

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
EINGETRAGENER VEREIN

ABSCHLUSSBERICHT

**EH2C - H₂-Recycling durch elektrochemische Kompression;
Teilvorhaben C:
H₂-Recycling für Gasphasenabscheidungsprozesse**

Förderkennzeichen: 03EI3038B

Projektleitung: Dr. J. Ohlmann
jens.ohlmann@ise.fraunhofer.de

Laufzeit: 01.04.2021 bis 31.12.2023

Mitarbeiter/innen: M. Arnold, Dr. S. Janz, C. Klein, Dr. J. Ohlmann, F. Sahajad, Dr. R. Sorgenfrei,
S. Zimmermann

Autoren: Dr. J. Ohlmann, Dr. R. Sorgenfrei

Juni 2024

Danksagung

Das Forschungsprojekt « EH2C » wurde in der Zeit vom 01.04.2021 bis zum 31.12.2012 durch den Projektträger Jülich (PTJ) unter dem Förderkennzeichen 03EI3038 B betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, wofür wir uns herzlich bedanken.

Hinweis:

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg und den Verbundpartnern DHBW Mannheim, AZUR SPACE Solar Power, FCT Systems GmbH und centrotherm clean solutions GmbH (Projektkoordinator) gemeinsam durchgeführt. Dieser Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des Verbundpartners Fraunhofer ISE im Teilprojekt 03EI3038 B. Für die Arbeiten in den angeschlossenen Teilprojekten wird ein separater Abschlussbericht von den Verbundpartnern eingereicht.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

Zusammenfassung.....	4
I Kurzdarstellung.....	5
1 Aufgabenstellung	5
2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	6
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	9
4 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn	13
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	15
II Eingehende Darstellung der Projektergebnisse.....	16
1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	16
1.1 AP1: Planung und Aufbau EHC-System	16
1.2 AP2: Betrieb und Optimierung des EHC-Systems.....	17
2 Notwendigkeit der Arbeit.....	31
3 Voraussichtlichen Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des Verwertungsplans	31
4 Fortschritte auf dem Gebiet des Projekts bei anderen Stellen	32
5 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse.....	33
III Literatur	34
IV Anlagen.....	34
6 Erfolgskontrollbericht.....	34
7 Kurzfassung (Berichtsblatt)	34

Zusammenfassung

Wasserstoff wird in verschiedensten industriellen Prozessen verwendet, ohne verbraucht zu werden. H₂-Recycling aus dem Abgas könnte die Kosten und den Umwelteinfluss dieser Prozesse signifikant senken. Bisherige H₂-Recycling-Technologien sind jedoch für den großtechnischen Maßstab konzipiert und können ökonomisch nicht ausreichend skaliert werden, um in den Bereichen wie SiC-Bauteilbeschichtung und MOVPE-Wachstum von III-V-Halbleitern genutzt zu werden. Dieses Projekt verfolgt deshalb einen innovativen Ansatz: die elektrochemische Kompression (EHC), die H₂ gleichzeitig reinigt und komprimiert. Die Technologie zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität bezüglich der Anforderungen an Druck, Temperatur und Volumenstrom des Abgases aus. Der Ansatz benötigt weniger Energie für Reinigung und Kompression als herkömmliche Methoden. EHC hat ein großes ökonomisches Potenzial, abhängig von den H₂-Kosten und Produktionsbedingungen. Umweltvorteile umfassen die Reduktion von CO₂-Emissionen durch vermiedene H₂-Produktion aus Erdgas, H₂-Transport und CO₂-Äquivalent-Emissionen des ansonsten ungenutzt abgeblasenen H₂.

Im Projekt wurde ein EHC-Prototyp für H₂-Volumenströme bis 50 slm geplant, gebaut und im industrienahen Umfeld an jeweils einer MOVPE- und SiC-Anlage getestet. Parallel zu Konstruktion und Inbetriebnahme der H₂-Recyclinganlage bei centrotherm wurde am Fraunhofer ISE in Zusammenarbeit mit der DHBW das Abgas der Abscheideanlagen auf mögliche Schadstoffe für die EHC-Membranen untersucht, wobei keine schädlichen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. Im Anschluss erfolgte zunächst die Einbringung und Anbindung am Fraunhofer ISE an einer AP-CVD Anlage für die Abscheidung von SiC. Diese Anlage zeichnet sich besonders durch die Vielseitigkeit und einfache Austauschbarkeit von einzelnen Anlagenteilen aus. Das Gasmischsystem dieser Anlage erlaubt zudem die Bereitstellung von Inertgas-H₂ Gasmischungen (Ar, N₂, H₂); ebenfalls konnte der eingeleitete H₂ mit reinem H₂ der ursprünglichen Versorgung in beinahe jedem Mischungsverhältnis bereitgestellt werden. Nach der Integration an die CVD-Anlage konnte erfolgreich H₂ aus dem Abgas unter Prozessbedingungen rückgewonnen werden. Der recycelte H₂ konnte im nächsten Schritt für die Abscheidung von SiC erfolgreich verwendet werden, wobei die Analyse der Schichten keine nennenswerten Verunreinigungen zeigte. Lediglich Schwankungen in der H₂-Recyclingrate sollten bei dem Prototypen durch einen Puffertank ausgeglichen werden.

Nach dem ersten erfolgreichen Test wurde die EHC-Anlage am Fraunhofer ISE an einen MOVPE (metal-organic vapor phase epitaxy) Reaktor für III-V-Halbleiter angeschlossen. Diese Prozesse zeichnen sich durch höhere H₂-Volumenströme und höhere Anforderungen an die Reinheit des recycelten H₂ aus. Daher erfolgte die Integration mit einer zusätzlichem Aufreinigungseinheit, die gleichzeitig als Puffertank dienen kann. Auch hier zeigten sich keine negativen Einflüsse durch die EHC-Anlage im Betrieb. Bei einem Gemisch von 40 slm H₂ und 25 slm N₂ wurde die erhoffte Recyclingrate von 75% erreicht. Für die hohen Flüsse unter Prozessbedingungen von 84 slm H₂ und 25 slm N₂ konnten über 45 slm H₂ recycelt werden (Recyclingrate von 54%). Leider erlaubter ein mechanischer Defekt am EHC-Stack nach einem Stresstest keine Abscheidungen von III-V Halbleitermaterial mit recyceltem H₂ innerhalb der Projektlaufzeit. Die in Zusammenarbeit mit der DHBW bestimmte H₂-Reinheit von 5.5N zeigt das hohe Potential dieses Ansatzes und erlaubt den Einsatz des recyceltem H₂ für die verschiedensten Anwendungen.

I Kurzdarstellung

1 Aufgabenstellung

Wasserstoff (H_2) wird in verschiedensten industriellen Prozessen verwendet, ohne verbraucht zu werden, beispielsweise bei der SiC-Bauteilbeschichtung, der Solarzellen- und der Halbleiterproduktion. Der benutzte Wasserstoff wird von giftigen bzw. umweltschädlichen Stoffen befreit und dann zumeist verdünnt, ohne jegliche Nutzung, in die Umwelt entlassen. Ziel dieses Projektes war es, eine innovative Technologie zum Wasserstoffrecycling zu demonstrieren, einschließlich einer Wirtschaftlichkeits-, Sicherheits- und Risikoanalyse. Dafür wurden die SiC-Beschichtung von keramischen und metallischen Werkstoffen und die Epitaxie von III-V-Halbleitern, z.B. für Solarzellen und LEDs, ausgewählt. Es sollte im industrie-relevanten Forschungsumfeld eine Anlage aufgebaut werden, die einen H_2 -Strom von 50 slm (Standard-Liter pro Minute) H_2 und zusätzlich 50 slm Inertgas verarbeiten kann, was typischen Flüssen von Produktionsanlagen entspricht. Das Gas sollte so weit aufgereinigt werden, dass es wieder im selben Prozess eingesetzt werden konnte. Zudem sollte die Sektorkopplung durch die Nutzung des recycelten H_2 für Brennstoffzellenfahrzeuge untersucht werden.

Bisheriges H_2 -Recycling ist für den großtechnischen Maßstab konzipiert. Ökonomisch sinnvoll können die dort eingesetzten Technologien nicht so weit herunterskaliert werden, dass sie in den hier betrachteten Feldern SiC-Bauteilbeschichtung und MOVPE-Wachstum von III-V-Halbleitern verwendet werden können. Deshalb verfolgte dieses Projekt einen neuen Lösungsansatz, nämlich die elektrochemische Kompression (EHC), die eine gleichzeitige Aufreinigung und Komprimierung von H_2 beinhaltet. Die innovative Technologie befindet sich in der frühen Phase der industriellen Entwicklung und Kommerzialisierung. Sie besitzt den Vorteil, dass der zu reinigende Gasstrom bei ca. Umgebungstemperatur – oder mit höherer Temperatur und dann je nach Betrieb des EHC-Stacks mit vorgeschalteter Kühlung – atmosphärisch oder auch mit Unterdruck in die Anlage eintreten kann, wobei ein Gebläse oder eine Gaspumpe für die Durchströmung der Rohgasseite der Anlage sorgt. Für den Fall, dass das zu recycelnde Gas über Atmosphärendruck bereitsteht, entfällt die Pumpe, die die Durchströmung gewährleisten muss. Das rückgewonnene H_2 -Gas tritt gereinigt und komprimiert aus, wobei in Summe trotz der relativ geringen Volumenströme die Reinigung und Kompression weniger Energie benötigen als eine Reinigung durch Membranen oder Druck- bzw. Temperaturwechselverfahren, gefolgt von einer mechanischen Kompression. Das ökonomische Potenzial der EHC ist je nach Kosten für H_2 und weiteren Randbedingungen am Produktionsstandort sehr groß. Umweltseitig entfallen die CO_2 -Emissionen von H_2 -Produktion (heute überwiegend aus Erdgas) und H_2 -Transport, zudem CO_2 -Äquivalente von ungenutzt abgeblasenem H_2 und bei Ersatz von Erdgas durch recycelten Wasserstoff auch die CO_2 -Emissionen der Erdgasverbrennung.

Im Teilprojekt ist das Fraunhofer ISE verantwortlich für den Test des EHC-Prototyps im industrienahen Umfeld. Im Speziellen sollte die Anlage zunächst das Abgas von SiC-Beschichtungsprozessen recyceln. Diese Prozesse sind weniger anfällig für Spurenverunreinigungen. Die am Fraunhofer ISE vorhandene, robuste Anlage eignete sich besonders für erste Tests, da eine Kontaminierung von Quellen vermieden werden kann. Zusätzlich stand die Anlage für die relevante Projektlaufzeit komplett für das Projekt zur Verfügung. Eine Analyse der SiC-Beschichtungen mit verschiedensten Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Raman- und Röntgenbeugungsmessungen erlaubt Rückschlüsse über den Einfluss des H_2 -Recyclings auf die Materialqualität. Erfolgreiche Tests des H_2 -Recyclings waren daher für Firmen, die SiC-Beschichtungsprozesse durchführen, von hohem Interesse.

Nach den Tests an der SiC-Beschichtungsanlage sollte dann im zweiten Schritt der EHC-Prototyp am Fraunhofer ISE an einer MOVPE-Anlage getestet werden. Diese Tests waren notwendig, da MOVPE-

Prozesse für Solarzellen, Laser und ähnliche Bauteile extrem hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe und Prozessgase haben. Zusätzlich hat die am ISE vorhandene MOVPE-Anlage einen relativ hohen H₂-Verbrauch, was die wirtschaftliche Attraktivität des H₂-Recyclings erhöht. Da viele Halbleiterbauteile auf Verunreinigungen reagieren, welche mit klassischen Methoden in den Ausgangsstoffen nicht mehr nachgewiesen werden können, ist es elementar, Teststrukturen wie Solarzellen mit dem recycelten H₂ herzustellen und zu analysieren. Hierfür stehen am ISE eine Vielzahl von Geräten zur strukturellen und opto-elektronischen Charakterisierung von Halbleitern zur Verfügung. In Kombination mit der Solarzellanalyse kann so sicher der Einfluss des H₂-Recyclings auf die Bauteilqualität ermittelt werden. Neben diesen Hauptaktivitäten unterstützte das Fraunhofer ISE centrotherm bei Planung und Aufbau des Systems sowie der Wirtschaftlichkeitsanalyse.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt EH2C adressierte das im 7. Energieforschungsprogramm genannte Ziel der Sektorkopplung und Wasserstofftechnologien. Adressiert wurden hier insbesondere folgende Unterziele:

- Entwicklung innovativer Technologien zur Wasserstofferzeugung
- Fertigungstechnologien für Komponenten und Systeme zur Wasserstofferzeugung, hier bezogen auf mittlere und große Unternehmen, die in Zukunft H₂ aus Abgasen erzeugen wollen
- Handhabung und Nutzung von Wasserstoff
- Validierung von Erzeugungs-, Speicher-, Transport- und Anwendungstechnologien
- Ressourceneffizienz im Kontext der Energiewende

Das Projekt wurde als Verbundprojekt mit den folgenden Partnern durchgeführt:

- centrotherm clean solutions GmbH
- DHBW Mannheim
- AZUR SPACE Solar Power GmbH
- FCT Systeme GmbH
- Assoziierter Partner: HyET Hydrogen B.V., Niederlande

Das Ziel von EH2C war es, im industrierelevanten Forschungsumfeld eine Anlage zu entwerfen und aufzubauen, die einen H₂-Strom von 50 slm (Standard-Liter pro Minute) H₂ und zusätzlich 50 slm Inertgasen verarbeiten kann, was typischen Flüssen von Produktionsanlagen entspricht. Die Anlage sollte auch im Prototypenstadium schon die Anforderungen für den Explosionsschutz und die CE-Zertifizierung erfüllen. Das Gas sollte so weit aufgereinigt werden, dass es wieder im selben Prozess eingesetzt werden kann. Dies sollte durch Analytik belegt werden. Zudem sollte die Sektorkopplung durch Nutzung des recycelten H₂ für Brennstoffzellenfahrzeuge untersucht werden.

Der durch EH2C erzeugte Innovationsvorsprung steigert unmittelbar die internationale Wettbewerbsfähigkeit der beteiligten Partner. EH2C ist ein interdisziplinäres Projekt, das von der Entwicklung neuer Prozesse bis zur Realisierung von mit auf alternative und energiesparende Art gewonnenem Wasserstoff beschichteten Bauteilen reicht. Die Lebensdauern aller Komponenten, die Reinheit des rückgewonnenen Gases und der damit beschichteten Bauteile waren wichtige Forschungsgegenstände.

Am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) werden zu zahlreichen Themen im Bereich der Solarenergie Forschung betrieben. Im Geschäftsfeldthema Siliziummaterial und Halbleitersubstrate besteht eine umfassende Expertise in Technologien, Anlagen und Prozessen für die chemische Gasphasenabscheidung aus Chlorsilanen (Si, SiC und Ge). Dabei reicht das Spektrum der Aktivitäten

von epitaktisch gewachsenen Wafern und wiederverwendbaren Wachstumsvorlagen bis zu Veredelung von Reaktorteilen mittels SiC-Schichten. Die Epitaxie aus Chlorsilanen wird in der industriellen Herstellung von Halbleiterbauelementen sowie der Herstellung von epitaktischen Wafern verwendet. Das enthaltene Chlorid ermöglicht dabei sowohl Abscheide- als auch Rückätzreaktionen im CVD-Abscheideraum. Somit wird eine hohe Mobilität der Adatome auf der Substratoberfläche ermöglicht und damit hochqualitative Schichten, auch bei großen Wachstumsraten. Ein Nachteil ist jedoch, dass die entstehenden Prozessabgase HCl enthalten und äußerst korrosiv sind. Aufgrund der großen Verbreitung in Industrieprozessen ist jedoch genau diese Abgaszusammensetzung besonders relevant und zugleich herausfordernd.

Am Fraunhofer ISE steht für das EH2C-Projekt eine Atmosphärendruck-CVD Anlage zur Abscheidung von SiC zur Verfügung. Die Präkursoren für die SiC Abscheidung sind Methyltrichlorsilan, CH_3SiCl_3 (MTS) und Wasserstoff (H_2). Somit ist die Stoffchemie weitgehend ähnlich zu typischen Epitaxie Anlagen, die in Industrieprozessen zum Einsatz kommen und bspw. Trichlorsilan, H_3SiCl_3 (TCS) und H_2 als Präkursoren verwenden. Diese Anlage ist äußerst flexibel aufgebaut, sowohl was den Aufbau des Gasmischsystems betrifft als auch den Reaktorraum. Es können verschiedenste Eingangsgase in weiten Volumenverhältnissen beliebig gemischt werden und entweder in den Reaktorraum oder in eine Spülleitung direkt ins Abgas geleitet werden. Der Reaktorraum kann aufgrund des großen Probenraums selbst dreidimensionale Proben mit maximalen Maßen von $10 \times 10 \times 30 \text{ cm}^3$ aufnehmen. Zudem kann der Reaktorraum, z.B. im Falle einer Kontamination, einfach ausgetauscht werden. Das gesamte Labor verfügt über eine Sicherheitsausstattung mit umfassender Gassensorik, sowie automatisierter Alarmierung und Anlagenabschaltung. Zudem verfügt das ISE über umfangreiche Analysemethoden des erzeugten Probenmaterials, wie z.B. RAMAN-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

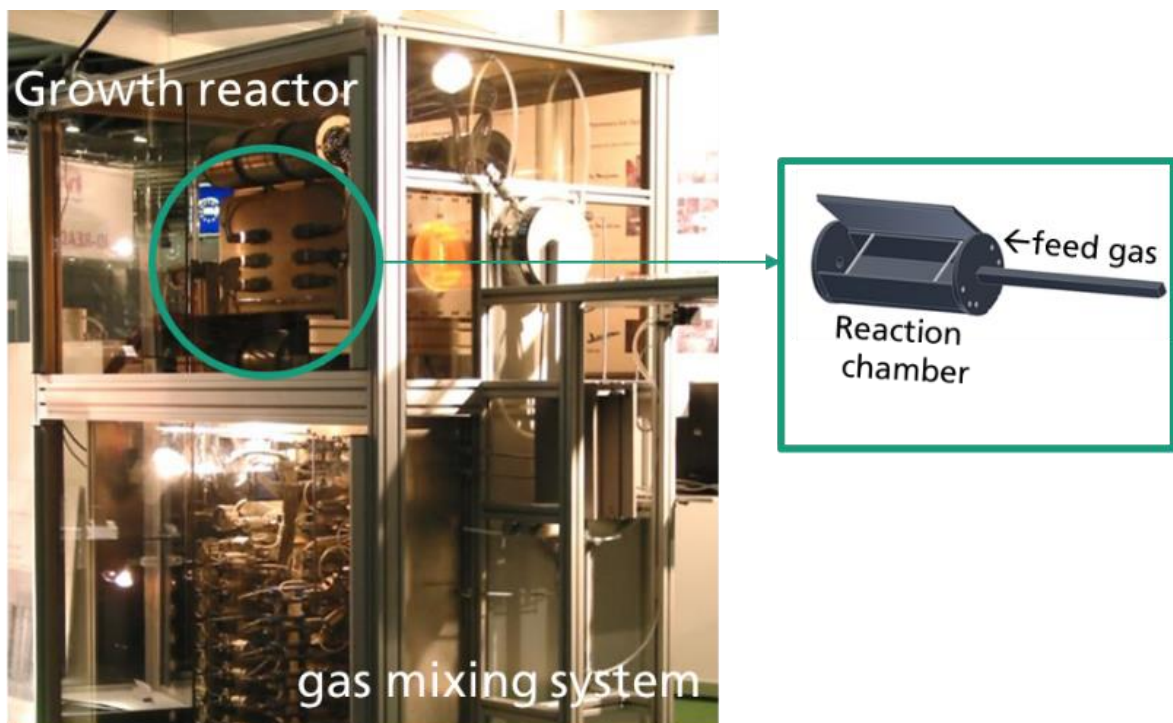


Abbildung 1: Atmosphärendruck-CVD Anlage zur Abscheidung von SiC am Fraunhofer ISE

Im wichtigen Geschäftsfeldthema der III-V Solarzellen besteht jahrelange Erfahrung in der Entwicklung und Charakterisierung von Solarzellen und konzentrierender Photovoltaik. Durch die Zuwendungen im Rahmen von durch Bundesministerien wie dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klima (BMWK) geförderter Projekte sowie auch durch direkte Industriaufträge, strategische Mittel der Fraunhofer-Gesellschaft und F&E-Projekte der Europäischen Union konnte hervorragendes Know-how aufgebaut werden. So wurde unter anderem die aktuell effizienteste Solarzelle der Welt mit einer Umwandlungseffizienz von 47,6% hier entwickelt. Das Fraunhofer ISE zählt damit zu den führenden Instituten weltweit auf diesem Gebiet.

Für das EH2C-Projekt stand am ISE ein kommerzieller Crius CCS MOVPE-Reaktor der Firma Aixtron (Abbildung 2) zur Verfügung. Diese Anlage eignet sich besonders für H₂-Recycling-Experimente da:

1. Produktionsreaktor, welcher in der Industrie verwendet wird
2. Signifikanter H₂-Verbrauch (> 50 slm)
3. Showerhead-Reaktordesign erlaubt hohe Wachstumsraten bei hoher Präkursor-Effizienz [1]

Der hier verwendete Reaktor eignet sich besonders für Bauteile mit großem Flächenbedarf (z.B. Solarzellen) da er schnell und effizient Schichten abscheiden kann [2]. Für diese Bauteile besteht ein hoher Kostendruck wodurch H₂-Recycling besonders attraktiv wird. Das breite Wissen und die lange Erfahrung am ISE durch den Betrieb von verschiedenen MOVPE-Reaktoren stellt eine optimale Voraussetzung für die erfolgreiche Integration der EH2C-Anlage in den Epitaxie-Prozess dar. Die hervorragende Laborinfrastruktur ergänzt dies. Für das Projekt wurden im speziellen genutzt:

- Knowhow und Equipment für Prozessgasaufbereitung und Analyse auf Restfeuchte
- Komplexe Sicherheitsinfrastruktur durch eine moderne Gaswarnanlage
- Moderne Abgasaufbereitung durch Trockenbettabsorber
- Komplexe Reinstgase-Infrastruktur (H₂, N₂, Ar, O₂, ...)

Neben dem MOVPE-Labor und der zugehörigen Infrastruktur stehen am ISE eine Vielzahl von Geräten zur strukturellen und opto-elektronischen Charakterisierung von Halbleitern zur Verfügung. Geplant waren unter anderem zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen, um die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger zu ermitteln, da diese extrem sensitiv auf Verunreinigungen sind. Daneben steht am ISE ein moderner Reinraum für die Solarzellen-Prozessierung zur Verfügung. Die Solarzellen können dann im ISE Call-Lab, einem von weltweit dreien zugelassenen Kalibriermesslaboren für Mehrfachsolarzellen, sehr genau vermessen werden.



Abbildung 2.: Links: Aixtron Crius CCS Reaktor MOVPE-Anlage am Fraunhofer ISE. Rechts: Reaktorkammer der MOVPE-Anlage in welcher 7x 4'' Substrate gleichzeitig beschichtet werden können.

Das Fraunhofer ISE ist nach ISO 9001 zertifiziert. Darin sind u.a. Organisations- und Verfahrensanweisungen geregelt, mit einem Schwerpunkt auf der einheitlichen und geregelten Dokumentation. Die technischen Prozessdaten und Einzelergebnisse wurden sorgfältig und umfassend dokumentiert.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Demonstration des H₂-Recyclings via EHC in einer für industrielle Anwendungen relevanten Größe. Zusammen mit der Wirtschaftlichkeitsanalyse und einer Sicherheits- und Risikobewertung soll das Projektergebnis als Entscheidungsgrundlage für Firmen dienen, die H₂-Abgase bisher ungenutzt verwerfen und somit in ihrem Betrieb ein Recycling als wirtschaftlichen und ökologischen Mehrwert einführen könnten. Der Demonstrator sollte Grundlage für eine spätere Produktentwicklung bei centrotherm clean solutions sein.

Teilprojektziele

In den einzelnen Teilvorhaben wurden die im Folgenden genannten Innovationen erreicht und Ziele angestrebt:

- Planung und Aufbau eines H₂-Recyclingsystems unter Nutzung der EHC-Technologie
- Sicherheitsanalyse
- Planung der Einbindung des H₂-Recyclingsystems in zwei verschiedenartige Produktionsprozesse, an jeweils einem Standort in industrienaher Forschungsumgebung und einem tatsächlichen Industriestandort; bei Letzterem Planung und in einem Fall (FCT) realisierte Einbindung in den laufenden Produktionsbetrieb
- Tatsächliche Durchführung der Einbindung des H₂-Recyclingsystems in den Produktionsbetrieb
- Betrieb und Optimierung des H₂-Recyclingsystems
- Untersuchung von elektrischen Eigenschaften wie der Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern bei mit recyceltem H₂ produzierten Bauteilen. Diese entscheidet über die mögliche Nutzung eines H₂-Recyclings bei der Produktion von Halbleiter-Bauelementen

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die einzelnen Arbeitspakete und die jeweils beteiligten Verbundpartner. Die Schwerpunkte der Arbeit am Fraunhofer ISE lagen im AP2, im speziellen in AP2.2 und AP2.4.

AP2.2

In diesem AP wurde die EHC-Anlage am Fraunhofer ISE in eine Anlage zur SiC-Beschichtung integriert. Die Abstimmung für die Schnittstellen war ein wichtiger Bestandteil dieses APs. Zunächst wurde die EHC-Anlage mit H₂ aus der SiC-Beschichtungsanlage betrieben, der recycelte H₂-Strom aber nur auf seine Qualität untersucht und dann verworfen. Dies geschieht bei für die SiC-Beschichtungsanlage typischen Produktionsbedingungen. Nachdem das Recycling stabil lief, wurden die Produktionsbedingungen variiert und ebenfalls der recycelte H₂-Strom analysiert und verworfen. Erst im nächsten Schritt wurde das zurückgewonnene Gas wieder in die Beschichtungsanlage eingeführt. Die Bauteile bzw. Wafer, die unter Einsatz von recyceltem H₂ mit SiC beschichtet wurden, wurden auf ihre Güte und Qualität hin untersucht, um ermitteln zu können, ob und ggf. welchen Einfluss das Recycling auf das Gesamtsystem hat. Rasterelektronenmikroskopiemessungen sollten aufzeigen, ob die vorherrschenden Wachstumsmechanismen z.B. durch Anwesenheit von Verunreinigungen verändert wurden. Diese Messungen wurden unterstützt durch RAMAN- und Röntgenbeugungsmessungen, um die Schichtstöchiometrie und Phasenreinheit zu untersuchen. Die SiC-Schichten wurden zusätzlich mit der Methode der Sekundärionenmassenspektroskopie auf Verunreinigungen untersucht.

AP2.4

In diesem AP wurde die EHC-Anlage am Fraunhofer ISE in eine Anlage zur metallorganischen Gasphasenepitaxie integriert. Auch hier war die Abstimmung für die Schnittstellen der erste zentrale Bestandteil dieses APs. Da die Anforderungen an die Reinheit des eingesetzten H₂-Stroms deutlich höher sind war die Integration eine komplexere Aufgabe, da zusätzlich Aufreinigungsgetter eingeplant werden mussten. Auch die komplexe Sicherheitsinfrastruktur, bedingt durch die toxischen Präkursoren, erforderte eine aufwendige Integration des EH2C-Prototyps. Analog zu AP2.2 wurde die EHC-Anlage zunächst H₂ aus der SiC-Beschichtungsanlage betrieben, der recycelte H₂-Strom aber nur auf seine Qualität untersucht und dann verworfen. Nach einem stabilen Recycling wurden verschiedene Produktionsbedingungen variiert und ebenfalls der recycelte H₂-Strom analysiert und verworfen. Im letzten Schritt sollte das zurückgewonnene Gas wieder in die Beschichtungsanlage eingeführt werden. Die so abgeschiedenen Halbleiterschichten sollten auf ihre Materialqualität untersucht werden in dem z.B. die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger mittels Photolumineszenzmessungen bestimmt wird. Die aktive Dotierung sollte mit elektrochemischer Kapazitäts-Spannungs-Messung ermittelt werden. Auch hier sollte die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) auf Verunreinigungen aufzeigen. Eine abschließende Bewertung des Recycling-Systems sollte über Testsolarzellen erfolgen, welche mit und ohne H₂-Recycling gewachsen und anschließend prozessiert werden. Die Solarzellen sollten anhand von Eigenschaften wie der Quanteneffizienz und der IV- Charakteristik untersucht werden. Hieraus ergeben sich Rückschlüsse auf Verunreinigungen im Prozess.

Tabelle 1:Arbeitspakete und Arbeitsaufteilung (beteiligte Partner grün markiert)

AP 1	Planung und Aufbau EHC-System	CT-CS	DHBW	ISE SiC	FCT	ISE III-V	Azur	HyET
1.1	Planung EHC-System inkl. Sicherheitsbetrachtung							
1.2	Auswahl u. Beschaffung der Komponenten inkl. Mechanische Konstruktion							
1.3	Automatisierung (Beschreibung der Funktionen, Programmierung, Testen)							
1.4	Aufbau und Inbetriebnahme							
AP 2	Betrieb und Optimierung des EHC-Systems							
2.1	Betrieb im Testraum bei centrotherm							
2.1.1	Variation der Temperatur und ggf. der Feuchte							
2.1.2	Variation des H2-Anteils							
2.1.3	Variation des Volumenstromes							
2.1.4	Optimierung der Regelalgorithmen für automatisierten Betrieb							
2.2	Betrieb bei Fraunhofer ISE, SiC-Beschichtung							
2.2.1	Abstimmung zur Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.2.2	Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.2.3	EHC-Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen, H2 wird verworfen							
2.2.4	EHC-Betrieb bei Variation der Produktionsbedingungen, H2 wird verworfen							
2.2.5	EHC-Betrieb bei Variation der Produktionsbedingungen, H2 wird recycelt							
2.3	Betrieb bei FCT							
2.3.1	Abstimmung zur Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.3.2	Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.3.3	EHC-Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen, H2 wird verworfen							
2.3.4	EHC-Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen, H2 wird recycelt							
2.4	Betrieb bei Fraunhofer ISE, MOVPE/III-V							
2.4.1	Abstimmung zur Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.4.2	Einbindung des EHC-Systems in lokale Produktionsanlage							
2.4.3	EHC-Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen, H2 wird verworfen							
2.4.4	EHC-Betrieb bei Variation der Produktionsbedingungen, H2 wird verworfen							
2.4.5	EHC-Betrieb bei Variation der Produktionsbedingungen, H2 wird recycelt							
2.5	Abstimmung auf Anforderungen Azur Space							
AP 3	Wirtschaftlichkeitsanalyse							
AP 4	Projektleitung und Berichtswesen							

Der Fortschritt des Teilprojekts am ISE wird anhand von Meilensteinen überprüft (siehe Tabelle 2). Die vorgesehenen Meilensteine M4-M6 wurden erreicht. M7 konnte nicht mehr erreicht werden, da die Anlage beim Stresstest innerhalb von AP 2.4 (siehe unten) so stark belastet wurde, dass der Betrieb danach nur noch mit eingeschränktem Volumenstrom möglich war. Der so reduzierte Volumenstrom ermöglichte keinen Epitaxie-Prozess mit recyceltem Wasserstoff.

Tabelle 2: Liste der Meilensteine aus der Projektbeschreibung und Datum der Erfüllung im Projektverlauf:

Meilenstein	Titel	Verantw.	Termin
M4	Erfolgreicher Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen im Umfeld der SiC-Beschichtung; H ₂ wird noch verworfen	CT-CS/ISE	M20
M5	Erfolgreicher Betrieb im Umfeld der SiC-Beschichtung; H ₂ wird recycelt. Hier wird mit Berücksichtigung des aktuellen Standes der Zeit- und Ressourcenplanung entschieden, ob das geplante Testprogramm beibehalten oder bei MOVPE und FCT leicht modifiziert werden soll. Die Untersuchung der produzierten Bauteile läuft noch zwei Monate länger als der Betrieb mit dem EHC-System.	CT-CS/ISE	M24
M6	Erfolgreicher Betrieb bei typischen Produktionsbedingungen im MOVPE-Umfeld; H ₂ wird noch verworfen. Hier wird entschieden, ob das geplante Testprogramm beibehalten oder bei FCT leicht modifiziert werden soll. Die Untersuchung der produzierten Bauteile läuft noch zwei Monate länger als der Betrieb mit dem EHC-System.	CT-CS/ISE	M27
M7	Erfolgreicher Betrieb im MOVPE-Umfeld; H ₂ wird recycelt	CT-CS/ISE	

Trotz Einschränkungen und Verzögerungen durch Lieferzeiten bedingt durch die Corona-Pandemie konnten die Meilensteine M4 - M6 erfolgreich abgeschlossen werden. Die Integration der EHC-Anlage in die SiC-Anlage war erfolgreich. Hier konnten wertvolle Erfahrungen im Betrieb der Anlage mit realen Abgasen gesammelt werden. Das erfolgreiche Abscheiden von SiC mit einem recycelten H₂-Strom ist ein besonderes Highlight. Die Integration der EHC-Anlage im MOVPE Bereich war ein weiterer großer Erfolg. Der Betrieb ohne störende Einflüsse auf die MOVPE-Anlage mit den hohen Gesamtflüssen eines Produktionsreaktors zeigt das große Potential der Technik. Die ausreichend gute Gasqualität ist eine gute Ausgangslage für die Verwendung in verschiedensten Szenarien. Leider konnte durch einen mechanischen Defekt am Stack nach einem Stresstest erneut kein hoher Recyclingfluss innerhalb der Projektzeit erreicht werden. Dadurch konnten in der MOVPE-Umgebung keine Tests mit recyceltem H₂ erfolgen, da die Anlage einen Mindestfluss von 35 slm (nur die Prozesskammer) an H₂ für ihren Betrieb benötigt.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn

Das H₂-Recycling mittels elektrochemischer Wasserstoffkompression (EHC) wurde von centrotherm innerhalb des Projektes EpiPowerD, FKZ 0324135D, als mögliche Lösung zur Nutzung der H₂-haltigen Abgase identifiziert und erfolgreich im Labormaßstab demonstriert.

Die EHC-Technologie ist seit über 20 Jahren in der Forschung bekannt, befindet sich aber noch in der frühen Phase der Kommerzialisierung. Bisher gibt es weltweit weniger als zehn Hersteller von EHC-Stacks, und alle Hersteller sind noch in der Phase des Prototypenbaus oder der Vorserie. Im Zuge der weiteren Verbreitung der Wasserstoffwirtschaft und der Herstellung von Elektrolyseuren zur Erzeugung von H₂ aus Überschuss-Strom von Windkraft- und Photovoltaikanlagen wird erwartet, dass sich die EHC-Technologie schnell weiter entwickeln kann, denn die Bauweise von EHC-Stacks ist bezüglich der gängigen Systemdrücke mit der von Elektrolyseuren vergleichbar. Für die Membran-Elektroden-Einheiten werden im EHC ähnliche Materialien wie bei PEM-Brennstoffzellen verwendet. Mit der verstärkten Einführung von Brennstoffzellenfahrzeugen wird somit auch eine rasche Weiterentwicklung hin zu einer massentauglicheren und ökonomisch effizienteren Produktion erwartet, von der die EHC-Technologie profitieren kann.

Die generellen Randbedingungen zum Betrieb von EHC sind aus der Elektrolyseur- und Brennstoffzellenforschung bekannt. Die langfristige Beeinflussung von Störstoffen, die mit bis zu wenigen ppm im Gas enthalten sind, auf die Funktionalität eines EHC-Systems wurde allerdings bisher noch wenig untersucht. Es gibt hier vereinzelte Untersuchungen zu PEM-Brennstoffzellen, z.B. von Li et al. [3].

Die Nutzung des EHC zum Gasrecycling ist im Bereich der genannten High-Tech Industrien weltweit eine Innovation und birgt angesichts der großen Produktionsvolumina in diesen Branchen ein sehr hohes wirtschaftliches und ökologisches Potenzial. Dies wurde innerhalb einer technisch-wirtschaftlichen Analyse von centrotherm evaluiert [4].

In EpiPowerD hat centrotherm die EHC-Technologie zum H₂-Recycling aus Epitaxieabgas im Labormaßstab demonstriert. Das gewonnene Gas wurde auf seine Zusammensetzung analysiert und danach verworfen. Einflüsse auf den EHC-Prozess von verschiedenen Prozessbedingungen in der Epitaxie-Anlage wurden nicht näher untersucht. Auch ein Wiedereinspeisen des gewonnenen H₂ fand in diesem Projekt nicht statt.

Im von der Europäischen Kommission geförderten Projekt MEMPHYS stand die Auslegung, die Konstruktion, der Aufbau und der Test eines EHP- (Electrochemical Hydrogen Purification) Systems mit einer Kapazität von 5 kg/Tag im Vordergrund. Gleichzeitig sollte mit der Reinigung auch eine Verdichtung auf 200 bar realisiert werden. Im Projektverlauf wurden Wasserstoff aus Reformierungsprozessen und aus Pipelines betrachtet, jedoch kein Wasserstoff aus Industrieabgasen. Darüber hinaus wurden bei MEMPHYS sehr detailliert auf Zellebene experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, jedoch keine in dem beim Projekt EH2C untersuchten Maßstab.

Eine von centrotherm durchgeführte Patentrecherche fand zwei Patente von Mitbewerbern zu den Themen EHC und H₂-Gasrecycling, die jedoch keine Hinderungsgründe für die Projektdurchführung und kommerzielle Nutzung der Ergebnisse im Anschluss darstellen. Details zu dieser Recherche finden sich im Schlussbericht von centrotherm.

Die Integration einer EHC-Anlage in ein Atmosphärendruck-CVD Anlagensystem ist mit gewissen Risiken verbunden:

Zum einen darf die Laborsicherheit nicht beeinträchtigt werden, was eine vollumfängliche Integration in die Laborsicherheitstechnik erfordert. Dabei muss ein etwaiger Gasaustritt von explosiven oder toxischen Gasen über eine Gaswarnanlage erfasst werden, die automatisiert eine Alarmkette auslöst und die Gesamtanlage über Ventile an den Zu- und Ableitungen in einen betriebs sicheren Zustand versetzt. Ebenfalls müssen Gefahrstoffaustritte nach Möglichkeit bereits durch technische Auslegung und Maßnahmen vermieden werden. Insbesondere muss in allen Betriebszuständen der integrierten EHC-Anlage die Abgasableitung aus der CVD-Anlage und den daran angeschlossenen Abgasreinigungsanlagen ungehindert möglich sein.

Zum anderen sind CVD-Prozesse äußerst empfindlich im Hinblick auf Verunreinigungen in Prozessgasen und Präkursoren. Die Verwendung von CVD-SiC als Schutzschicht vor Oxidation und zur Verbesserung der Festigkeit findet insbesondere bei Graphitteilen weite Verbreitung. Die Nukleation von Wachstumskeimen und das nachfolgende Kornwachstum wird beim Wachstum von SiC Schichten bereits drastisch bei metallischen Verunreinigungen > 10 ppm im Substratmaterial beeinträchtigt. Die Folge ist dann die Ausbildung von Fehlstellen und Lunkern, oder die Ausbildung einer porösen SiC Schicht. Ebenfalls werden dadurch mechanische und thermische Eigenschaften der SiC Schichten beeinträchtigt, was eine geringere Härte, Bruchfestigkeit oder Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Aus diesem Grund werden beim Wachstum von CVD-SiC Schutzschichten ausschließlich hochreine Ausgangsstoffe verwendet. Es hat sich etabliert, Wasserstoff mit einer Restfeuchte < 1 ppm zu verwenden [5, 6]. Die Integration einer EHC-Anlage muss daher zudem die Reinhaltung der Ausgangsstoffe und deren kontinuierliche Überwachung beinhalten.

Für die Integration eines EHC-Systems in MOVPE-Anlagen müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Zunächst darf die bestehende Abgasreinigung von möglichen Toxgasen nicht beeinträchtigt werden durch die nachgeschaltete EHC-Anlage. Hier werden heute häufig Trockenbettabsorber eingesetzt, welche mit speziell abgestimmten Absorbergranulaten gefüllt sind. Größere Druckschwankung (>100 mbar) sollten vermieden werden, damit es zu keinem Rückstau der Gase kommt. Moderne Anlagen wie sie am ISE im Einsatz sind, überwachen die Eingangsdrücke und sind in die Alarmkette integriert.

Daneben ist die Reinheit von Prozessgasen und Präkursoren extrem wichtig für Epitaxie-Prozesse. Bereits Fe-Verunreinigungen im Bereich von 0,01 ppb in Si-Kristallen führen zu einer Reduzierung der Solarzellenqualität. Dabei bilden diese Fremdatome Defektenergieniveaus innerhalb der Bandlücke des Halbleiters und wirken als nichtstrahlende Rekombinationszentren für die Ladungsträger. Solch geringe Verunreinigungen liegen unter der Nachweisgrenzen von den bekannten Messmethoden wie SIMS und lassen sich daher nur indirekt über das Vermessen von Halbleitereigenschaften nachweisen. Aber auch anderen Fremdatome haben einen signifikanten Einfluss auf die Halbleitermaterialqualität [7]. Da Solarzellen auf hohe Minoritätsladungsdauern angewiesen sind, welche besonders empfindlich auf Verunreinigungen reagieren, hat das Fraunhofer ISE eine große Expertise bei der Untersuchung von Halbleitermaterialqualitäten aufgebaut.

Beispielhaft wäre hier das Materialsystem $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ zu nennen, welches besonders empfindlich auf Sauerstoffverunreinigungen reagiert. Am ISE konnte gezeigt werden [8], dass Restsauerstoff in den Al-Präkursoren im ppm Bereich nicht mehr mittels SIMS in damit abgeschiedenen Halbleiterschichten nachgewiesen werden konnte, da die Nachweisgrenze dieser Methode für dieses Element in diesem Materialsystem im ppm Bereich liegt. Jedoch sinkt in diesen Proben bereits die Minoritätsladungsdauern deutlich im Vergleich mit $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ -Proben, hergestellt mit reineren Al-Präkursoren (O-Gehalt < ppm und damit unterhalb der Nachweißgrenze). Dieser Trend bestätigt sich auch durch reduziert Solarzelleneffizienzen für Proben, hergestellt mit den unreineren Al-Präkursoren. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass durch die hohen Temperaturen während des Abscheidungsprozess sowohl O_2 also auch H_2O als Sauerstoffquelle agieren kann.

Diese hohen Reinheitsanforderungen bedeuten einige Herausforderungen an die Infrastruktur. Prozessgase wie H₂ können nur mit einer 6.0 Reinheit (99.9999% rein) erstanden werden, und müssen daher nochmals vor Ort durch Getter-Systeme aufgereinigt werden, um Verunreinigungen wie H₂O und O₂ weiter zu reduzieren. Die Restfeuchte ist dann kleiner 10 ppb. Die klassischen eingesetzten Getter Filter benötigen für einen optimalen Betrieb eine maximalen Eingangsfeuchte im Bereich kleiner 10 ppm. Dies ist ein Zielwert, welchen der EH2C-Prototyp erreichen muss, damit eine sinnvolle Integration mit H₂-Recycling möglich ist. Daneben gibt es hohe Anforderungen an das Gesamtsystem: angefangen von elektropolierten Rohrleitungen über absolut leckdichte Verbindungen mit Metalldichtungen bis zu Feuchtedektection im ppb Bereich. Final muss sichergestellt werden, dass Fluss- und Druckschwankungen im H₂-Strom während des Epitaxie-Prozess vermieden werden, da diese sich negativ auf den Abscheidungsprozess auswirken.

Die innerhalb des Teilprojektes EH2C verwendete Fachliteratur beschränkte sich weitestgehend auf Quellen, die die Grundlagen der Technologie und den Stand der Technik dokumentierten. Ein erheblicher Teil des eingebrachten Know-hows für das Teilprojekt wurde intern von Fraunhofer ISE gestellt. Ein vollständiges Verzeichnis der verwendeten Literatur ist im Anhang zu finden.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Fraunhofer ISE arbeitete sehr eng mit den Projektpartnern centrotherm, DHBW, FCT und AZUR zusammen, um die im Projekt entworfene und aufgebaute Prozessanlage unter realen Betriebsbedingungen zu testen. Die vielschichtigen Aufgaben in diesem Projekt erfordern die Expertise verschiedener Partner, was eine Teilnahme am Verbundprojekt erforderlich machte. Das Fraunhofer ISE unterstützte die Industriepartner mit der Bereitstellung der Testanlagen (SiC- und MOVPE-Anlage) inklusive der zugehörigen Laborinfrastruktur. Darüber hinaus stellte es sein Wissen über die Anforderungen des Anlagenbetriebs zur Verfügung, um eine optimale Integration der EH2C-Anlage sicherzustellen. Die wissenschaftliche Analyse, der mit recyceltem H₂-Gas hergestellten Schichten und Bauteile sollte als Proof-of-Concept dienen, um das Potential des Ansatzes zu belegen. Für die Einbindung in ein direktes Industrieumfeld war der Betrieb bei FCT geplant. Zur wissenschaftlichen Begleitung war die DHBW Mannheim im Projekt beteiligt und als weiterer Industriepartner, der die benötigten Randbedingungen für die Einführung einer Wasserstoffrückgewinnung in seinem industriellen Umfeld aufzeigen konnte, die Firma AZUR Space. In den mindestens halbjährigen Treffen wurden alle Ergebnisse zwischen den Projektpartnern ausgetauscht und offen mit allen Projektpartnern diskutiert.

Um die Aufgaben bestmöglich erfüllen zu können, wurde das Fraunhofer ISE zusätzlich durch Zufinanzierung durch die Projektpartner centrotherm, AZUR und FCT unterstützt, wofür das Fraunhofer ISE sehr dankbar ist.

II Eingehende Darstellung der Projektergebnisse

1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Das Projekt war in vier Arbeitspakete aufgeteilt:

- AP1: Planung und Aufbau EHC-Systems
- AP2: Betrieb und Optimierung des EHC-Systems
- AP3: Wirtschaftlichkeitsanalyse
- AP4 Projektleitung und Berichtswesen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse der Arbeitspakete, an denen das Fraunhofer ISE beteiligt war, dargestellt.

1.1 AP1: Planung und Aufbau EHC-System

In diesem Arbeitspaket wurde von centrotherm in Zusammenarbeit mit dem EHC-Stack-Produzenten HyET eine EHC-Anlage zum Recycling von Gasen mit einem Volumenstrom von 50 slm (Standardliter pro Minute) H_2 und zusätzlichen 50 slm Inertgasen geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen. Abbildung 3 zeigt das Grundprinzip der elektrochemischen Reinigung und Kompression.

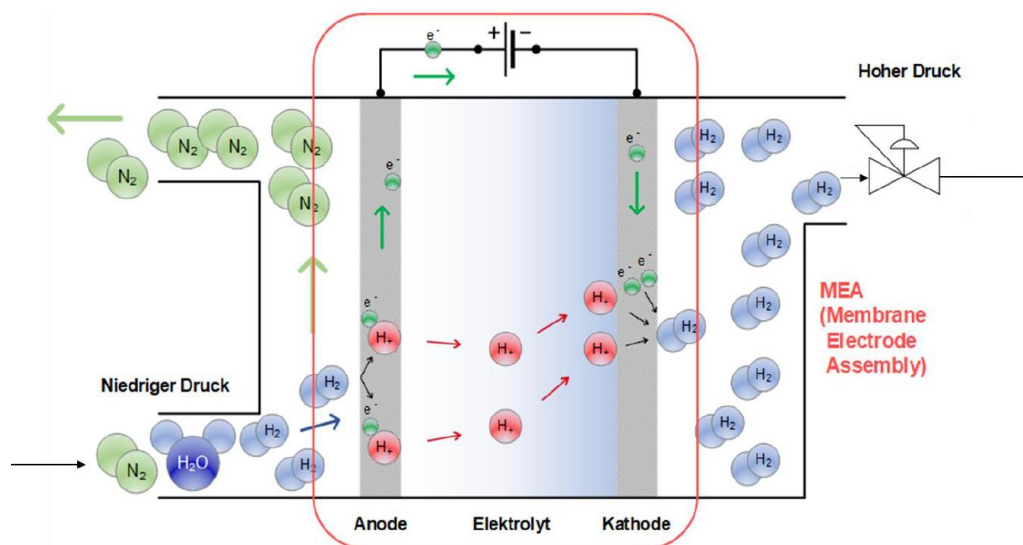


Abbildung 3: Grundprinzip der elektrochemischen Reinigung und Kompression [Bild gezeichnet von centrotherm clean solutions].

Das EHC-Prinzip erlaubt die Abtrennung von H_2 von den anderen Gasen aus dem Abgasstrom. Hierfür wird eine Polymermembran-Brennstoffzelle (PEMFC), zum Pumpen und zum Abscheiden von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch mit einer Konstantstromquelle verbunden. Es findet somit keine elektrochemische Energiewandlung wie bei einer Brennstoffzelle statt, sondern eine Druckerhöhung ohne mechanisch bewegte Bauteile bei gleichzeitiger Reinigung.

Abbildung 4 zeigt das von centrotherm entwickelte Fließschema der Anlage wie sie in einer Produktionsumgebung eingebunden ist. Das Fraunhofer ISE hat centrotherm in diesem AP unterstützt, um eine erfolgreiche Integration der EH2C-Anlage an die SiC- und MOVPE-Anlage zu ermöglichen. Weitere Details zu diesem AP finden sich im Schlussbericht von centrotherm.

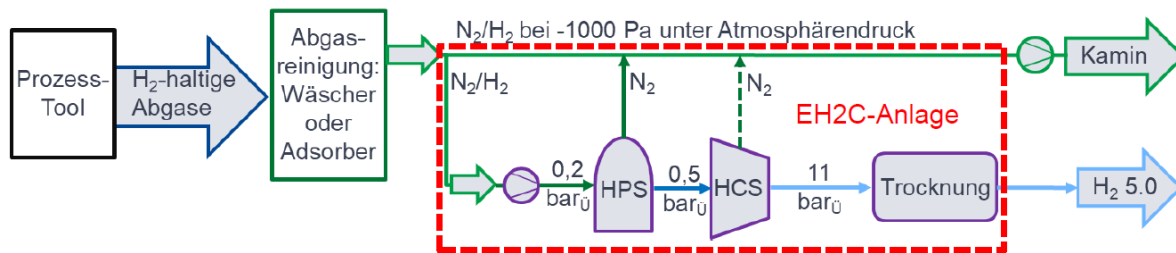


Abbildung 4: EHC-Anlage, eingebunden in die Prozessumgebung. Die rote Linie umfasst die innerhalb dieses APs aufgebaute Anlage [Bild gezeichnet von centrotherm clean solutions].

1.2 AP2: Betrieb und Optimierung des EHC-Systems

Das Fraunhofer ISE war nur in AP2.2, AP2.3 und AP2.4 involviert.

AP2.2: Betrieb bei Fraunhofer ISE, SiC-Beschichtung

Die Einbringung und Anbindung der EHC-Anlage am Fraunhofer ISE erfolgte zunächst an einer AP-CVD Anlage für die Abscheidung von SiC. Diese Anlage zeichnet sich besonders für die Vielseitigkeit und einfache Austauschbarkeit von einzelnen Anlagenteilen aus. Diese Anlage wurde vom Fraunhofer ISE selbst entworfen und aufgebaut und hat daher einen vergleichsweise einfachen Aufbau im Vergleich zu anderen Anlagen am Fraunhofer ISE: Der Prozessreaktor besteht aus hochreinem Graphit und liegt innerhalb eines optisch von außen geheizten Quarzglasrohres, das den Prozessreaktor nochmals gegen die Umgebung umschließt. Der Prozessreaktor selbst kann von Inertgas umspült werden, während die Prozessgase in das Innere eingeleitet werden. Der komplette Prozessreaktor aus Graphit kann daher einfach und kostengünstig ausgetauscht werden. Zudem besitzt das Gasmischsystem eine Vielzahl an Anschlüssen. Da das Gasmischsystem selbst mit Abluftüberwachung abgesaugt wird, konnte dort der recycelte Wasserstoff aus der EHC-Anlage leicht angeschlossen werden. Das Gasmischsystem erlaubt zudem die Bereitstellung von Inertgas-H₂ Gasmischungen (Ar, N₂, H₂); ebenfalls konnte der eingeleitete H₂ mit reinem H₂ der ursprünglichen Versorgung in beinahe jedem Mischungsverhältnis bereitgestellt werden. Das Abgas der CVD-Anlage wird in einen Nasswäscher geleitet, von wo aus es weiter in die EHC-Anlage geführt wurde. Die EHC-Anlage ist mit einem Ventil ausgestattet, das im stromlosen Zustand das bereitgestellte Abgas wie zuvor in die Gasableitung über Dach führte. Im Recyclingbetrieb wurde das Abgas über eine Förderpumpe in den EHC geleitet, gereinigt und weiter bis 11 barg verdichtet. Im Anschluss wurde, der vom Abgas separierte und gereinigte Wasserstoff in eine Leitung gespeist, die zurück ins Gasmischsystem der CVD-Anlage führte.

Die Präkursoren für die SiC Abscheidung sind Methyltrichlorsilan und Wasserstoff. Somit ist die Stoffchemie weitgehend ähnlich zu typischen Epitaxie Anlagen, die in Industrieprozessen zum Einsatz kommen und Trichlorsilan, H₃SiCl₃ (TCS) und H₂ als Präkursoren verwenden. Abbildung 5 zeigt den Laboraufbau schematisch.

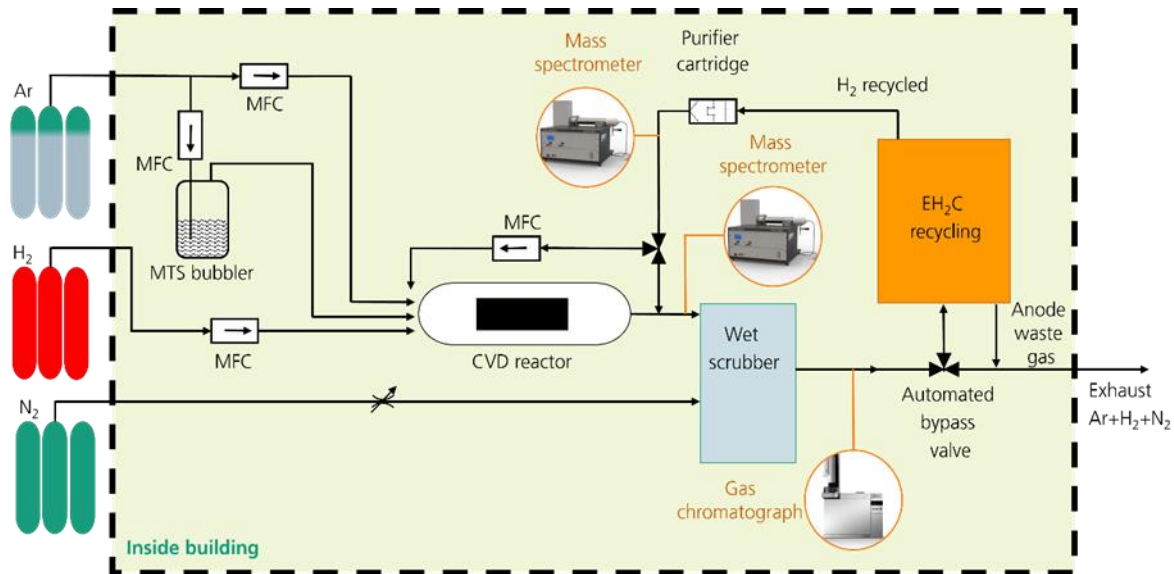


Abbildung 5: Schema der EHC-Integration in das SiC-CVD Anlagensystem

Zu Beginn wurde untersucht, ob im Abgas der CVD-Anlage noch Bestandteile enthalten sind, die den Protonen-Austausch-Membranen (PEM) im EHC schaden könnten.

Dabei kommen hauptsächlich HCl sowie andere Kohlenstoff- und Siliziumchloride in Frage, die die EHC-Zellenstapel beschädigen könnten. Außerdem können Kohlenstoffstäube aus unvollständigen Vorläuferreaktionen in der Abgasleitung vorhanden sein, die die Kanäle blockieren oder die Zellen im EHC belegen könnten. Der HCl-Gehalt des vom Wäscher gereinigten Abgases wurde durch Gasauswaschung in DI-Wasser bestimmt.

Um die Aussagekraft der Messung zu erhöhen, wurden zwei Proben aus der Gasauswaschung entnommen und entsprechend als Messung 1 und Messung 2 bezeichnet. Die erste Messung ergab eine mittlere Rest-HCl-Konzentration im trockenen Normalzustand von 0,13 ppm. Bei der zweiten Messung lag die mittlere HCl-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 0,002 mg/Probe und damit unter 0,17 ppm. Der Unterschied in der Aufnahme von Rest-HCl wurde durch einen geringeren Volumenstrom in die Waschflasche zur Probenahme bei der zweiten Messung verursacht. Die Messungen werden als hinreichend genau angesehen, da die HCl-Menge durchweg nahe oder unter der Nachweisgrenze lag. In Tests, die an der DHBW mit ähnlichen EHC-Einzelzellen durchgeführt wurden, zeigte eine Exposition von 4 ppm für 167 Stunden keine Beeinträchtigung der Zelleistung. Auch eine Exposition von 16 ppm HCl über 5 Stunden zeigte keine bleibenden Schäden. Daraus schließen wir, dass die Restkonzentration von HCl im Abgas keinen Einfluss auf die Leistung des Systems hat.

Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung nach dem Wäscher wurden zudem Messungen durch die DHBW mit einem Gaschromatographen durchgeführt.

Dabei wurden unerwartet hohe Konzentrationen an CO₂ gemessen:

Tabelle 3: Gemessene Abgaszusammensetzung nach dem Nasswäscher der SiC- CVD-Anlage:

Gas species	norm. concentration / %
Argon	55.51
Nitrogen	32.88
Hydrogen	8.96
Methane	1.40
carbon dioxide	1.24

Der Volumenstrom CO₂ im Abgas entspricht jedoch dem CO₂ Gehalt aus dem im Spülwasser des Abgaswäschers enthaltenen Carbonatgehaltes. Dieses CO₂ wird durch die Reaktion von HCl im Abgas mit dem Spülwasser freigesetzt.

Es wurden weiter verschiedenste Gemische von H₂ und Inertgas bereitgestellt, um centrotherm Parameteroptimierungen am EHC zu ermöglichen. Dabei wurden ebenfalls die Prozessparameter im SiC CVD-Betrieb modifiziert, um möglichst hohe H₂ Konzentrationen im Abgas zu ermöglichen. In diesem Zuge wurden SiC-Referenzproben mit diesen angepassten Gasflüssen gewachsen.

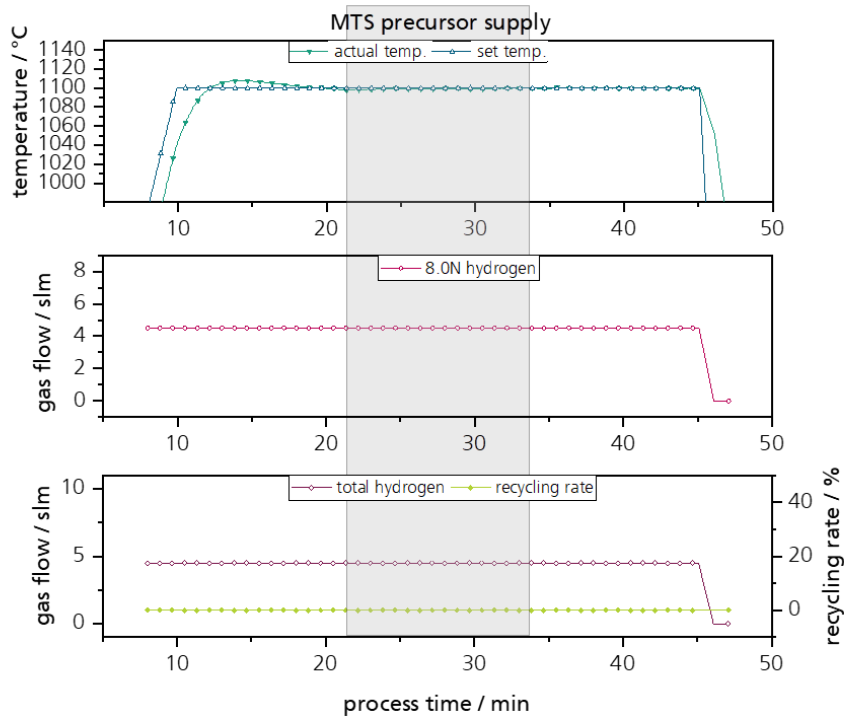
Eine Schwierigkeit hoher H₂ Konzentrationen im Wachstum von SiC aus Methyltrichlorsilan (MTS) liegt darin, dass das Wachstum vom H₂/MTS Verhältnis abhängt. Typische H₂/MTS Verhältnisse liegen im Bereich von 3-10, wobei die Korngröße der texturierten SiC Schichten mit zunehmendem H₂ Anteil kleiner wird. Zudem verlagert sich die Gleichgewichtsreaktion $\text{SiCl}_3\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC} + 3 \text{HCl} + \text{H}_2$ hin zu einem beschleunigten Zerfall zu Si-haltigen Precursorstufen. Damit resultiert ein Si-reiches Wachstum mit C-Überschuss zum Ende des Reaktorraumes. Im Bereich der homogenen Abscheidung kann somit neben einer verringerten Wachstumsrate und kleineren Kristallitgrößen ein Si/SiC Phasengemisch entstehen.

Es wurde daher ein maximal realisierbarer H₂/MTS Anteil von 12, bei einem H₂ Fluss von 4.5 slm im Precursorgasgemisch für den am FhG ISE vorhandenen SiC-Reaktor ermittelt und für die nachfolgenden Experimente als Referenzstandard verwendet.

Mit den zuvor ermittelten, maximal möglichen H₂ Flüssen wurden mehrere SiC Beschichtungsprozesse auf Si Substraten mit einem Durchmesser von 100 mm durchgeführt, bei denen der verwendete H₂ recycelt und als Prozessgasanteil wieder zurück in den Reaktor gespeist wurde. Als Referenz wurden ebenfalls Beschichtungsprozesse unter denselben Parametern durchgeführt, jedoch ohne Recycling von H₂.

Abbildung 6 zeigt exemplarisch geloggte Prozesswerte von Prozessen mit bzw. ohne H₂ Recycling.

a)



b)

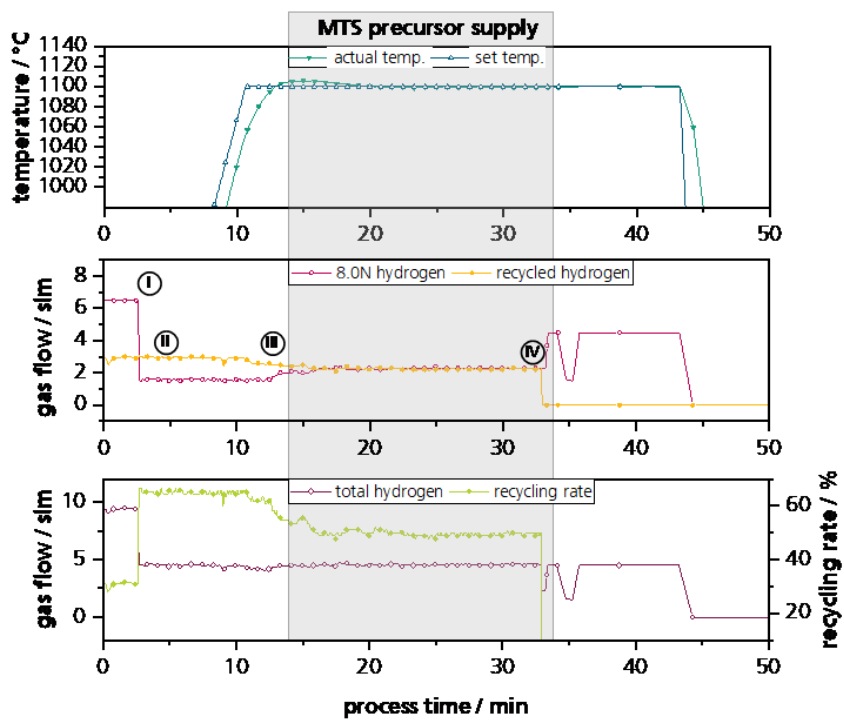


Abbildung 6: Geloggte Prozessparameter der SiC Proben a) ohne H₂ Recycling; b) mit H₂ Recycling

Die in Abbildung 6 gezeigten Prozessdaten zeigen insbesondere hinsichtlich des eingespeisten H_2 Unterschiede:

Im Prozess ohne H_2 Recycling wurden 4,5 slm Wasserstoff als Prozessgas in den Reaktor zusammen mit 2,5 g/min MTS eingespeist.

Im Prozess mit H_2 Recycling wurden zunächst 6,5 slm H_2 zum Spülen des EHC in den Reaktor eingespeist, da der H_2 aus dem CVD-Abgas die einzige H_2 Quelle für den EHC darstellte.

Im weiteren Verlauf wurden diese 6,5 slm auf einen Gesamtfluss (recycelter H_2 und frischer, hochreiner H_2) von 4,5 slm reduziert. Dabei wurde eine Recyclingrate von 60% anvisiert und erreicht. Allerdings musste ein EHC-Zellstapel aufgrund von Spannungsspiques abgeschaltet werden, so dass der Zustrom von recyceltem H_2 auf 50% des Gesamt- H_2 Flusses abnahm. Leider sind solche Spannungsspiques häufig bei niedrigen H_2 Volumenströmen (< 10% der Auslegung des EHC) zu beobachten gewesen. Zudem sind geringe Schwankungen des recycelten H_2 Flusses erkennbar, was aufgrund zweier separater Massenflussregler für recycelten und „frischen“ H_2 nicht durch frisch eingespeisten H_2 ausgeglichen werden konnte. Dies untermauert die Notwendigkeit eines Puffergefäßes in der Verwendung eines EHC an einer CVD-Anlage.

Kurz vor Ende des CVD-Prozesses brach der EHC-Betrieb ab, was zu einem kurzzeitigen Rückgang im Gesamtwasserstoff resultierte.

Abbildung 7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Bilder (REM-Bilder) der erzeugten Proben.

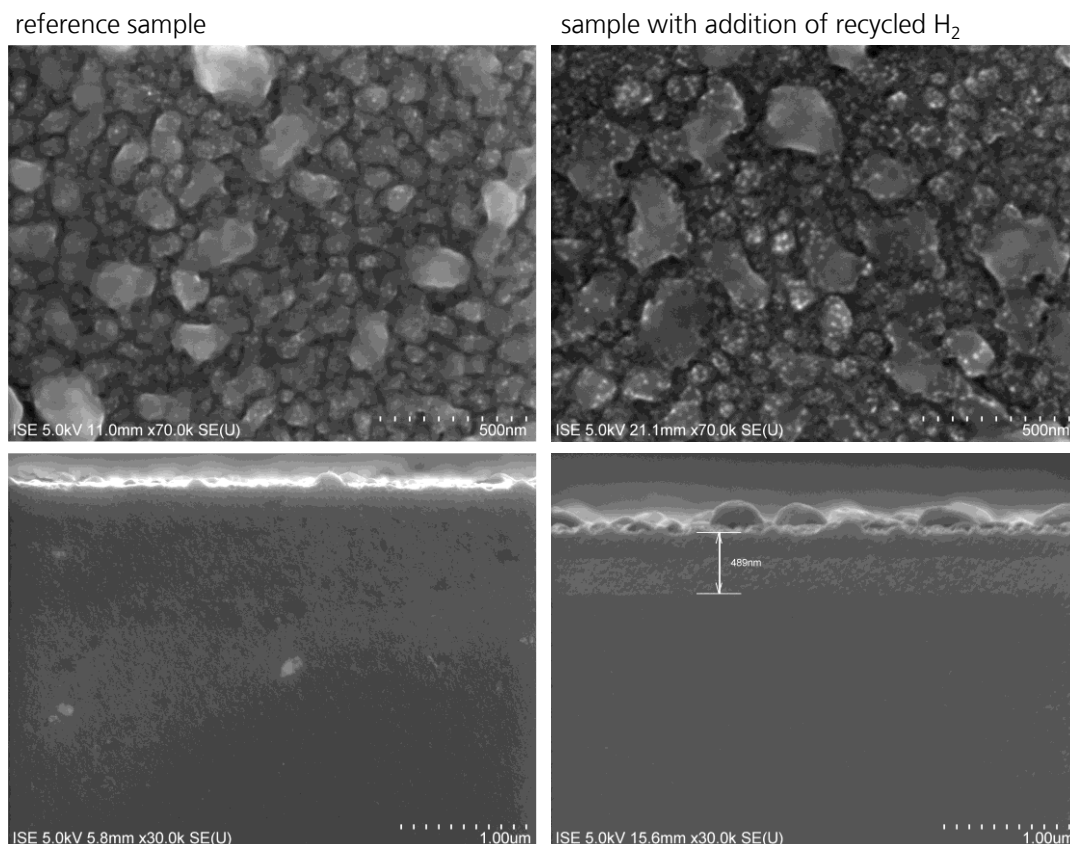


Abbildung 7: REM Aufsicht-Bilder (oben) und Querschnittsbilder (unten) der gewachsenen SiC-Schichten.

Insbesondere zeigt die Probe mit Zugabe von recyceltem Wasserstoff eine Änderung der Stöchiometrie in den obersten 500 nm, die durch eine Änderung der Helligkeit im entsprechenden REM-Bild angezeigt wird. Der Helligkeitsunterschied folgt der Zufuhr von Wasserstoff am Ende des Probenwachstums; der Einbruch des Wasserstoffflusses ist als helles Band unterschiedlicher Stöchiometrie sichtbar, das verschwindet, wenn der Wasserstofffluss durch die erhöhte Zufuhr von Wasserstoff wiederhergestellt wurde, um den Einbruch auszugleichen.

Der mögliche Eintrag von Verunreinigungen aus den verschiedenen Wasserstoffquellen wurde durch TOF-SIMS-Messungen mit Zweistrahl-Tiefenprofilierung charakterisiert. Diese Messtechnik ermöglicht eine semiquantitative Analyse, sofern die Probenmatrix sehr ähnlich ist. Der Probenabtrag wird mit einem Ionenstrahl niedriger Energie durchgeführt. Ein zweiter Strahl, der sogenannte Analysestrahl, wird gepulst, um die Flugzeitanalyse der erzeugten Sekundärionen zu ermöglichen. Solange die Stromdichte des Sputterstrahls im Vergleich zum Analysestrahl groß ist, wird die atomare Durchmischung durch die Parameter des Sputterstrahls dominiert [9].

Die Proben wurden im negativen SIMS-Modus unter Verwendung eines Cs^+ -Sputterstrahls und eines Bi^+ -Analysestrahls gemessen. Je nach Spezies liegt die Nachweisgrenze im Bereich von 10^{16} cm^{-3} bis 10^{17} cm^{-3} .

Die entsprechenden Tiefenprofile der beiden Proben sind in den Abbildung 8 und 9 gezeigt. Aus den Tiefenprofilen sind bis zum Detektionslimit keine Verunreinigungen zu erkennen, die nicht in normalen SiC-Abscheidungsprozessen erwartet worden wären. Es sind geringe Spuren von Fluor und Schwefel vorhanden, die vorrangig aus dem Graphitkörper des Reaktors stammen. Zudem sind Stoffe aus dem Prozessgas, wie Wasserstoff oder Chlor in die SiC-Schicht eingebaut worden. Auffällig ist der hohe Sauerstoffgehalt beider Proben, also sowohl von der Referenzprobe, die ohne recycelten Wasserstoff gewachsen wurde, als auch von der Probe, die mit recyceltem Wasserstoff gewachsen wurde. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass der Sauerstoffgehalt der Referenzprobe ohne H_2 Recycling geringfügig höher liegt. Insofern kann recycelter H_2 als Ursache für den erhöhten O_2 -Gehalt ausgeschlossen werden. In der Literatur [10-12] wird ebenfalls ein O_2 -Gehalt vergleichbarer Schichten berichtet; als Ursache wird dort die Oxidation nach dem Wachstum genannt.

Speziell in Abbildung 9 ist der Einfluss des schwankenden H_2 Flusses während des SiC-Wachstums mit recyceltem H_2 an der Stöchiometrie (SiC^{2-} Signal, bzw. C^{3-} Signal) erkennbar (leicht oszillierendes Signal zwischen 1000 und 4000 nm). Zudem weist die Schicht in dem Tiefenbereich, zu dem der recycelte H_2 aufgrund der Abschaltung des EHC weggebrochen ist, einen deutlichen Anstieg im C-Gehalt der Schicht auf (zwischen 400 und 900 nm). Daraus zeigt sich insbesondere die Notwendigkeit eines Puffergefäßes für den recycelten H_2 , dass zur Wiedereinspeisung des aus dem Abgas aufgereinigten H_2 für stabile CVD-Prozesse benötigt wird.

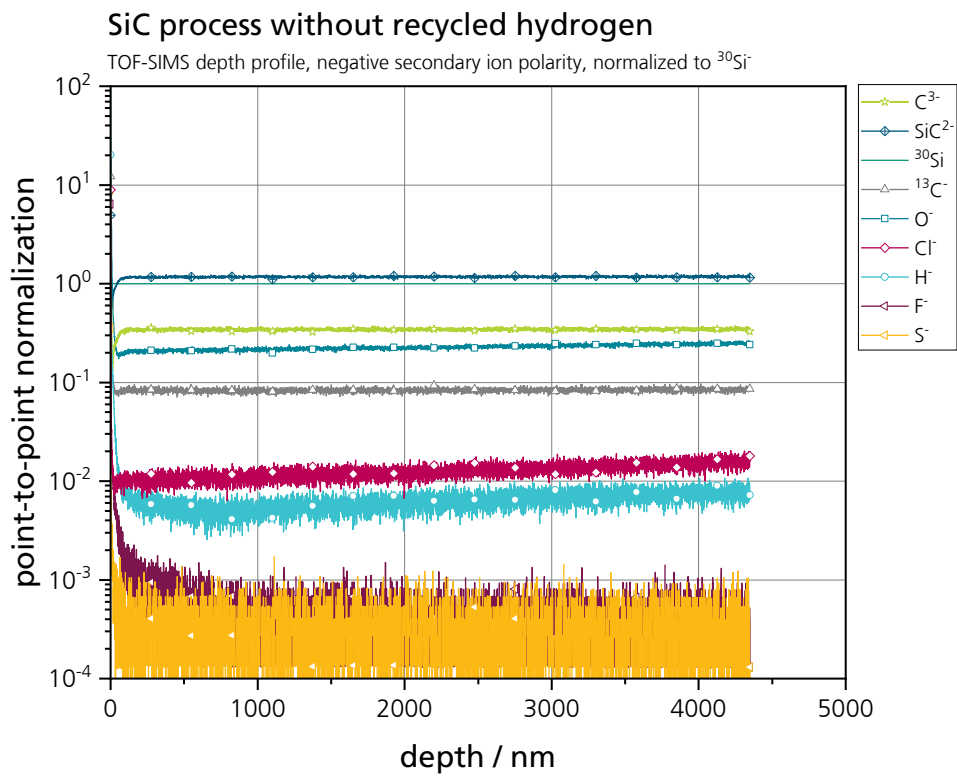


Abbildung 8: TOF-SIMS Tiefenprofil der Referenzprobe, die ohne Zugabe von recyceltem H_2 gewachsen

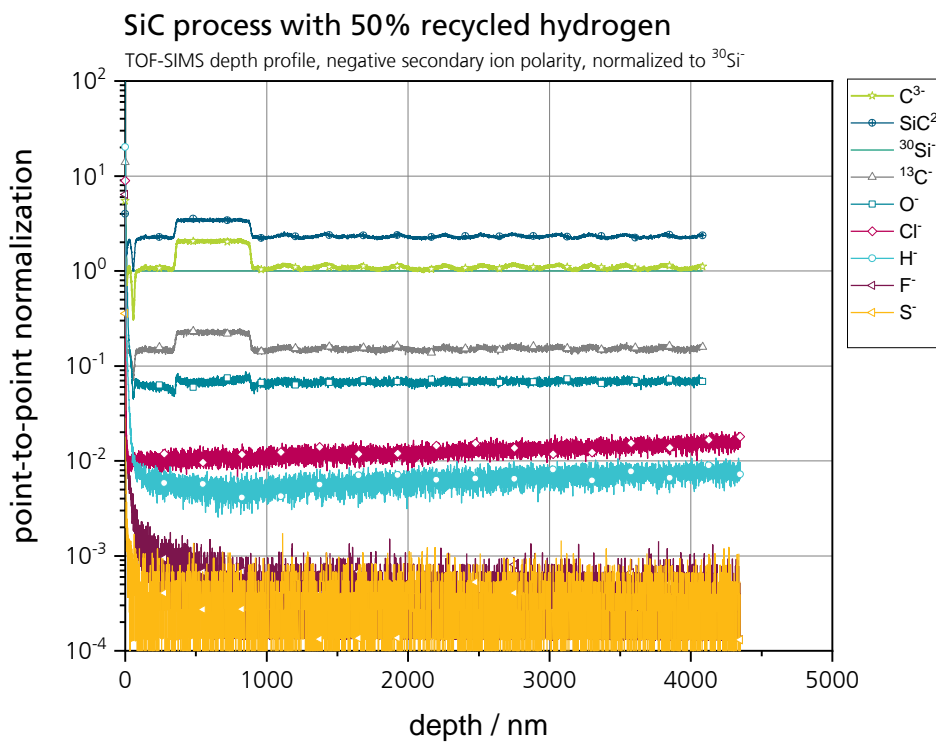


Abbildung 9: TOF-SIMS Tiefenprofil der Probe, die mit Zugabe von recyceltem H_2 gewachsen wurde

AP2.3: Betrieb bei FCT

Das Fraunhofer ISE sollte durch seine Erfahrung beim Betrieb und der Integration der EHC-Anlage unterstützen. Letztendlich konnte der Betrieb bei FCT nicht mehr stattfinden, da die Anlage beim Stresstest innerhalb von AP 2.4 (siehe unten) so stark belastet wurde, dass der Betrieb danach nur noch mit eingeschränktem Volumenstrom möglich war. Es war dem Projektteam in Anbetracht einiger während des Projektverlaufs aufgetretener Verzögerungen wichtiger, mit der Anlage am Fraunhofer ISE noch die Gasqualität 5.0 nachzuweisen, als die Anlage an einem weiteren Standort einzubinden. Dazu kam, dass die ursprünglich bei FCT für den Betrieb zur Verfügung stehende vorgeschaltete Prozessanlage, deren Abgase genutzt werden sollten, im Verlauf des Projektes an einen Kunden ausgeliefert wurde und nicht mehr für F&E-Zwecke zur Verfügung stand. Die zweite für den Versuchsbetrieb geplante Prozessanlage passte von der Größe her weniger zur EH2C-Anlage, was den Betrieb erschwert hätte.

AP2.4: Betrieb bei Fraunhofer ISE, MOVPE/III-V

Planung und Integration

In diesem AP wurde die EHC-Anlage an den Crius 300 mm CCS MOVPE-Reaktor am Fraunhofer ISE integriert. Dieser closed-coupled showerhead (CCS) Reaktor leitet die Gase in einem sehr kurzen Abstand durch eine Art Duschkopf auf die Oberfläche der Substrate (Abbildung 2). Die Integration einer H₂-Recyclinganlage eignet sich hier besonders da der hohe H₂-Fluss (~ 80 slm) nur als Trägergas benötigt wird und nicht an der chemischen Reaktion teilnimmt. Dieser H₂-Strom wird dann aktuell von toxischen Reststoffen befreit und mit Inertgas verdünnt in die Atmosphäre verworfen. Die Option, diesen H₂ zurückzugewinnen und weiterzuverwenden, im besten Fall sogar zu recyceln, ist finanziell und ökologisch sehr interessant. Wie bereits beschreiben bestehen jedoch für MOVPE-Prozesse im Vergleich zu SiC-Beschichtungen, nochmals höhere Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe da bereits Verunreinigungen im ppb-Bereich die Halbleitereigenschaften negativ beeinflussen können. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass das Trägergas die meist flüssigen Präkursoren in MOVPE-Anlagen durchströmt, um einen kontrollierten Molfluss in die Prozesskammer zu realisieren. Dort vermischt sich der Gasstrom mit weiteren Präkursoren und zusätzlichem Trägergas. Die Abscheidungsrate wird dabei für ansonsten konstante Parameter (Temperatur, Druck, Abstand Showerhead – Oberfläche) durch den Molfluss der Präkursoren und die Gesamtverdünnung (Menge des Trägergas) bestimmt. Daher ist ein konstanter Fluss von hochreinem Wasserstoff entscheidend für eine hohe Materialqualität. Da das Trägergas die flüssigen Quellen durchströmt könnten Verunreinigungen aus dem H₂ auch in diese gelangen und die Quellen so nachhaltig kontaminiert werden. Dieses Risiko musste für die Test-Integration ausgeschlossen werden. Daher wurden die folgenden zwei Ansätze gewählt:

1. Eine Gasaufreinigungseinheit (Purifier) wird zwischen den Ausgang der EH2C-Anlage und dem Eingang der MOVPE Anlage integriert
2. Der recycelte H₂-Fluss versorgt nur die Prozesskammer

Die erste Maßnahme entspricht dem Stand der Technik da auch der H₂ aus dem Hausnetz zunächst durch einen H₂-Purifier geleitet wird. Eine zusätzliche, zweite Aufreinigungseinheit war nötig da der bestehende Purifier am ISE auch andere MOVPE-Anlagen mit H₂ versorgt deren Betrieb unabhängig vom EH2C-Projekt sichergestellt werden musste. Außerdem können hohe Eingangsrestfeuchtwerte (> 10 ppm) die Funktion der Purifier nachhaltig negativ beeinflussen. Dieses Risiko musste für die Bestandsanlagen ausgeschlossen werden. Für das EH2C-Projekt wurde ein relativ großer Purifier ausgewählt. Das große Absorbervolumen von 10 l bietet eine gewisse Pufferwirkung, um mögliche Schwankungen im Fluss des recyceltem H₂ auszugleichen. Bei einem Betriebsdruck von 8 barg (8 bar

relativ zum Atmosphärendruck) im Purifier und einem minimalen Eingangsdruck von 1,5 barg in der MOVPE-Anlage ergibt sich so ein Puffervolumen von ungefähr 65 l H₂. Diese Menge erlaubt 1,5 min Prozessbetrieb (nur Reaktorfluss). Kurzfristige Flussschwankungen sollten daher kein Problem darstellen. Zusätzlich wäre im Falle eines ungeplanten Ausfalls ein kompatibler Ersatz-Purifier am ISE vorrätig.

Die zweite Maßnahme verhindert eine mögliche Kontamination der Präkursoren der MOVPE-Anlage, da nur die Prozesskammer mit recyceltem Wasserstoff durchströmt wird. Da das Kristallwachstum in Anwesenheit des recycelten Wasserstoffs stattfindet, kann trotzdem eine zuverlässige Aussage über die Qualität des Wasserstoffs getroffen werden. Die Trennung ist trotz Purifier notwendig da dieser nicht alle möglichen Verunreinigungen entfernen kann. Besonders Metalle stellen hier ein Risiko dar. Der Mischbetrieb mit recyceltem und frischem Wasserstoff ist aber auch technisch notwendig, da die Recycling-Rate immer unter 100% liegen wird. Der hier entwickelte Ansatz stellt damit eine attraktive Möglichkeit für die industrielle Integration von recyceltem H₂ in MOVPE-Anlagen dar.

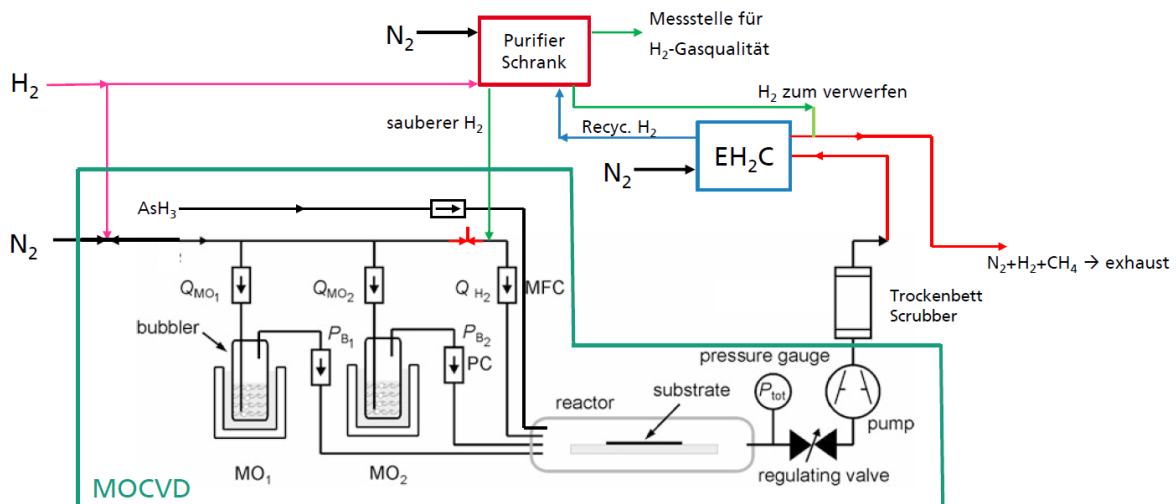


Abbildung 10: Schematische Integration der EH2C-Anlage in die MOVPE-Umgebung am Fraunhofer ISE.

Die gesamte Integration ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt. In grün umrandet ist die MOVPE-Anlage mit Bubblern, Reaktor und Pumpe gezeigt. Die Anlage kann entweder mit N₂ oder H₂ versorgt werden. Nachdem mögliche Resttoxgase im Trockenbettabsorber entfernt wurden, wird das Abgas an die EH2C-Anlage (blau) weitergeleitet. Dort wird der größte Teil des H₂ aus dem Abgas gefiltert, bevor es in die Atmosphäre geleitet wird. Der recycelte Wasserstoff wird dann an den Purifierschrank weitergeleitet. Dort wurde eine Entnahmestelle für die Gasqualitätsmessung durch die DHBW integriert. In der ersten Phase wurde der recycelte Wasserstoff von dort wieder verworfen. So konnte ein stabiler Betrieb mit simulierter H₂-Weiterleitung an die MOVPE-Anlage getestet werden. Im nächsten Schritt sollte der im Purifierschrank aufgereinigte recycelte Wasserstoff an den neuen H₂-Eingang der MOVPE (grüne Leitung) geleitet werden.

Der Purifierschrank wurde zusätzlich an das H₂-Hausnetz angeschlossen. Dies war notwendig, um den dort verbauten Purifier unabhängig von der EH2C-Anlage konditionieren zu können. Hierfür muss der Purifier über einen langen Zeitraum mit H₂ gespült werden. Die im EH2C-Prototyp verbaute Trocknungseinheit war zunächst nicht für solche langen Betriebszeiten ausgelegt und musste regelmäßig nach einigen Betriebsstunden regeneriert werden. Zusätzlich ermöglichte diese Wasserstoffleitung Referenzmessung der DHBW mit 6.0 H₂-Qualität zur Kalibrierung des verwendeten

Massenspektrometers. Zuletzt hätten Referenz-Epitaxietests durchgeführt werden sollen, um den Einfluss der Infrastruktur auf die Halbleiterqualität unabhängig vom recyceltem H₂ zu testen.

Die Erweiterung der MOVPE-Anlage um einen zweiten H₂-Anschluss erforderte ein Upgrade der Kontrollrechner durch den Hersteller damit die Software- und Sicherheits-Integration in den MOVPE-Reaktor gewährleistet werden konnte.

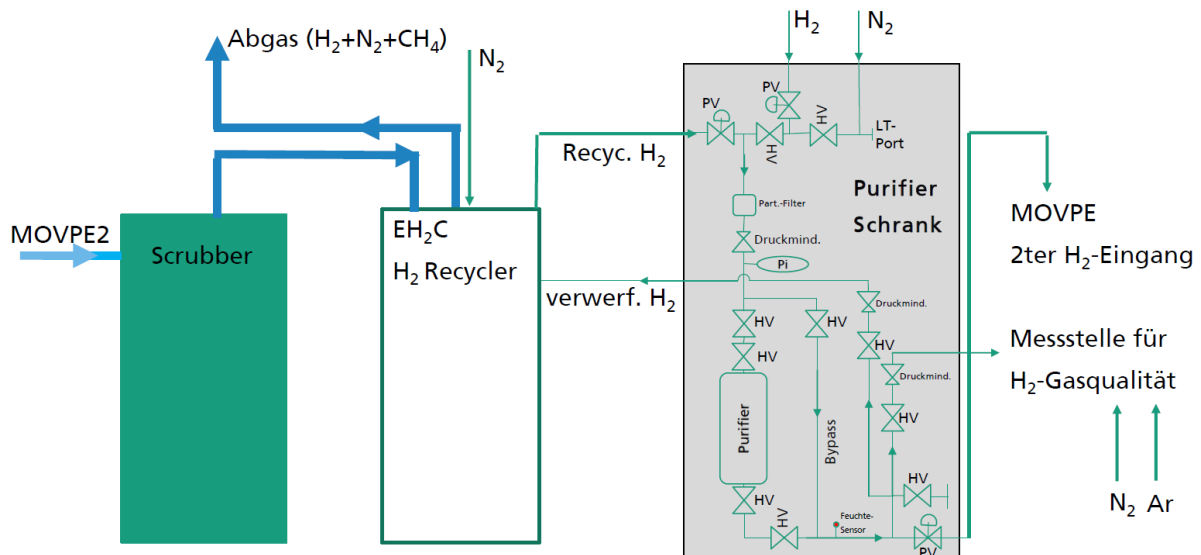


Abbildung 11: Schematischer Aufbau und Integration des Purifierschranks.

In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau und die Integration des Purifierschranks gezeigt. Zunächst wurden alle dauerhaften H₂-Ein- und Ausgänge mit Pneumatikventilen versehen, welche sich im Alarmfall automatisch schließen, um ein unbeabsichtigtes Austreten von Wasserstoff zu verhindern. Eine N₂-Spülleitung wurde ebenfalls angeschlossen, um H₂ aus dem Leitungssystem spülen zu können. Ein Druckminderer zur genauen Druckreglung im Purifier wurde integriert. Zusätzlich filtert ein Filter mögliche Partikel aus dem recycelten H₂-Fluss. Ein weiterer Druckminderer wurde vor dem Ausgang für die Messstelle der Gasqualität benötigt, um die richtigen Druckbedingungen für das Massenspektrometer einstellen zu können. Der dritte Druckminderer dient als Druckstufe zwischen Abgas und Purifierschrank um eine Rückdiffusion von N₂ oder anderen Gasen zu verhindern. Ein Bypass um den eigentlichen Purifier erlaubt Messungen der Gasqualität ohne zweite Aufreinigung. Für die genaue Kontrolle der Restfeuchte (Messbereich < 10 ppb) wurde ein Feuchtesensor integriert welcher kontinuierlich den H₂-Strom überwachen kann. Für den Pumpenpurg des Massenspektrometers wurden N₂ und Argon zur Verfügung gestellt. Die Dichtheit des Leitungssystems wurde mittels He-Lecktests über die verschiedenen Lecktestports sichergestellt. Somit konnten auch Restgase aus dem System vor dem ersten Einsatz entfernt werden.

Für die eigentliche Integration des EH2C-Prototyps erfolgte noch der Medienanschluss. Dies beinhaltet folgende Anschlüsse:

- Gasleitungen: N₂-Eingang, recycelter H₂-Ausgang, zweiter H₂-Anschluss an MOVPE
- Kühlwasser
- Strom
- Gehäuseabluft für EHC-Prototyp und Purifier-Schrank
- Abgasleitung vom Scrubber und weiter zum Dach

Final erfolgte die Integration in das Sicherheitssystem im MOVPE-Labor am ISE. Hierfür wird die Gehäuse Abluft auf H_2 überwacht. Zusätzlich wird das Abgas nach dem Scrubber vor Eintritt in die EHC-Anlage auf Hydride (AsH_3 , PH_3 und SiH_4) im ppb Bereich kontrolliert. Die notwendige Abluftmenge wurde durch die EHC-Anlage geprüft. Bei Abweichungen oder Detektionen wird das Gesamtsystem (MOVPE und EHC-Anlage) automatisch in einen sicheren Zustand geschaltet. Die sich daraus ergebende komplexe Abschaltmatrix wurde detailliert getestet. Die Maßnahmen wurden in einem Ex-Schutzgutachten und einer Betriebsanweisung dokumentiert. Zuletzt erfolgte die Abnahme der Installation durch externe Gutachter des B.A.D. Abbildung 12 zeigt den kompletten Aufbau am ISE.



Abbildung 12: Aufbau der EH2C-Anlage im MOVPE Laborbereich. Links befindet sich die EHC-Anlage von centrotherm, in der Mitte die elektrische Steuereinheit für die Stacks, rechts der Purifierschrank. Die silbernen Rohre über dem EHC-Schrank führen das MOVPE-Abgas aus dem Nachbarlabor zur Anlage und später aufs Dach.

Um den Einfluss des recycelten Wasserstoffs auf die Halbleiterqualität beurteilen zu können wurden Referenzproben am bestehenden System hergestellt. Die Messung der für Solarzellen wichtigen Minoritätsladungsträgerlebensdauer wurde dabei mit zeitaufgelöster Photolumineszenz an Doppelheterostrukturen durchgeführt. Für das GaAs-Materialsystem wurden für Löcher in niedrig n-dotierten Proben am Crius CCS Reaktor Lebensdauern von über 100 ns gemessen, was ein hervorragender Wert ist. Zusätzlich wurden GaAs-Einfachsolarzellen auf dem Reaktor abgeschieden und am ISE prozessiert und vermessen. In Abbildung 13 a) ist die Quanteneffizienz dieser Solarzelle dargestellt. Die interne Quanteneffizienz (IQE, blaue Kurve) zeigt die Wahrscheinlichkeit, absorbierte Photonen in Ladungsträger umzuwandeln und dem externen Stromkreis zur Verfügung zu stellen, als Funktion der Wellenlänge. Die Werte über 90% für einen weiten Bereich sprechen für die hohe Materialqualität des epitaxierten GaAs. Niedrigere IQE-Werte für kleine bzw. große Wellenlängen entstehen durch parasitäre Absorption anderer Schichten oder unvermeidbare Transmissionsverluste bedingt durch die Bandlücke des Absorbers. Abbildung 13 b) zeigt die Strom-Spannungskurve der Referenzsolarzelle. Die hohe offene Klemmspannung (V_{oc}) von 1055 mV und ein Füllfaktor von über 85% sind weitere Belege für die hohe Materialqualität, welche auf diesem Reaktor erreichbar ist. An

dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass die Stromdichte und damit die absolute Effizienz niedriger ausfallen, da auf eine Anti-Reflexbeschichtung (ARC) verzichtet wurde. Dies zeigt sich auch in der hohen Reflexion (schwarz) in Abbildung 13 a). Ein nachträgliches Beschichten mit einer ARC würde den Strom, und damit auch die Effizienz, um ca. 30% (relativ) erhöhen. Diese hohen Minoritätsträgerlebensdauern und sehr guten Solarzellergebnisse sind ein hervorragender Ausgangspunkt für möglichst sensitive Tests auf Verunreinigungen.

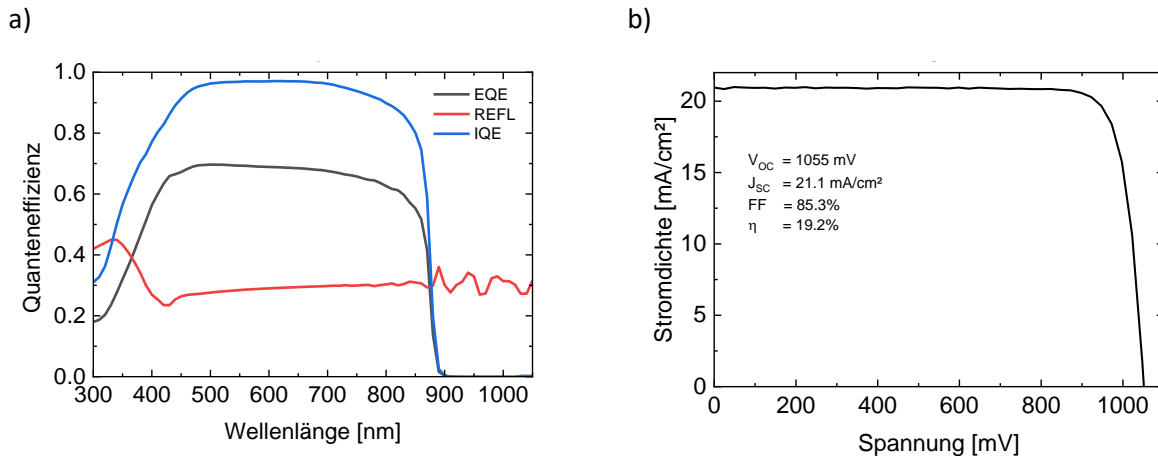


Abbildung 13: a) Reflexion, interne und externe Quanteneffizienz einer GaAs-Referenzsolarzelle ohne Antireflexionsbeschichtung (B2523-3-4F) hergestellt mit Haus-Wasserstoff. b) IV-Kurve und Solarzellparameter der GaAs-Referenzsolarzelle (B2523-3-4F).

Um die mögliche Gefahr einer Kontamination oder Beschädigung der EHC-Membran durch mögliche Bestandteile des Abgasstroms der MOVPE-Anlage zu analysieren wurden zusammen mit der DHBW Gasproben hinter dem Trockenbettabsorber entnommen. Die Analyse der DHBW ergab innerhalb der Messgenauigkeit keine für die Membran gefährlichen Gase, wie z.B. CO. Weitere Details dazu im Schlussbericht der DHBW.

Betrieb

Bei der Inbetriebnahme der EHC-Anlage zeigte sich, dass die größeren Eingangs-Volumenströme in der MOVPE-Umgebung weitere Anpassungen erforderten. So stieß die Gaspumpe, die das gesamte Gasvolumen auf einen leicht erhöhten Druck pumpen sollte, an ihre Leistungsgrenze. Insbesondere erwies sich der Porenfilter, der sich hinter der Pumpe befindet, als Engpass, da seine Nennweite zu gering war. Die Pumpe musste daher einen wesentlich höheren Hinterdruck erzeugen, als sie ausgelegt war. Durch den Austausch des ursprünglich eingebauten Filters wurde dieses Problem gelöst. Die niedrige Porenweite war zunächst konservativ gewählt worden, sodass hier Spielraum bestand. Nachdem die Funktion der Pumpe sichergestellt war, konnten auch alle weiteren Komponenten des Systems an den erhöhten Volumenstrom angepasst werden.

Während der gesamten Inbetriebnahme sowie der anschließenden Tests traten immer wieder Hard- und Software-Probleme mit den EHC-Stacks auf. Die Notwendigkeit, ein reibungsloses Zusammenspiel zwischen dem MOVPE-Reaktor des Fraunhofer ISE, den EHC-Stacks selbst, der Peripherie der EHC-Anlage und dem Massenspektrometer der DHBW sicherzustellen, machte die Durchführung langer Testreihen organisatorisch sehr anspruchsvoll. Ein Großteil der Arbeiten bestand daher darin, dieses Zusammenspiel zu gewährleisten und sicherzustellen, dass alle Komponenten fehlerfrei und koordiniert funktionierten.

Nach der vollständigen Integration der Anlagen konnte die EH2C-Anlage mit verschiedenen N₂/H₂-Gemischen bei verschiedenen Recyclingraten erfolgreich getestet werden. Bei diesen Tests wurde der Wasserstoff noch verworfen. Bei einem Gemisch von 40 slm H₂ und 25 slm N₂ wurde die angestrebte Recyclingrate von 75 % erreicht. Für die hohen Flüsse unter Prozessbedingungen von 84 slm H₂ und 25 slm N₂ konnten über 45 slm H₂ recycelt werden (Recyclingrate von 54%). Die Recyclingrate wurde dabei durch die EH2C-Stackdimension limitiert, welcher eigentlich nur für einen Ausgangstrom 37,5 slm konstruiert war. Der erreichte recycelte H₂-Volumenfluss ist jedoch ausreichend für einen Betrieb der MOVPE-Anlage. Die Ergebnisse belegen die Fähigkeit der EH2C-Anlage auch hohe Gasvolumenströme zu verarbeiten.

Im Anschluss an den oben beschriebenen Stresstest (45 slm H₂-Recyclingfluss) war leider nur noch ein Betrieb der EHC-Stacks mit eingeschränktem Volumenstrom möglich. Eine Kontamination der Membran mit CO, welches sich als Nebenprodukt aus CH₄ im Scrubber bilden könnte, konnte ausgeschlossen werden, in dem der Stack mit reinem O₂ konditioniert wurde. Eine Untersuchung des Stacks beim Hersteller HyET Hydrogen ergab einen mechanischen Defekt. Leider konnten auch nach erfolgter Reparatur keine hohen Volumenströme mehr erreicht werden. Daher konnte kein Epitaxie-Betrieb mit recyceltem H₂ getestet werden. Somit kann der Einfluss des recyceltem H₂ auf die Halbleiter-Materialqualität nicht vollständig beurteilt werden.

H₂-Qualität

In Zusammenarbeit mit centrotherm und der DHBW wurde ein Massenspektrometer der DHBW zur Bestimmung der Gasqualität an die Messstelle im Purifier-Schrank angeschlossen. Um mögliche Verunreinigungen wie z.B. Restfeuchte zu entfernen, wurde der komplette Gasstrang zunächst mit 6.0 N₂ und dann 6.0 H₂ gespült (> 12 h). Um eine Rückdiffusion von N₂ von der Pumpe des Massenspektrometers zu vermeiden, wurde diese stattdessen mit Argon gespült, welches nicht im MOVPE-Prozess verwendet wird. Eine mögliche Detektion könnte so eindeutig einer Rückdiffusion aus der Pumpe zugeordnet werden. Für quantitative Messungen mit dem Massenspektrometer werden Hintergrundreferenzmessungen benötigt. Dies wurde mit 6.0 H₂ aus dem ISE Hausnetz durchgeführt, wodurch eine spätere Messung von z.B. 0 ppm O₂ eigentlich dem Restsauerstoff (oder weniger) des 6.0 H₂ entspricht. Dies stellte noch eine Limitierung der Messmethode dar. Daher wurde das Massenspektrometer im Anschluss an die Messungen durch die DHBW im Anschluss in deren Labor mit hochreinem Referenzgasen kalibriert. Die am ISE aufgenommenen Messungen konnten damit korrigiert werden. Details dazu sind im Schlussbericht der DHBW zu finden. Bei abwechselnden Messungen von 6.0 H₂ aus dem ISE Hausnetz und recyceltem H₂ (noch kein MOVPE Prozess) aus der EH2C-Anlage zeigte sich, dass lange Messungen benötigt wurden, um stabile Bedingungen zu erreichen. Dies ist typisch für Messungen von extrem reinen Gasen.

Das Ergebnis der Messungen zeigte im besten Fall eine Restfeuchte von bis zu 3 ppm im recycelten H₂. Die N₂-Konzentration sank während der längsten Messung auf 53 ppm. Die Messung wurde dann abgebrochen wodurch unklar ist, ob dieser Wert weiter gesunken wäre. Eine mögliche Quelle für den N₂ könnte die Trocknungseinheit der EH2C-Anlage sein, welche regelmäßig mit N₂ gespült wird. Aufgrund der großen Oberfläche benötigt das Freispülen mit H₂ eine lange Zeit. Diese muss berücksichtigt werden, um verlässliche Aussagen über den Rest-N₂ im recycelten H₂ zu erhalten.

Die korrigierten Messkurven des Massenspektrometers zeigen laut DHBW einen Gesamtstoffmengenanteil aller Spurenkomponenten im gereinigten H₂ von 5,04 ppm. Das entspricht einer H₂-Qualität von 5.5N und kann daher ohne Bedenken in einen Purifier zur weiteren Aufreinigung geleitet werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die nachgeschaltete EHC-Einheit den Epitaxie-Prozess nicht negativ beeinflusst. Der Prototyp konnte hohe Gasflüsse verarbeiten und eine Recyclingeffizienz von 75% erreichen. In Verbindung mit der hohen H₂-Qualität zeigt dies das hohe Potential der Technologie. Auch wenn der finale Recyclingtest noch aussteht, kann eine die Verwendung des recyceltem H₂ für andere Anwendungen z.B. als Brenngas oder für Brennstoffzellen, schon jetzt sehr positiv bewertet werden.

2 Notwendigkeit der Arbeit

Das vorliegende Projekt konnte nur durch Beteiligung der teilnehmenden Verbundpartner erfolgreich bearbeitet werden.

Das Fraunhofer ISE als Forschungseinrichtung ist auf externe Finanzierung angewiesen. Im Projekt wurden diese Mittel einerseits durch den Bund und andererseits durch die Industriepartner centrotherm, FCT und AZUR bereitgestellt. Die Förderung und die Kooperation im Verbund waren wichtig, da durch das Fraunhofer ISE grundlegende wissenschaftliche Arbeiten durchgeführt werden konnten, die nicht allein von den Industriepartner finanziert werden konnten. Durch das Fraunhofer ISE konnte eine industriennahe Umgebung für Tests der EHC-Anlage zur Verfügung gestellt werden, was bei einem Industriepartner in diesem frühen Entwicklungsstatus nicht möglich gewesen wäre.

Eine EU-Förderung konnte nicht in Anspruch genommen werden, da das Konsortium nahezu ausschließlich auf die Expertise und führende Rolle deutscher Unternehmen setzte. Zudem bestanden keine tiefgehenden Arbeitsbeziehungen zu ausländischen Partnern in diesem Themenbereich. Lediglich der niederländische Zulieferer HyET war bekannt. Folglich konnten die Anforderungen für eine Antragstellung (3 Partner aus 3 Ländern) nicht erfüllt werden. Ein größeres Konsortium, bestehend aus bisher wenig oder gar nicht bekannten Partnern, hätte zudem erheblich mehr Ressourcen erfordert und ein größeres Risiko für den Projekterfolg und die anschließende Verwertung dargestellt. Eine Landesförderung kam für das Konsortium ebenfalls nicht in Frage, da die Partner aus verschiedenen Bundesländern stammten.

3 Voraussichtlichen Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des Verwertungsplans

Für die III-V Photovoltaik – terrestrisch sowie im Weltall – ist die Kostensenkung zurzeit ein zentrales Thema und absolut notwendig für einen weiteren Erfolg der Technologie. Etwa ein Drittel der Kosten heutiger III-V Solarzellen wird durch den Epitaxie-Prozess verursacht. Daher passt H₂-Recycling für die Kostenreduktion hervorragend in das Gesamtkonzept am Fraunhofer ISE. Die III-V Gruppe arbeitet verstärkt daran die Kosten bei der Herstellung von III-V Solarzellen zu senken. Hierfür stehen Reduzierung der Abscheidezeit und effizientere Nutzung der Präkursoren im Fokus. Daher wurde am Fraunhofer ISE das vom BMBF geförderte Projekt H2Demo (Fkz. 03SF0619A) begonnen. Hier soll unter anderem ein auf Hochdurchsatz und niedrigere Kosten optimierter Multiwafer-Reaktor von Projektpartnerfirmen entwickelt und am ISE aufgebaut werden. Die Integration der EHC-Technologie im zweiten Schritt könnte hier die Epitaxie-Kosten nochmals senken.

Da im Rahmen des Upgrades auf eine zweite H₂-Leitung auch ein Update der Kontroll-Rechner notwendig wurde, konnte der Crius CCS Reaktor wieder zukunftsfähig für neue Projekte gemacht werden. Dies hilft insbesondere für Projekte, bei denen hohe Wachstumsraten erreicht werden müssen, welche nur mit diesem Reaktor-Design möglich sind. Mit dem Industriepartner III-V-PE wurden so bereits mehre Industrie Projekte zur Herstellung von GaAs Schottkydioden umgesetzt [13]. Auch das vom BMWK geförderte Projekt Vorfahrt (Fkz. 03EE1142B) in welchem höchsteffizienten Solarmodule für Fahrzeuge, insbesondere Autodächer und Flugzeuge entwickelt werden, nutzt diesen Reaktor um von den schnellen Wachstumsraten zu profitieren, und so die Kosten für diese Zellen weiter zu senken.

Neben der Kostenreduktion durch das H₂-Recycling ist aber auch der reduzierte Umwelteinfluss des Epitaxie-Prozesses von großer Bedeutung. Das hier gewonnen Wissen hilft dem ISE bei der Beratung von Industriepartnern, ihren Einfluss auf das Klima durch Reduktion des H₂ Verbrauches zu reduzieren.

Es wurden Wege aufgezeigt, wie der in CVD Prozessen recycelte H_2 sektorenübergreifend wieder verwendet werden kann. Dieses gemeinsam mit den Partnern im Projekt erarbeitete Wissen wurde durch das Fraunhofer ISE auf einer internationalen Fachtagung präsentiert und zur Publikation in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift eingereicht.

Zuletzt kann H_2 -Recycling auch sinnvoll für andere Gruppen am ISE sein. Der recycelte H_2 der MOVPE-Anlagen könnte auch den anderen Gruppen mit hohem H_2 -Bedarf aber geringeren Reinheitsanforderungen zur Verfügung gestellt werden und somit die bestehende H_2 -Infrastruktur entlasten. Eine Integration der EHC-Technologie im fertigen Produktstatus könnte hier sehr interessant sein.

Die zentrale Rolle in der Verwertung kommt natürlich den Projektpartnern der Industrie zu. Fraunhofer ISE hat hierzu die Ergebnisse des Projekts zur Verfügung gestellt.

4 Fortschritte auf dem Gebiet des Projekts bei anderen Stellen

Verschiedene Gruppen bzw. Firmen arbeiten aktuell an dem Thema der Wasserstoffrückgewinnung aus Abgasströmen von EUV- und (MO)-CVD-Prozessen. Die Firma Toplus aus Taiwan verfolgt einen ähnlichen Ansatz, um mittels EHC-Prinzip H_2 von N_2 im Abgas zu trennen. Sie behaupten, eine 5.0 Reinheit bei flexiblen Abgasvolumenströmen mit einem H_2 Anteil $> 50\%$ erreichen zu können. Ob sich dieses Produkt bereits im Einsatz befindet, ist noch unklar. Ebenso unklar ist es, ob der rückgewonnene H_2 wieder für Epitaxie-Prozesse eingesetzt werden soll.

Ein Konsortium aus Infineon, Linde und weiteren österreichischen Partnern hat im Rahmen des ReHyB das Recycling von H_2 aus Epitaxie-Abgas untersucht. Dort sollte jedoch ein Druckwechseladsorptionsverfahren zum Einsatz kommen. Ein direktes Recycling für Epitaxie-Prozesse war nicht geplant aus Angst vor möglichen Kontaminationen.

Die Firma Edwards arbeitet an einem Produkt zur H_2 -Rückgewinnung mittels EHC aus EUV-Lithografie-Prozessen mit dem Ziel des direkten Recyclings. Details dazu im Schlussbericht von centrotherm.

5 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Das Projekt wurde bei Messeauftritten und auf Konferenzen in persönlichen Gesprächen diversen Wissenschaftlern, Kunden und potenziellen Kunden von centrotherm clean solutions vorgestellt. Zu den Messeauftritten gehörten von Seiten centrotherm die SEMICON®-Messen in München, Shanghai, Taipeh und San Francisco.

Im Projektverlauf wurde im August 2022 von Konstantin Adaktylos-Surber im Studiengang Maschinenbau der Fakultät Maschinen & Systeme der Hochschule Esslingen die Bachelorarbeit mit dem Titel „Betrieb und Optimierung eines H₂-Recycling-Systems auf Basis elektrochemischer Kompression“ angefertigt. Diese Arbeit ist nicht öffentlich.

In den folgenden Veröffentlichungen wird über das Projekt berichtet:

- Barisic, J., & Geml, C. (2022, Mai). H₂-Recycling an der DHBW Mannheim. Hzwei Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen
- Barisic, J. H₂-Recycling an der DHBW Mannheim. Zukunftsmotor Metropolregion RheinNeckar, Ausgabe 1/2022 S. 8 + 9.
- Barisic, J.: (2024, Februar), Durchbruch beim Wasserstoff-Recycling für die Industrie, URL: <https://www.mannheim.dhbw.de/pressemeldungen/detail/erfolgreicherprojektabschluss-s-eh2c> (Stand: 10.04.2024).
- Barisic, J.: (2021, Juli), Nachhaltige Nutzung von ungenutztem Wasserstoff, URL: <https://www.mannheim.dhbw.de/pressemeldungen/detail/erfolgreicherprojektabschluss-eh2c> (Stand: 10.04.2024).
- Barisic, J.: (2024, Februar), Forschungsprojekt der DHBW Mannheim erzielt Durchbruch beim Wasserstoff-Recycling, URL: <https://stadtteil-portal.de/forschungsprojekt-der-dhbwmannheim-erzielt-durchbruch-beim-wasserstoff-recycling> (Stand: 10.04.2024).
- Barisic, J.: (2022, April), Wasserstoff recyceln, URL: <https://www.vdinachrichten.com/aus-dem-vdi/wasserstoff-recyceln/> (Stand: 10.04.2024).
- Geml, C., Prof. Dr.-Ing. Sven Schmitz (2021, September). Recycling von Industrieabgasen mit einem elektrochemischen Wasserstoffkompressor. Vortrag. DHBW-Forschungstag.
- Geml, C., Prof. Dr.-Ing. Sven Schmitz (2023, September). Recycling von Wasserstoff aus Industrieabgasen mit einem elektrochemischen Wasserstoffkompressor EH2C. Vortrag. DHBW-Forschungstag.
- Sorgenfrei R et al.: Hydrogen recycling in CVD processes. Eingereicht zur Veröffentlichung in „Process Safety and Environmental Protection“ 19.04.2024
- Sorgenfrei R., Ohlmann J., Tornow K., Geml C., Kraft N., Adaktylos-Surber K., Rochlitz L., Janz S. (2023, August): Hydrogen Recycling in CVD Processes. Poster. International Conference on Crystal Growth and Epitaxy 20, Neapel.
- Tornow, K., Prof. Dr.-Ing. Sven Schmitz (2023, Oktober). Electrochemical Hydrogen Recycling in CVD Processes. Poster. 244th ECS Meeting Göteborg
- Tornow, K. (2022, September). Wasserstoffrecycling aus Industrieabgasen mit einem elektrochemischen Wasserstoffkompressor – Grüner Wasserstoff für die Mobilität. Vortrag. DHBW Forschungstag

III Literatur

1. Lang R., Habib F., Dauelsberg M., Dimroth F., Lackner D.; MOVPE growth of GaAs with growth rates up to 280 μ m/h, *Journal of Crystal Growth*, Volume 537, 2020, 125601, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2020.125601>.
2. Lang R., Klein C., Ohlmann J., Dimroth F., Lackner D.; Review on ultrahigh growth rate GaAs solar cells by metalorganic vapor-phase epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1 March 2024; 42 (2): 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0003393>
3. Li H, Zhang S, Qian W, Yu Y, Yuan X, Wang H, Jiang M, Wessel S, Cheng T. Impacts of operating conditions on the effects of chloride contamination on PEM fuel cell performance and durability. *Journal of Power Sources* 218 (2012) 375-382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.003>
4. Rochlitz L et al.: Second use or recycling of hydrogen waste gas from the semiconductor industry – Economic analysis and technical demonstration of possible pathways. *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 17168-17184. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.009
5. C. Richardson, C. Takoudis. Process-Property Relationships of SiC Chemical Vapor Deposition in the Si/H/C/O System. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 3270-3276. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1392466>
6. M. Pickering, W. Haigis, J. Goela, L. Burns (1993). Ultrareines Siliziumkarbid und daraus hergestellte Hochtemperaturbearbeitungseinrichtung für Halbleiter. (Europäisches Patent Nr. EP 0582444). Europäisches Patentamt. <https://register.epo.org/application?number=EP93306021>
7. A.G. Milnes et al.: Impurity and Defect Levels (Experimental) in Gallium Arsenide *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, Volume 61, 1983, Pages 63-160
8. S. Heckelmann: Analyse zur Eignung von Al_xGa_{1-x}As als aktives Material in III-V Mehrfachsolarzellen, Konstanz, Univ., Diss., 2016, ISBN 978-3-8396-1126-5
9. T. Grehl, R. Möllers, E. Niehuis. Low energy dual beam depth profiling: influence of sputter and analysis beam parameters on profile performance using TOF-SIMS. *Applied Surface Science* 202-203 (2003) 277-280. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00653-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00653-0)
10. F. Loumagne et. al.: Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH₃SiCl₃ – H₂. In: *Thin Solid Films* 254 (1995), 75 – 82. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06237-F](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06237-F)
11. A. Desenfant et. al.: Kinetic and gas-phase study of the chemical vapor deposition of silicon carbide from C₂H₃SiCl₃ / H₂. In: *J. Ind. Eng. Chem.* 94 (2021), 145-158. <https://doi.org/10.1016/j.iec.2020.10.029>
12. D. Lespiaux et. al.: Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system. In: *J. Eur. Ceram.* 15 (1995), 81-88. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)91303-6](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)91303-6)
13. D. Lackner et al.: Ultrafast GaAs MOVPE growth for power electronics, *Journal of Crystal Growth*, Volume 613, 2023, 127201, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2023.127201>

IV Anlagen

6 Erfolgskontrollbericht

7 Kurzfassung (Berichtsblatt)

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Abschlussbericht EH2C – H ₂ -Recycling durch elektrochemische Kompression; Teilvorhaben C: H ₂ -Recycling für Gasphasenabscheidungsprozesse	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Ohlmann, Jens, Dr. Sorgenfrei, Ralf	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2023
	6. Veröffentlichungsdatum 28.06.2024
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, ISE, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eingetragener Verein, Hansastraße 27c, 80686 München	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03EI3038B
	11. Seitenzahl 34
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 13
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 13
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Wasserstoff wird in verschiedensten industriellen Prozessen verwendet, ohne verbraucht zu werden. H ₂ -Recycling aus dem Abgas könnte die Kosten und den Umwelteinfluss dieser Prozesse signifikant senken. Bisherige H ₂ -Recycling-Technologien sind jedoch für den großtechnischen Maßstab konzipiert und können ökonomisch nicht ausreichend skaliert werden, um in Bereichen wie der SiC-Bauteilbeschichtung und dem MOVPE-Wachstum von III-V Halbleitern genutzt zu werden. Dieses Projekt verfolgt deshalb einen innovativen Ansatz: die elektrochemische Kompression (EHC), die H ₂ gleichzeitig reinigt und komprimiert. Die Technologie zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität bezüglich der Anforderungen an Druck, Temperatur und Volumenstrom des Abgases aus. Das gereinigte und komprimierte H ₂ -Gas benötigt weniger Energie für Reinigung und Kompression als herkömmliche Methoden. EHC hat großes ökonomisches Potenzial, abhängig von den H ₂ -Kosten und Produktionsbedingungen. Umweltvorteile umfassen die Reduktion von CO ₂ -Emissionen durch vermiedene H ₂ -Produktion aus Erdgas, H ₂ -Transport und CO ₂ -Äquivalent-Emissionen des ansonsten ungenutzt abgeblasenen H ₂ . Im Projekt wurde ein EHC-Prototyp für H ₂ -Volumenströme bis 50 Standardliter pro Minute geplant, gebaut und im industrienahen Umfeld getestet. Dabei wurden die Funktion des Recyclingsystems, die Auswirkungen auf die Produktionsanlagen sowie die Reinheit des recyceltem H ₂ untersucht. Es wurden Bauteile mit recyceltem H ₂ hergestellt und charakterisiert, um mögliche Einflüsse auf die Abscheidungsprozesse auszuschließen. Neben den praktischen Versuchen wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt und ein möglicher Einsatz in anderen Anwendungen (Sektorkopplung) geprüft.	
19. Schlagwörter H ₂ -Recycling, Electrochemical Hydrogen Compression EHC, Abgasnutzung, SiC-Beschichtung, Epitaxieprozesse	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN Not yet available	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Final report EH2C - H ₂ recycling by electrochemical compression; Subproject C: H ₂ recycling for vapor phase deposition processes	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Ohlmann, Jens, Dr. Sorgenfrei, Ralf	5. end of project 31.12.2023
	6. publication date expected
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, ISE, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eingetragener Verein, Hansastraße 27c, 80686 München	9. originator's report no.
	10. reference no. 03E13038B
	11. no. of pages 34
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. no. of references 13
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 13
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract <p>Hydrogen is used in a variety of industrial processes without being consumed. H₂-Recycling from exhaust gases could significantly reduce the costs and environmental impact of these processes. However, current H₂-recycling technologies are designed for large-scale operations and cannot be economically scaled down for use in areas such as SiC component coating and MOVPE growth of III-V semiconductors. This project therefore pursues an innovative approach: electrochemical compression (EHC), which simultaneously cleans and compresses H₂. The technology is characterized by high flexibility regarding the requirements for pressure, temperature, and volume flow of the exhaust gas. The process requires less energy for cleaning and compression than conventional methods. EHC has great economic potential, depending on H₂ costs and production conditions. Environmental benefits include the reduction of CO₂ emissions through avoided H₂ production from natural gas, H₂ transport, and CO₂-equivalent emissions of the otherwise unused vented H₂.</p> <p>A prototype EHC-Recycling system for H₂ volume flows up to 50 standard liters per minute was designed, built, and tested in an industrial-like environment within the project. The functionality of the recycling system, the effects on production facilities, and the purity of the recycled H₂ were examined. Components were produced and characterized using recycled H₂ to rule out any potential impacts on the deposition processes. In addition to the practical experiments, an economic analysis was conducted, and possible applications in other areas (sector coupling) were evaluated.</p>	
19. keywords H ₂ recycling, Electrochemical Hydrogen Compression EHC, exhaust gas utilization, SiC coating, epitaxy processes	
20. publisher	21. price