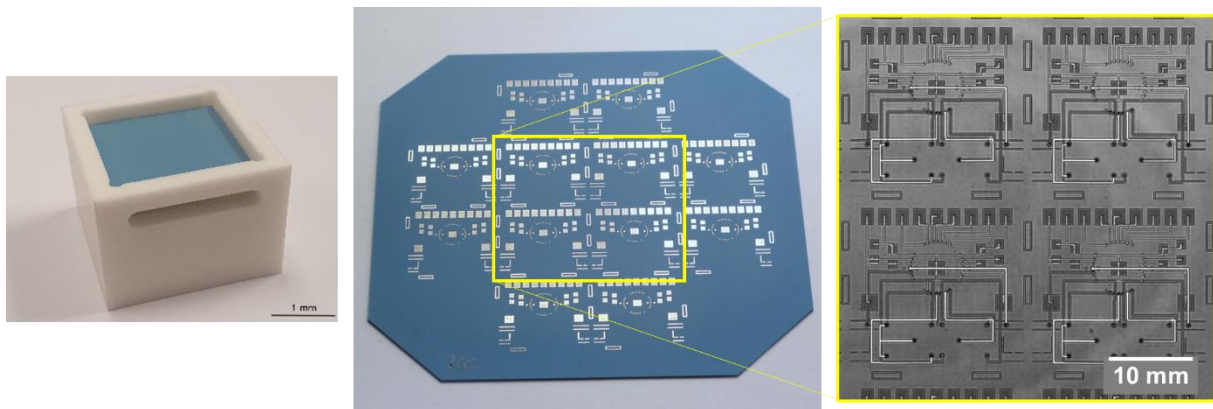


Abbildung 1 – Sensorsubstrat im Gehäuse und Sensorsubstrate auf Nutzen mit Detail der inneren Schaltungen (Ultraschallmikroskopie)

Im AP 5 wurden die Messmöglichkeit zur Bestimmung der Seebeckkoeffizienten von Referenzproben für den Werkstoffsensor, sowie zur Validierung des Gassensors aufgebaut und validiert. Das wichtigste Ergebnis ist in Abbildung 2 dargestellt: Anhand von Sensor-Dünnschichten auf Glassubstraten wurde das Funktionsprinzip der thermospannungsbasierten Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Gasen nachgewiesen. Wasserstoffgehalte von bis zu 14 Vol.-% in Stickstoff und bis zu 6 Vol.-% in zertifizierten Erdgas-Mischungen wurden getestet. Das Thermospannungssignal reagiert unmittelbar, reproduzierbar und erreicht innerhalb weniger Minuten einen stabilen Wert. Die Kennlinien (Beispiel in Abbildung 2) sind bereits ohne weitere Signalverarbeitung über einen weiten Bereich linear. Das Messprinzip hat damit ein hohes Potenzial für eine praktische Anwendung.

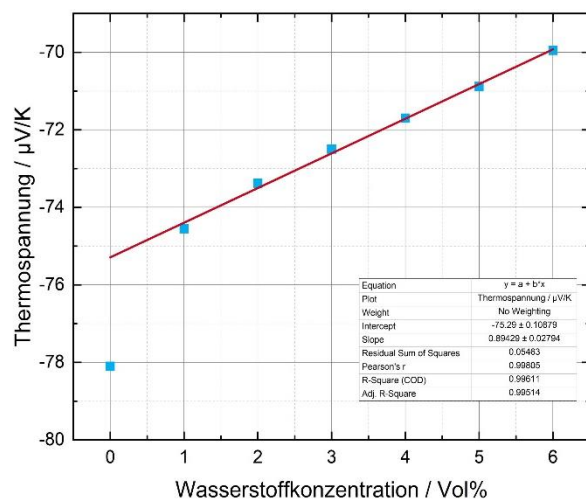


Abbildung 2 - Kennlinie der Thermospannung einer Sensorschicht auf Glas in Wasserstoff-Erdgas-Gemischen

# Sachbericht zum Verwendungsnachweis

## zum Teilvorhaben:

Keramisches Multilayer-Substrat und Fügeverbindungen für H<sub>2</sub>-Gassensor sowie Evaluierung der Sensoren

## im Verbundprojekt:

Thermospannungsbasierte Sensorik für die Wasserstoffdetektion in Gasen und Werkstoffen (H<sub>2</sub>Safety)

**Zuwendungsempfänger:** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

**Förderkennzeichen:** 13XP5130E

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.03.2021-31.08.2024

## Teil II: Eingehende Darstellung

### 1. Darstellung der Verwendung der Zuwendung sowie der erzielten Ergebnisse

#### *Arbeitspaket 1 – Sensordesign*

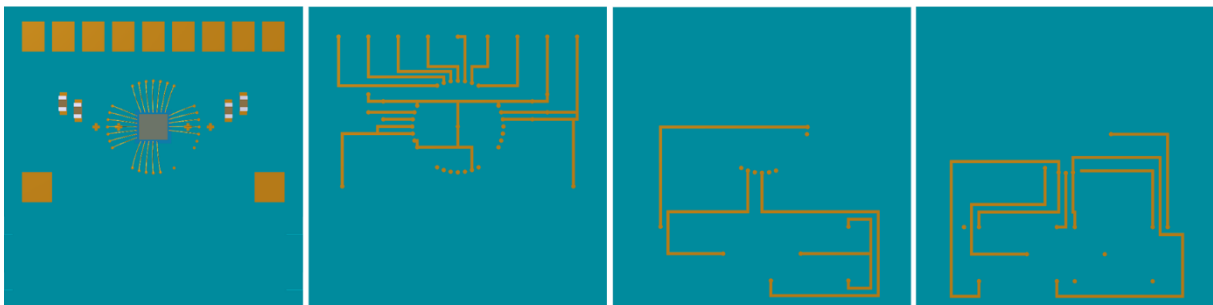


Abbildung 1: CAD-Entwurf der Rückseiten der Einzellagen des mehrlagigen Sensorsubstrats

In Zusammenarbeit mit ENAS, AMAC, FHK-Fügetechnik und Siegert TFT wurde das Design und der CAD-Entwurf des Gassensors entwickelt. Der Sensor ohne Gehäuse hat hierbei die Abmaße 20 mm x 20 mm x 11 mm. Auf der Vorderseite des Sensors werden in Dünnschichttechnik Widerstände von Siegert TFT als Unterauftrag aufgebracht, vier davon für eine Wheatstonebrücke zur Bestimmung der Temperaturdifferenz und einer zur Bestimmung der mittleren Temperatur. Diese Dünnschicht-Widerstände werden mit einer Schutzschicht abgedeckt. Die Schicht dient zur Verhinderung der Eindiffusion von H<sub>2</sub> und zur elektrischen Isolation. Auf diese Schicht erfolgt dann die Abscheidung der H<sub>2</sub>-Sensorschicht durch das Fraunhofer ENAS. Über insgesamt vier Verdrahtungsebenen im keramischen Multilayersubstrat (Abbildung 1) werden die Sensorsignale Temperatur, Temperaturdifferenz und Thermospannung von der Vorderseite zu einer anwendungsspezifischen integrierten Schaltung (application specific integrated circuit, ASIC, Teilvorhaben der AMAC) auf der Sensorrückseite geführt. Hierbei wurde insbesondere auf das Wärmemanagement (Abwärme ASIC, Wärmebrücken durch Leiterbahnen) geachtet. Auf der Sensorrückseite befinden sich neben dem ASIC auch Kondensatoren für den Betrieb des ASICs sowie Löt pads für die Verbindungstechnik. Der ASIC wird durch Drahtbonden (ENAS) mit den vertikale Durchkontaktierungen (VIAs) des Multilayersubstrats verbunden.

Im Vergleich zum Projektantrag war eine deutlich stärkere technologische Abstimmung der Projektpartner für die Entwicklung des Sensorsgesamtdesigns nötig. Die Verantwortlichkeit für diese Aufgabe war im Projektantrag nicht definiert. Das Multilayersubstrat dient nicht nur als Träger der Sensorschichten auf der Sensorvorderseite und ASIC auf der Sensorrückseite, sondern realisiert auch der Verdrahtung zwischen Sensorschichten und ASIC in den einzelnen Lagen. Damit ist das Design

des Multilayer eng verbunden mit dem Design des Gesamtsensors und die BAM hat deshalb die Designabsprachen des Gesamtsensors koordiniert sowie den CAD-Entwurf übernommen.

#### Arbeitspaket 2A - Werkstoff- und Komponentenentwicklung für Gassensor

Für den Werkstoff des Multilayersubstrats gibt es folgende Anforderungen: kommerzielles Ausgangsmaterial, gute Dünnschichtbeschichtbarkeit, hohe Ebenheit und geringe laterale Schwindungstoleranz. Es wurden drei kommerzielle Werkstoffe erprobt, die für eine Verarbeitung in keramischer Multilayer-Technologie geeignet sind (low temperature co-fired ceramics, LTCC): DP951, CT708 und CT800. Diese wurden mit drei verschiedenen Technologievarianten gebrannt (frei, constrained mit Opferfolie und constrained mit Druckunterstützung 0,3 MPa) und anschließend bewertet. Je LTCC-Werkstoff wurden je zehn Dünnschichtwiderstände (200 nm) mittels Elektronenstrahlverdampfung bei SiegertTFT im Unterauftrag abgeschieden (erstes technisches Teilziel).

Wie in Tabelle 1 gezeigt, werden die beste Ebenheit und geringste laterale Schwindung für die druckunterstützte Sinterung erreicht. CT708 und CT800 zeigen beim Ätzen der Dünnschichtstrukturen eine hohe Ausfallquote. Aufgrund des geringen Flächenwiderstandes, hohen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (TKR) und der Ausfallquote von 0 % wurde DP951 als LTCC-Werkstoff ausgewählt. Es wurde keine Korrelation zwischen der Rauheit der LTCC-Werkstoffe und der Dünnschichtbeschichtbarkeit festgestellt.

Tabelle 1: Schwindung, Ebenheit und Dünnschichtbeschichtbarkeit in Abhängigkeit des LTCC-Werkstoffs und der Sinter-Technologie

| LTCC-Werkstoff | Sinter-Technologie | Ebenheit     | laterale Schwindung in % | Dünnschicht  |                       |              |
|----------------|--------------------|--------------|--------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
|                |                    |              |                          | Ausfallquote | R in $\Omega/\square$ | TKR in ppm/K |
| CT708          | frei               | ungenügend   | 17,16±0,60               |              | entfällt              |              |
|                | mit Opferfolie     | gut          | 0,47±0,03                | 40%          | 5,7±0,6               | 3773±58      |
|                | druckunterstützt   | sehr gut     | ausstehend               |              | entfällt              |              |
| CT800          | frei               | ungenügend   | 16,60±0,50               |              | entfällt              |              |
|                | mit Opferfolie     | sehr gut     | 0,21±0,05                | 20%          | 16,8±0,1              | 3463±17      |
|                | druckunterstützt   |              |                          | entfällt     |                       |              |
| DP951          | frei               | befriedigend | 12,76±0,04               |              | entfällt              |              |
|                | mit Opferfolie     | gut          | 0,31±0,09                | 0%           | 3±0,6                 | 4127±297     |
|                | druckunterstützt   | sehr gut     | 0,14±0,05                |              | ausstehend            |              |

Die Dünnschichtbeschichtbarkeit und -strukturierbarkeit der unterschiedlichen kommerziellen LTCC-Materialien (DP951 von DuPont, CT708 und CT800 vom Fraunhofer IKTS) wurden zusammen mit SiegertTFT wissenschaftlich untersucht. Es wurde keine Korrelation zwischen Oberflächenrauheit und Schichtwiderstand festgestellt. Dünnschichten werden mit verschiedenen Säuren wie  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  oder HF strukturiert. Durch die unterschiedliche Materialzusammensetzungen weisen die LTCC unterschiedliche Korrosionswiderstände gegen die verschiedenen Säuren auf (vgl. Abbildung 2). Da DP951 von den Säuren am wenigsten angegriffen wird, lassen sich die Dünnschichtwiderstände auf DP951 besonders gut strukturieren und Unterätzungen können so vermieden werden. Die Ergebnisse wurden als Poster und Vorträge auf nationalen und internationalen Fachkonferenzen präsentiert.

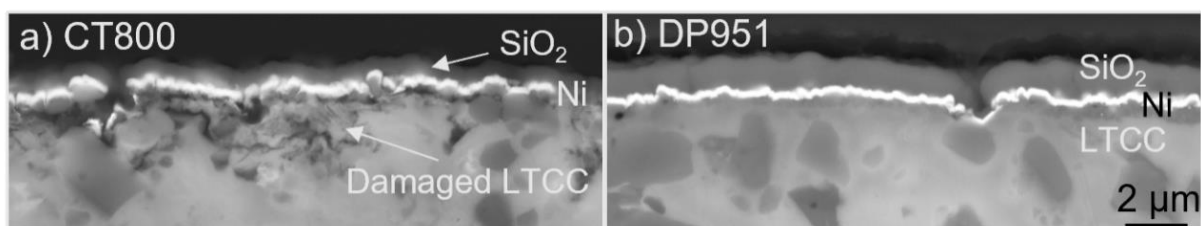


Abbildung 2: Strukturierter Dünnschichtwiderstand auf a) CT800 und b) DP951, Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 3 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen des ausgewählten DP951 Substrates dargestellt. a-b) entsprechen dabei den Substratoberflächen, auf denen bei

SiegertTFT in Dünnschichttechnik die Widerstände abgeschieden werden und c-d) die Oberflächen nach der SiO<sub>2</sub> Beschichtung bei Siegert TFT dar. Auf letzteren erfolgt anschließend die Beschichtung mit der H<sub>2</sub>-Sensorschicht durch das ENAS. Durch die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung kann die Rauheit der Oberfläche deutlich minimiert werden (bestimmt über Laserscanningmikroskopie). Dies sollte sich positiv auf die Beschichtung mit der H<sub>2</sub>-Sensorschicht auswirken.

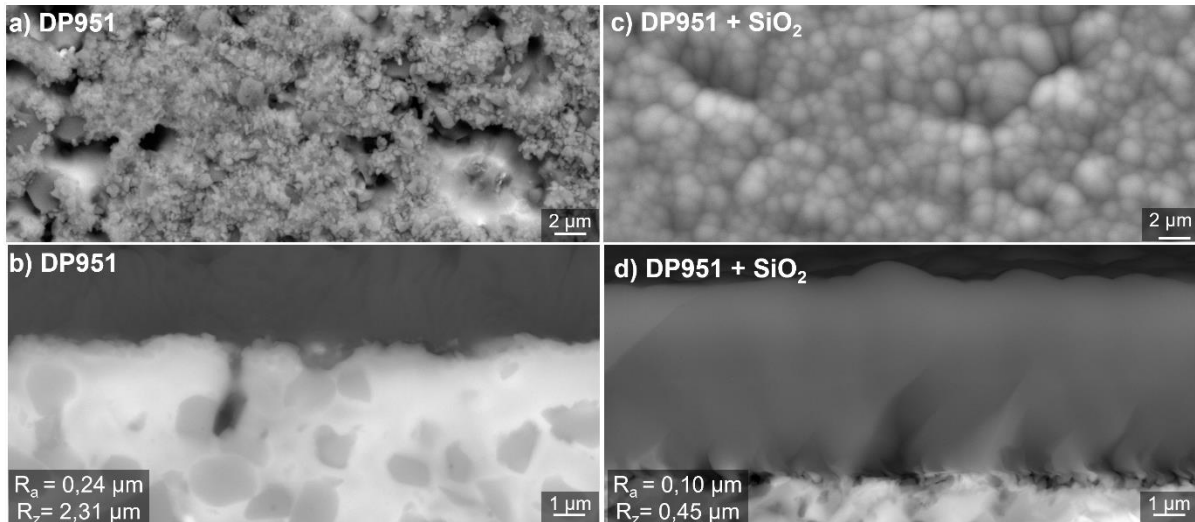


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Substratoberflächen für a-b) DP951 und c-d) mit SiO<sub>2</sub> beschichtetes DP951. a,c) Draufsicht, b,d) Querschnitt.

Für den Aufbau des metallisierten LTCC-Multilayer werden drei verschiedene Metallisierungspasten benötigt: eine Paste für die Leiterbahnen, eine lötbare Paste für die Löt pads und eine Viafüllpaste für die Vias. Die Pasten müssen gut co-sinterfähig sein, das heißt in einem Schritt beim Brand des Substrats ohne unerwünschte Wechselwirkungen eingebrannt werden können.

Zur Auswahl der Löt paste wurden Substrate mit vier verschiedenen Metallisierungen (Au: TC7102 von Heraeus, Au: DP5742 von DuPont, AuPtPd: C6012 von Heraeus, AuPt: DP5739 von DuPont) ans ENAS für Lötversuche übergeben. Die beste Löt fähigkeit zeigte die AuPtPd-Paste, gefolgt von der AuPt-Paste. Die reinen Au-Pasten waren nicht lötbar.

Tabelle 2: Bondfestigkeiten von diversen Pasten

|                             | Flächenmetallisierungen |                   | Lötbare Flächenmetallisierung | Via-Paste               |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------|
|                             | TC7102,<br>Heraeus      | DP5742,<br>DuPont | C6012,<br>Heraeus             | LPA 101-071,<br>Heraeus |
| <b>Bondfestigkeit in cN</b> | 4,6                     | 1                 | 2,7                           | 30                      |

Die Leiterbahnen des LTCC-Multilayers werden über Drahtbonden mit dem ASIC verbunden. Zur Auswahl einer geeigneten Paste wurden metallisierte LTCC-Substrate mit sechs verschiedenen Pasten an ENAS für Bondversuche übergeben. Die Bondfestigkeit sollte min. 15cN betragen. Auf Grundlage der in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse wird das Bonden auf den Au-Vias erfolgen.

Für eine skalierbare, kosteneffiziente Herstellung der Substrate wurde eine Nutzenfertigung realisiert. In Abstimmung mit SiegertTFT und ENAS wurde sich auf eine Fertigung im 100 mm Format geeinigt. Die BAM fertigte hierbei im quadratischen 100 mm x 100 mm Format. Vor der Beschichtung bei SiegertTFT ist aufgrund technologischer Randbedingungen ein Rundzuschnitt durch Lasertrennen erforderlich. Das Nutzenlayout ist in Abbildung 4 dargestellt. Es werden 12 Gassensoren in einem Durchgang gefertigt.

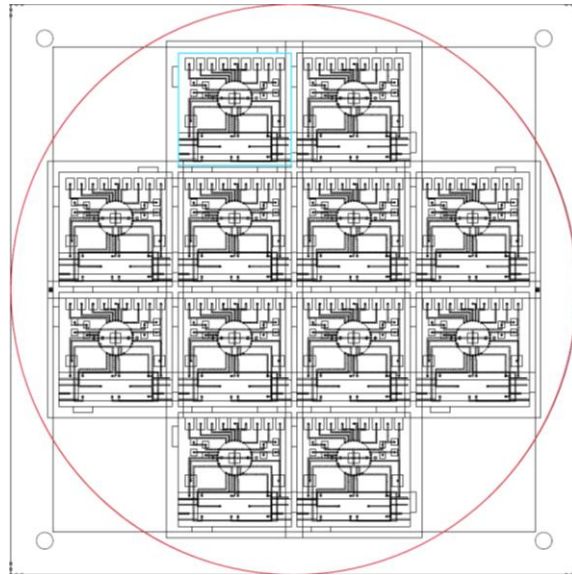


Abbildung 4: Nutzenfertigung des 4-lagigen LTCC-Multilayers im 100 mm x 100 mm Format. Das Einzelmodul ist durch einen blauen Rahmen gekennzeichnet und der Rundzuschritt durch einen roten Kreis.

Laut Projektantrag war für die BAM folgender Halbzeitmeilenstein definiert: Bereitstellung eines keramischen Multilayersubstrats (Labormuster) mit einer Größe von vorzugsweise 6" x 6", dünnfilmkompatibler Oberfläche ( $R_a < 0,2 \mu\text{m}$ ,  $R_z < 1,5 \mu\text{m}$ ) und integrierter Temperatursensorik (Arbeitsbereich  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Werkstoffe und Fertigungstechnologie für innere elektrische Leiter (gedruckte Leiterbahnen, VIAs) und für Anschlusspads zur Thermoelementkette (Signaleingang) und zur Auswerteelektronik (Signalausgang) sind hinsichtlich der parasitären Spannungen optimiert.

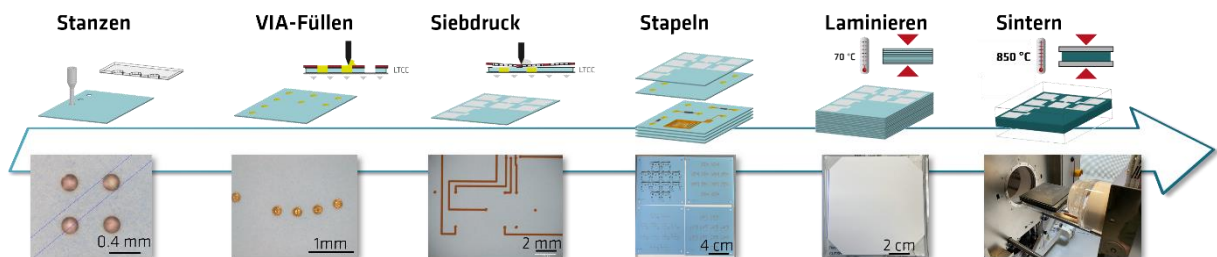


Abbildung 5: Prozesskette zur Herstellung des Multilayersubstrates

Die Prozesskette zur Herstellung der Multilayersubstrate ist in Abbildung 5 dargestellt. Ein Multilayersubstrat besteht aus vier Einzellagen. In diese Einzellagen (DP951, Dupont) wurden zwischen 90 und 576 VIAs mit einem Durchmesser von  $200 \mu\text{m}$  gestanzt. Diese VIAs wurden anschließend mit Goldpaste (LPA 101-071, Heraeus) befüllt. Sie verbinden die einzelnen Lagen elektrisch. Von über 10.000 VIAs waren nur 15 nicht vollständig befüllt (100 % Sichtprüfung). Leiterbahnen (Au, 5740A, DuPont) und Anschlusspads (AuPt, 5739, DuPont) wurden auf die Einzellagen im Siebdruckverfahren aufgedruckt. Für die Leiterbahnen ergibt sich eine Trockenschichtdicke von  $14 \mu\text{m}$ , für die Anschlusspads entsprechend  $20 \mu\text{m}$ . Nach Sichtprüfung sind  $>90 \%$  der Schaltungsträger nach VIA-Füllen und Siebdruck einwandfrei. 16 vierlagige Substrate wurde mit  $0,3 \text{ MPa}$  bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  druckunterstützt gesintert.

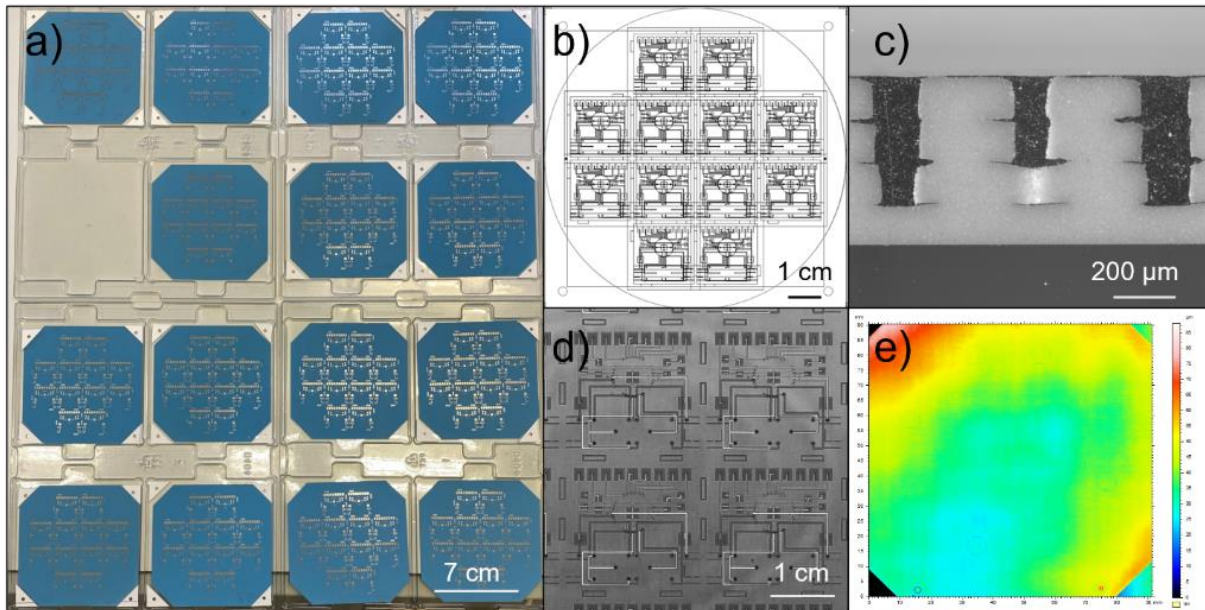


Abbildung 6a) 15 hergestellte Substrate mit je 12 Multilayerschaltungsträger, b) schematische Darstellung der vier Lagen eines Substrates im 12er Nutzen, c) Querschliff des Multilayerschaltungsträger mit verbindenden VIAs, Anschlusspads und Leiterbahnen, d) Ultraschallmikroskopaufnahme und e) optische Profilometrie eines Substrates im 12er Nutzen (hellblau: 25 µm und rot: 70 µm)

Insgesamt wurden 16 Multilayersubstrate mit jeweils zwölf Sensorsubstraten hergestellt (vgl. Abbildung 6). Davon weisen 140 Sensorsubstrate eine einwandfreie elektrische Funktion und einen geringen Leitungswiderstand von  $(0,18 \pm 0,06) \Omega/\text{cm}$  auf. Die Substrate zeigen weder Risse noch Delaminationen und weisen eine Dicke von  $(830 \pm 3) \mu\text{m}$  und eine Rauheit von  $R_a = (240 \pm 20) \mu\text{m}$  und von  $R_z = (2,2 \pm 0,1) \text{mm}$  auf. Querschliffe zeigen eine sehr gute Positionierung der einzelnen Lagen zueinander und eine gute Anbindung zwischen VIA, Leiterbahn und Anschlusspads. Neun Substrate zeigen nahezu keine Verwölbung von  $< 20 \mu\text{m}$  auf 100 mm und sechs Substrate eine geringe Verwölbung von  $< 80 \mu\text{m}$  auf 100 mm. Nach Rücksprache mit Siegert TFT sollten auch die geringen Verwölbungen keine negativen Auswirkungen in den nachfolgenden Prozessschritten haben. Zwei Substrate wurden zerstörend geprüft. 14 Substrate wurden bei LCP Laser-Cut-Processing GmbH rundgelasert und anschließend an Siegert TFT zur Abscheidung der Dünnschichten (Dünnschichtwiderstände und Schutzschicht) übergeben.

Der Halbzeitmeilenstein wurde fristgerecht fertiggestellt. Vorversuche von SiegertTFT zeigen für die eingesetzte Materialkombination DP951 mit Goldmetallisierung eine gute Dünnschichtbeschichtbarkeit, trotz leicht erhöhter Rauheitswerte im Vergleich zur Vorgabe. Die Panelgröße wurde aufgrund technischer Randbedingungen beim assoziierten Partner SiegertTFT auf 4" x 4" festgelegt. Parasitäre Thermospannungen wurden durch Layoutanpassungen vermieden. Hierbei liegen Materialübergänge im gleichen Temperaturbereich. Der Meilenstein wurde im Rahmen des Projekttreffens am 06.10.2022 in Wuppertal vorgestellt.

#### Arbeitspaket 3A - Aufbau Gassensor

In Zusammenarbeit mit TKC Meißer wurde ein Gehäuse für den Gassensor entworfen (vergleiche Abbildung 7a. Dieses Gehäuse soll einen mechanischen Schutz, gute Prüfgaszugänglichkeit, eine Signalkabeldurchführung und die Wärmeabfuhr gewährleisten. Von TKC Meißer wurden acht Gehäuse aus Aluminiumoxid gefertigt und gesintert. Die Gehäuse weisen eine gute Maßhaltigkeit auf. Der Sensorchip kann, wie in Abbildung 7b dargestellt, problemlos eingesetzt werden.

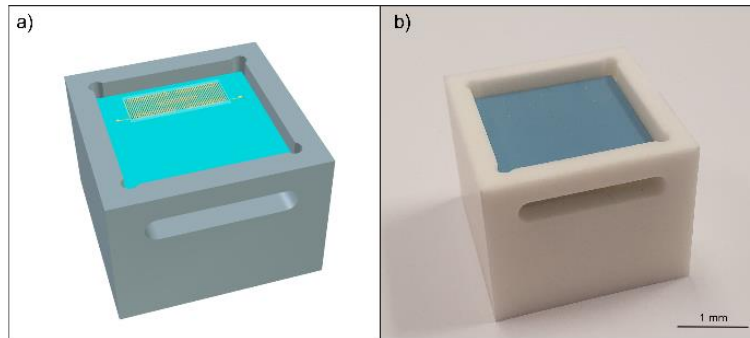


Abbildung 7: a) CAD-Zeichnung des Gehäuses mit Sensorchip, b) hergestelltes Gehäuse mit eingesetztem Sensorchip.

#### *Arbeitspaket 5A - Evaluierung Gassensor*

Für die Prüfung des Gassensors wurde ein dezidiertes Messplatz aufgebaut, bestehend aus Gasdichter Messkammer, Probenhalter, Kabeldurchführung, Spannungsquelle zum Heizen des Prüflings, Spannungsmessgerät für das Sensorsignal, Prüfgaszu- und ableitungen und Durchflussreglern. Die Messkammer ist so gestaltet, dass der Gassensor im Gehäuse (Abbildung 7) eingebracht werden kann, gleichzeitig das freie Volumen sehr gering ist, um zur Bestimmung der Ansprechzeit schnelle Gaswechsel in der Kammer vornehmen zu können. Abbildung 8a zeigt die geöffnete Messkammer neben der Spannungsversorgung. Davor liegt der Deckel mit Kabeldurchführung und angeschlossenem Probenhalter für Sensorschicht-Proben auf Testsubstraten. Mit diesem Probenhalter kann ein Heizelement auf die Rückseite eines Substrats mit Dünnfilm auf der Vorderseite gepresst werden. Dies ermöglicht die Messung von Proben aus Beschichtungsversuchen. Die Gasversorgung ist mit zusätzlich beschafften Durchflussreglern ausgerüstet. Damit kann Wasserstoff in der Messkammer auch in brennbare Gase (zertifizierte Erdgasmischungen) eingeleitet werden. Zum sicheren Ausleiten werden die Prüfgase direkt hinter der Messkammer über Durchflussregler stark verdünnt.

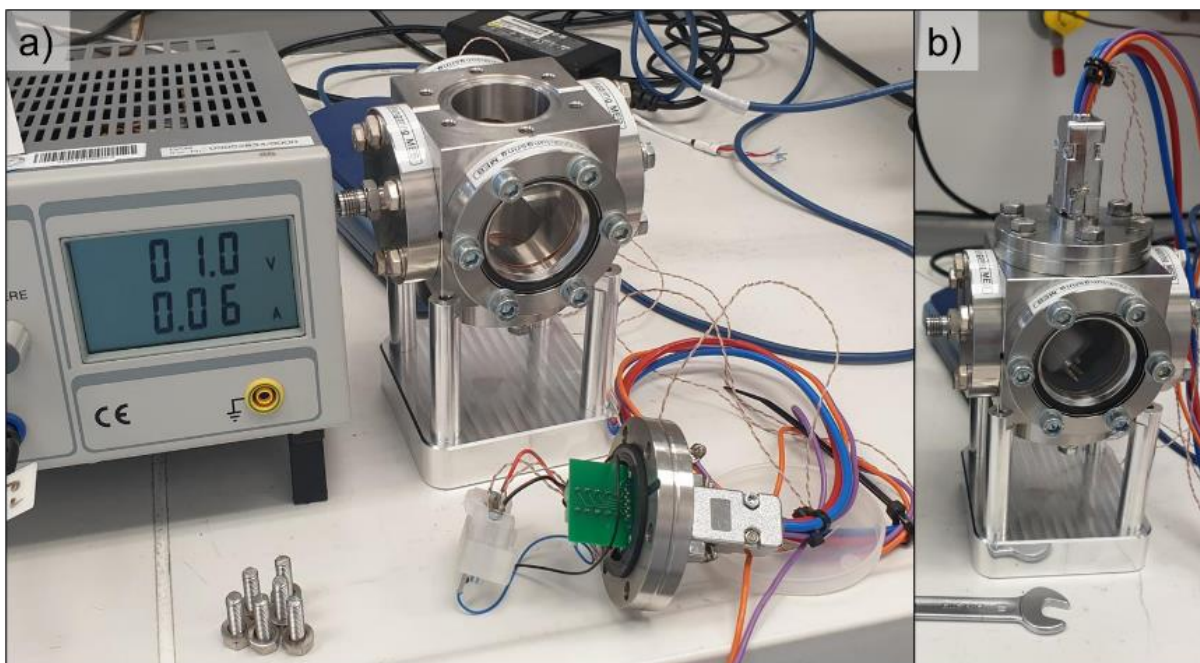


Abbildung 8: a) geöffnete Messkammer zur Sensorprüfung in Wasserstoff mit Spannungsquelle, b) geschlossene Messkammer

Die Sensorsubstrate wurden bei den Projektpartnern zu Sensorprototypen aufgebaut. Da es dabei zu längeren Verzögerungen kam und anschließend Probleme mit Peripheriekomponenten zur Signalverarbeitung auftraten, konnten bis zur Fälligkeit des Sachberichts keine Sensorprototypen gemessen werden. Stattdessen wurde der Messplatz mit beschichteten Glasproben getestet. Anhand dieser Proben ist eine Bewertung der grundsätzlichen Eignung und Eigenschaften der Sensorschicht

möglich. Abbildung 9 zeigt Ergebnisse einer frühen Messreihe. An den Ergebnissen der Gaschromatographie (Abbildung 9a oben) ist erkennbar, dass die aufgebaute Durchflussregelung funktioniert und gezielt Wasserstoffgehalte im Prüfgas erzeugt werden können. Die Ergebnisse der Thermospannung zeigen einen Einfluss des Wasserstoffgehalts. Das Messsignal ist in dieser Messung noch sehr verrauscht. Eine Mittelung mit gleitendem Durchschnitt ergibt trotzdem eine kurze Ansprechzeit und überzeugende Linearität des direkten, unverarbeiteten Messsignals mit dem Wasserstoffgehalt. Damit ist die grundsätzliche Eignung der Sensorschicht und die Funktion des Messprinzips nachgewiesen.

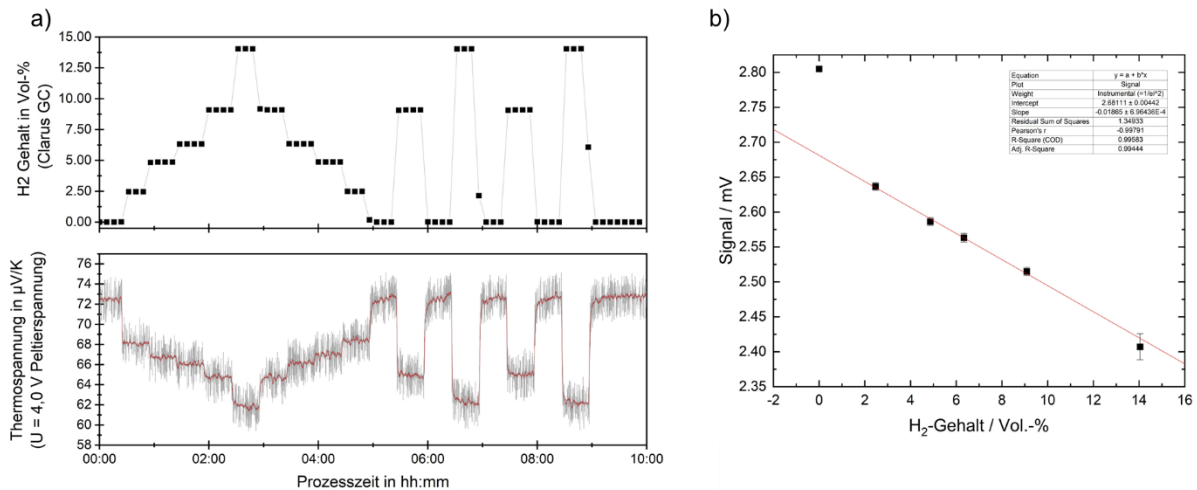


Abbildung 9: Erste Messreihe an beschichteter Glasprobe, a) oben Wasserstoff im Prüfgas gemäß angeschlossener Gaschromatographie, unten Thermospannung der Sensorschicht, b) Linearität des unverarbeiteten Messsignals

In weiteren Messreihen wurde der Einfluss der Versorgungsspannung des Heizelements, und damit der mittleren Temperatur, auf das Verhalten der Sensorschicht untersucht. Abbildung 10a zeigt das Ergebnis einer Messreihe mit vergleichsweise hohen 4,5 V. Das Rauschen des Signals ist etwas verringert, die gemessenen Thermospannungen bei gleichem Wasserstoffgehalt im zunehmenden und abnehmenden Segment stimmen nicht exakt überein. Versuche mit höheren Versorgungsspannungen führten zum Lösen der Lötverbindung der Messkontakte, die darauf neu angelötet wurden. Dabei wurde einerseits die Kontakte getauscht, wodurch sich das Vorzeichen der Thermospannung ändert, andererseits war mit den erneuerten Lötverbindungen ein geringeres Rauschen zu beobachten (Abbildung 10b).

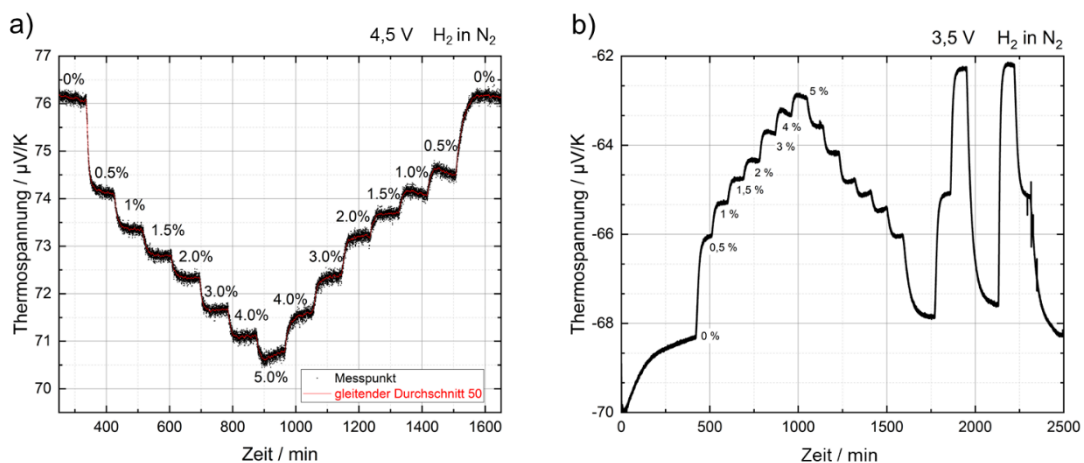


Abbildung 10: Messreihen an beschichteter Glasprobe mit abgestuften Wasserstoffgehalten im Prüfgas und verschiedenen Versorgungsspannungen des Heizelements a) 4,5 V, b) nach neuer Lötung mit 3,5 V

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse an den Glasproben wurde der Messplatz weiter ertüchtigt, um auch Messungen in brennbaren Gasen durchführen zu können. Abbildung 11 zeigt Messreihen in zertifizierten Erdgasmischungen als Prüfgas. In beiden mehrkomponentigen Gasmischungen ist eine signifikante Änderung der Thermospannung der Sensorschicht mit dem Wasserstoffgehalt beobachtbar.

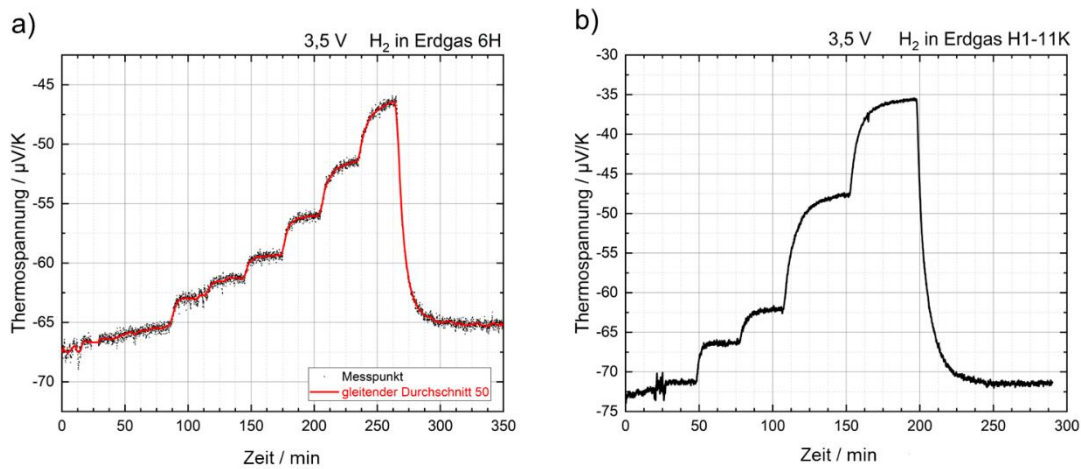


Abbildung 11: Messreihen an beschichteter Glasprobe mit abgestuften Wasserstoffgehalten in zertifizierten Erdgasmischungen, a) in 6H, b) in H1-11K

Eine quantitative Auswertung der Änderung der Thermospannung mit dem Wasserstoffgehalt im Erdgas (Abbildung 12) zeigt erneut eine sehr gute Linearität, bereits an einfachen beschichteten Glasproben ohne weitere Elektronik zur Rauschunterdrückung oder anschließende Signalverarbeitung. Das Messprinzip und die untersuchte Sensorschicht haben damit großes Potential für eine erfolgreiche Anwendung zur Bestimmung von Wasserstoffgehalten in Gasmischungen. Es ist davon auszugehen, dass in einem ausgestalteten Sensor das Signal-zu-Rausch-Verhältnis weiter verbessert, sowie die Wiederholgenauigkeit durch besseres thermisches Management an der Sensorschicht erhöht werden kann und dadurch noch genauere und zuverlässigere Ergebnisse erzielt werden können.

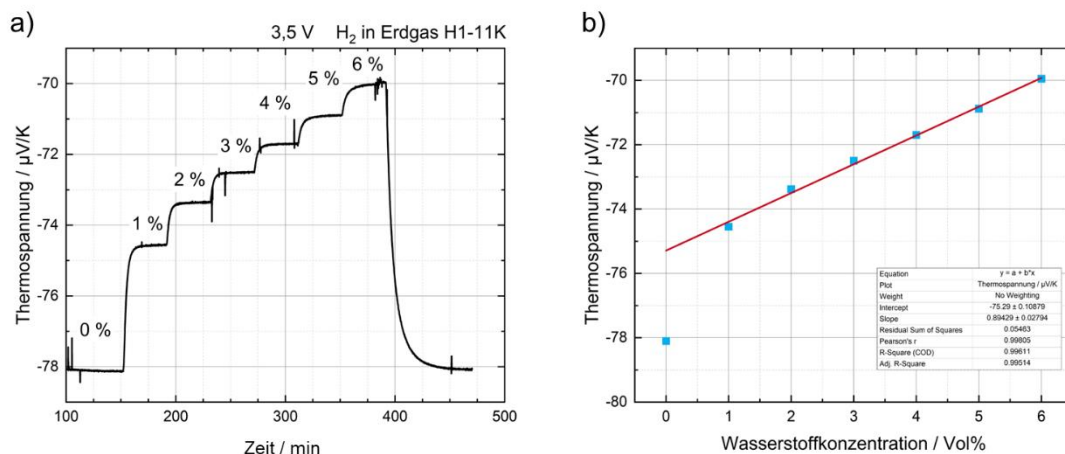


Abbildung 12: Messreihe an beschichteter Glasprobe mit gestuften Wasserstoffgehalt in zertifizierter Erdgasmischung H1-11K, a) Verlauf der Thermospannung, b) Linearität der Thermospannung

### Arbeitspaket 5B - Evaluierung Werkstoffsensor

Zur Erstellung einer Datenbank zur Korrelation von Wasserstoffaufnahme in Metallen und dessen Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten wurde eine adaptierte Version des Messtandes der Universität Lorraine (Prof. Gasser) an der BAM entworfen und aufgebaut (siehe Abbildung 13a). Die Metallproben (Drähte oder dünne Blechstreifen) werden in den in Abbildung 13b dargestellten Probenhalter

eingespannt. In Reihe geschaltete Heizelemente an beiden Enden der Probe erzeugen einen definierten Temperaturgradienten über der Probe. Temperatur-, Strom- und Spannungsdaten werden digital erfasst und ausgewertet. Die Messsoftware wurde mit der Unterstützung der Université de Lorraine an die verwendeten Messgeräte angepasst.

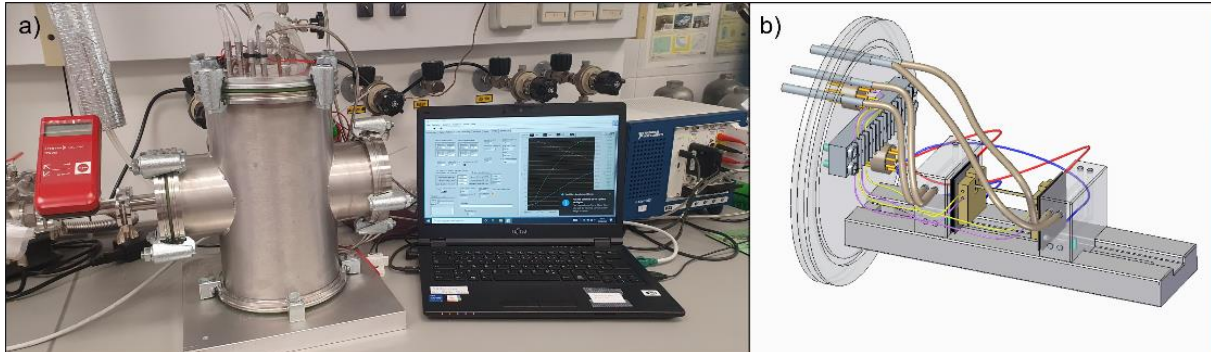


Abbildung 13: a) Messstand für Dünnschichten und beladene Metallproben mit Messkammer, Gasversorgung, Temperiereinheit, Messgeräten und Software, b) Probenhalterung für Metallproben.

Die Validierung des Messsystems mit 25 Wiederholungsmessungen an Chromeldraht ergab eine ausreichende Präzision und keine systematische Messabweichung. Die Wiederholpräzision bei  $k = 2$  beträgt  $0,11 \mu\text{V/K}$  und somit  $0,5 \%$  des Messwertes. Die erweiterte Messunsicherheit  $U$  nach [QM-L006, BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen] beträgt  $3,00 \mu\text{V/K}$  und somit  $13 \%$  des Messwertes. Dieser vergleichsweise hohe Wert ist in der hohen Messunsicherheit des Referenzmaterials Chromel ( $6 \%$  des Messwertes) begründet. Der Aufbau ist zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten an  $\text{H}_2$ -beladenen metallischen Proben gut geeignet.

Zur Erarbeitung einer Werkstoffdatenbank als Referenz für den Werkstoffsensoren wurden verschiedene metallische Proben zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten elektrochemisch mit Wasserstoff beladen. Dabei wurden als Konstruktionswerkstoffe austenitische und ferritische Stähle, sowie als Vergleichsproben Kupfer, Chromel und Konstantan mit verschiedenen Stromdichten beladen. Die Wasserstoffbeladung wurde mittels Heißgasextraktion quantitativ überprüft. Es zeigt sich, dass die getesteten Stähle Wasserstoff nur in sehr geringem Maße bzw. sehr oberflächlich aufnehmen, d. h. sehr schnell wieder freisetzen. In den Abbildungen 14 ist eine Auswahl der Ergebnisse zusammengestellt. Hier zeigt sich, dass nach elektrochemischer Wasserstoffbeladung keine signifikante Änderung des Seebeckkoeffizienten von Kupfer und Chromel festgestellt wurde. Die Änderungen des Seebeckkoeffizienten von beladenem Chromel streuen und der Unterschied zur unbeladenen Probe ist geringer als die Messunsicherheit.

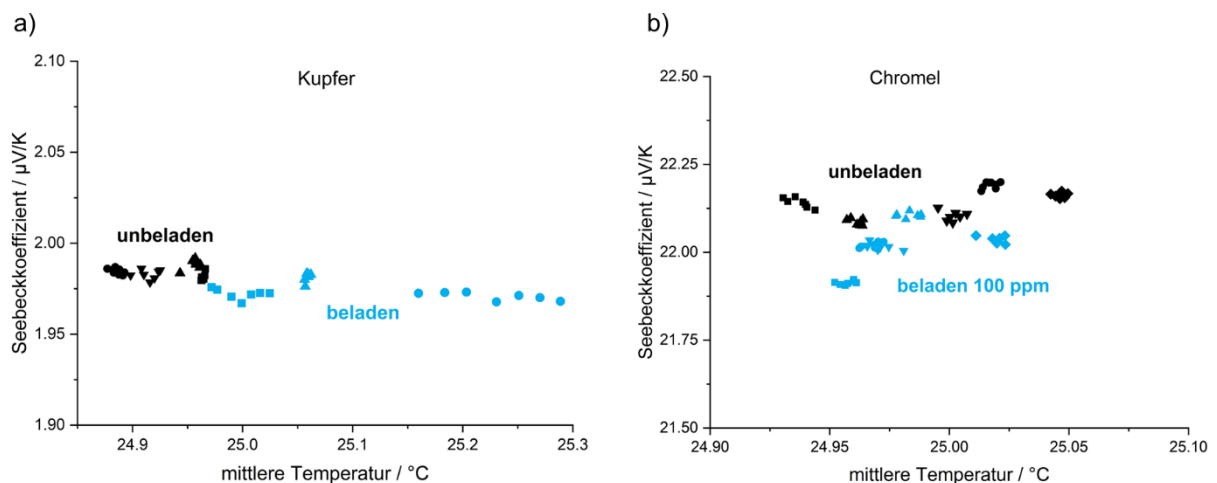


Abbildung 14: Einfluss Wasserstoffbeladung auf Seebeckkoeffizienten der Vergleichsproben, unterschiedliche Symbole stehen für verschiedene Prüfkörper, a) Kupfer, b) Chromel

Konstantan zeigt eine deutliche betragsmäßige Verringerung des Seebeckkoeffizienten von  $-39 \mu\text{V/K}$  zu  $-31 \mu\text{V/K}$  bei Beladung mit 1100 ppm Wasserstoff. Zusätzlich veranschaulicht die Darstellung in Abbildung 15a, dass eine Erhöhung der Stromdichte bei der elektrochemischen Beladung nicht unmittelbar die Menge an eingelagertem Wasserstoff erhöht. So ist es auch durch Verdoppelung der Stromdichte nicht möglich gewesen, mehr als 1100 ppm Wasserstoff in die Konstantan-Proben einzulagern. Aus diesem Grund ist die gezielte Herstellung von Referenzproben mit sinnvoll abgestuften Wasserstoffgehalten nicht ohne umfangreiche, systematische Voruntersuchungen zum Beladungsverhalten konkreter Werkstoffe möglich. Die Durchführung dieser Versuchsreihen an einer willkürlichen Werkstoffauswahl erscheint nicht zielführend und wurde im Vorhaben deswegen nicht durchgeführt.

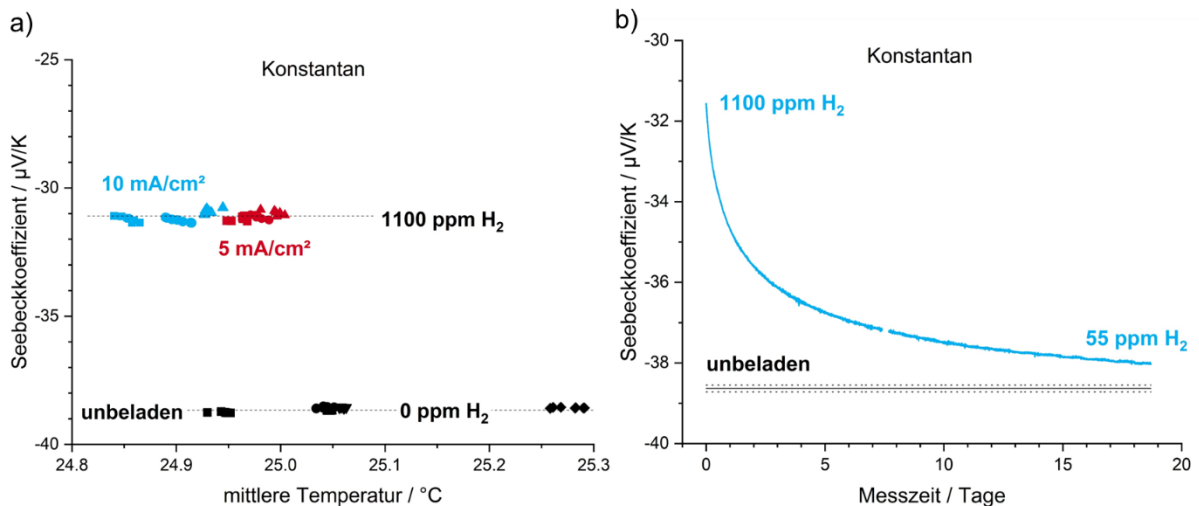


Abbildung 15: a) Einfluss Wasserstoffbeladung auf den Seebeckkoeffizienten von Konstantan, b) Langzeitmessung des Seebeckkoeffizienten von beladenem Konstantan

Mit beladenen Konstantanproben wurden Langzeitmessungen durchgeführt, einerseits um die Eignung des Messplatzes für Langzeitmessungen zu testen und demonstrieren, andererseits um die Wasserstoffabgabe der Probe über die Zeit zu untersuchen. Abbildung 15b zeigt anhand einer 19-tägigen Messung, wie die betragsmäßige Zunahme des Seebeckkoeffizienten von  $-31,5 \mu\text{V/K}$  auf  $-38 \mu\text{V/K}$  mit einer Abnahme des Wasserstoffgehalts von 1100 ppm auf 55 ppm korreliert. Der Kurvenverlauf ist deutlich nicht-linear. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um aufzuklären, ob Wasserstoffabgabe oder Seebeckkoeffizient als Funktion des Wasserstoffgehalts nicht-linear verlaufen. Der im Vorhaben aufgebaute Messplatz ist zur Durchführung derartiger Studien geeignet.

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Teil der Zuwendungen wurde planmäßig für Personalmittel aufgewendet. Verbrauchsmittel wurden für die Beschaffung keramischer Halbzeuge (Grünfolien), Drucksiebe und -schablonen für die Substratherstellung, Kleinteile für die Messstände, Tiegel für die Heißgasextraktion, sowie Durchflussregler und zertifizierte Prüfgase für den Sensorprüfstand verausgabt. Unteraufträge wurden planmäßig an SiegertTFT für die Beschichtung von Sensorsubstraten, sowie an die Universität Lorraine für eine Messreihe zur Bestimmung von Seebeckkoeffizienten vergeben. Reisemittel wurden hauptsächlich zur Anreise zu Projekttreffen, sowie zur Teilnahme an den Jahrestagungen der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V. 2022 (virtuell) und 2023 (Jena) aufgewendet.

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Alle durchgeführten Arbeiten und sonstige Aufwände waren zur Erreichung der Ziele des Teilvorhabens notwendig. Die eingesetzten Personal- und Verbrauchsmittel, sowie Unteraufträge sind für den Entwurf

und die Fertigung der Sensorsubstrate, sowie für den Aufbau der Messplätze und die Durchführung der Messungen eingesetzt worden.

#### 4. Voraussichtlicher Nutzen und Fortschreibung des Verwertungsplans

Die im Teilvorhaben erzielten Ergebnisse zeigen, dass die thermospannungsbasierte Wasserstoffsensoren funktioniert und die prognostizierten Vorteile bezüglich geringer Querempfindlichkeit insbesondere in Erdgas gegeben sind. Mit den realisierten Messplätzen und Prüfbedingungen sind die Voraussetzungen geschaffen, diese und andere Wasserstoffsensorenprototypen, sowie kommerzielle Sensoren vergleichend zu testen und damit anschließende Produktentwicklungen mit zuverlässigen Messungen zu unterstützen. Die geleisteten Arbeiten ergaben keine Erkenntnisse, die eine direkte Berücksichtigung in Normung oder Gesetzgebung erfordern. Für zukünftige Fragestellungen in diesem Bereich sind die Messplätze weiterhin verfügbar.

Die erfolgreiche Fertigung der mehrlagigen Sensorsubstrate demonstriert, dass eine Volumenfertigung in keramischer Mehrlagentechnologie möglich ist. Die angewendeten Technologien stehen auch in Unternehmen der Branche zur Verfügung, so dass ein Transfer bei Bedarf einfach möglich ist.

Bei der Fertigung der Gassensorenprototypen unter Verwendung der Sensorsubstrate, sowie bei der Peripherie zur Auswertung der Sensorsignale, traten in den anderen Teilvorhaben Probleme und Verzögerungen auf. Daraus lässt sich ableiten, dass der im Vorhaben erarbeitete Entwurf für eine Produktentwicklung in Teilen vereinfacht und prozesssicherer gestaltet werden muss. Die geplante Anmeldung von Schutzrechten und Kommerzialisierung des Konzepts ist seitens der Industriepartner weiterhin angestrebt. Die in diesem Teilvorhaben geplanten Voraussetzungen wurden geleistet. Eine abschließende Bewertung des Sensorprototypen steht zum Berichtszeitraum noch aus, da aufgrund der Probleme mit Peripheriekomponenten in den anderen Teilvorhaben kein komplettes System zur Bewertung bereitgestellt werden konnte. Diese technischen Probleme sind nicht grundsätzlicher Natur und erscheinen bei gewünschter Kommerzialisierung mit hoher Wahrscheinlichkeit lösbar.

#### 5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Wissenschaftliche Arbeiten zu thermospannungsbasierter Wasserstoffsensoren sind während der Projektlaufzeit erschienen, z.B. Yu et al. zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schichten (<https://doi.org/10.1021/acsami.2c12749>) oder Pujadó et al zu wasserstoffempfindlichen thermoelektrischen Siliziumgeweben (<https://doi.org/10.1002/admt.202000870>). Diese Arbeiten sind eher grundlagenorientiert und beschreiben keine kompletten Sensorlösungen. Da die dort beschriebenen Technologien sich maßgeblich von den im Vorhaben verfolgten Konzepten unterscheiden, sind diese Arbeiten hinsichtlich einer Verwertung der Ergebnisse unkritisch.

#### 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses

Die Ergebnisse zur Auswahl und Beschichtbarkeit der keramischen Substratwerkstoffe wurden 2022 auf der 97. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V. als Vortrag, 2023 auf der 98. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Jena als Poster und auf der Conference of the European Ceramic Society (ECerS) 2023 in Lyon als Vortrag präsentiert. Von Veröffentlichungen zu den Sensoren wurde wegen geplanter Schutzrechtsanmeldungen abgesehen.