

gwf Gas + Energie



DIE ZUKUNFT DER NETZKONTROLLE

Mit dem fahrzeuggestützten Messsystem
LDEM 2000 von Schütz!

Das Messsystem LDEM 2000 mit Windmessung von Schütz ermöglicht eine effiziente und praxisgerechte Umsetzung der EU-Methanverordnung. Zudem kann damit die Rohrnetzkontrolle gemäß DVGW G 464-4-4 durchgeführt werden.



Software Scout zur Datenerfassung und Berichterstellung



Entwickelt in Zusammenarbeit mit

 **Fraunhofer**
IPM

Schütz GmbH Messtechnik · www.schuetz-messtechnik.de

FOKUS

Energiesysteme
& Mobilität

INTERVIEW

Mit Gunar Schmidt
Geschäftsführer ONTRAS

H₂ NEWS Forum

Plattform für Start-ups und Forschungsvorhaben aus der Wasserstoffwirtschaft

MEMS-Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) für die H₂-Technologie

Friedemann Völklein, Illya Kaufman, Wladimir Barskyi, Tom Burkard und Patrick Römer

Regel- und Messtechnik, Sensoren, Wasserstoff, Gasgemisch, Gasbeschaffenheit, MEMS, Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Ausgehend von der prognostizierten Entwicklung der H₂-Technologie ist weltweit ein sehr hoher Bedarf an Sensoren zu erwarten, die zur Detektion von H₂-Konzentrationen in einem weiten Konzentrationsbereich (von ppm bis Prozent) und unter komplizierten Einsatzbedingungen (z. B. in chemisch-aggressiven Gasgemischen oder bei hohem Feuchteanteil) genutzt werden können. Sensordesign, Fertigungstechnologien und Kalibrierstrategien sind deshalb von Anfang an unter dem Aspekt eines Massenproduktes für einen Massenmarkt zu entwickeln. Die Halbleitertechnologie und die Entwicklung der Mikrosystemtechnik bieten für die kostengünstige und reproduzierbare Fertigung von H₂-Sensoren als MEMS (MicroElectroMechanicalSystems) in großen Stückzahlen die notwendige technologische Basis.

1. Messprinzip

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit war die erste prozesstechnisch eingesetzte Methode zur online-Bestimmung von Gaskonzentrationen in (binären) Gasgemischen. Sie wurde in der chemischen Großindustrie in den 20-iger Jahren des letzten Jahrhunderts zur Steigerung der Produktionseffizienz eingeführt. Das Messprinzip von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) beruht auf der sehr unterschiedlichen Wärmetransportfähigkeit von Gasen, gekennzeichnet durch deren Wärmeleitfähigkeit, die wiederum von molekularen gaskinetischen Eigenschaften bestimmt wird.

2. Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Mit bekannten molekularen Parametern eines Gases kann dessen Wärmeleitfähigkeit λ gemäß Gl. (1) berechnet werden:

$$\lambda = \frac{p l c}{T} \left(\frac{9\kappa - 5}{4} \right) \frac{f}{4} = \frac{2}{d^2} \left(\frac{k}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{9\kappa - 5}{4} \right) \frac{f}{4} \quad (1)$$

mit T als absoluter Temperatur, p als Gasdruck, c als thermischer Geschwindigkeit und l als mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle. Der Adiabatenexponent κ ist durch die Bewegungsfreiheitsgrade f der Moleküle gemäß $\kappa = \frac{f+2}{f}$ bestimmt.

Die mittlere thermische Geschwindigkeit c ergibt sich aus Gastemperatur und Masse m der Moleküle

$$c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2)$$

mit k als Boltzmann-Konstante. Da das Produkt aus mittlerer freier Weglänge und Druck (pl) für jede Gasart charakteristisch ist und nur von der Temperatur und dem für Molekülzusammenstöße maßgeblichen Stoßquerschnitt πd^2 abhängt, kann die Wärmeleitfähigkeit nach Gl. (1) ausschließlich auf die molekularen Eigenschaften (m , f , πd^2) des Gases zurückgeführt werden. Näherungsweise repräsentiert d den „Moleküldurchmesser“. Aus Gl. (1) folgt, dass „kleine“ Moleküle mit hoher thermischer Geschwindigkeit (kleiner Masse) die höchsten, dagegen einatomige Edelgase ($f=3$) mit großer Masse (z. B. Xe) die geringsten Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. In **Tabelle 1** sind molekulare Eigenschaften und Wärmeleitfähigkeiten einiger Gase zusammengestellt.

3. Messeffekt

WLD nutzen den Effekt, dass sich in (z. B. binären) Gasgemischen die Wärmeleitfähigkeit durch Konzentrationsänderungen der Komponenten ändert. Dieser Effekt ist dann besonders gut zu detektieren, wenn die Konzentration eines Gases hoher Wärmeleitfähigkeit (H₂, He) in einem binären Gasgemisch mit einem Gas geringer Wärmeleitfähigkeit (z. B. N₂, Luft) detektiert werden soll.

Der prinzipielle Aufbau eines WLD ist in **Bild 1** dargestellt. Eine geheizte Struktur der Temperatur T (z. B. ein Widerstand $R(T)$), hat über das Gasgemisch thermischen Kontakt mit der Umgebung der Temperatur T_u . Die „Umgebung“ ist dabei z. B. das Sensorgehäuse oder ein Strömungskanal, dem das Gasgemisch zugeführt wird. Die Temperaturdifferenz zwi-

Tabelle 1: Molekulare Daten und Wärmeleitfähigkeit (bei $T = 300\text{ K}$) von Gasen

Gasart	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	He	N ₂	O ₂	Xe
Wärmeleitfähigkeit $\lambda \left(10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{mK}}\right)$	17,7	34,4	16,8	187	156	26,0	26,5	5,5
Freiheitsgrade f	3	15	9	5	3	5	5	3
Molekulargewicht $M \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	40	16	44	2	4	28	32	131
Molekülmasse $m = \frac{M}{N_A}$								
Stoßquerschnitt $\pi d^2 (10^{-18} \text{ m}^2)$	0,36	0,46	0,52	0,27	0,21	0,43	0,40	0,49

N_A : Avogadro-Zahl $\left(\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{\text{mol}}\right)$

schen der geheizten Struktur und der Umgebung ($T - T_u$) ergibt sich aus der Heizleistung P und dem thermischen Leitwert G , mit dem die geheizte Struktur an die Umgebung angekoppelt ist.

$$(T - T_u) = \left(\frac{1}{G}\right) \cdot P = (G_g + G_k)^{-1} \cdot P = \left(\frac{\lambda A}{D} + G_k\right)^{-1} \cdot P \quad (3)$$

Der thermische Leitwert G wird einerseits durch das Gasgemisch (Leitwert G_g), aber auch durch elektrische/thermische Anschlüsse der Struktur an die Umgebung (G_k) determiniert, die hinsichtlich des Wärmetransportes parallelgeschaltet sind, d. h.

$$G = G_g + G_k \quad (4)$$

Auch Wärmestrahlung stellt einen Wärmetransport-Anteil dar, der aber bei Gasen unter Normaldruck und bei den gewählten Temperaturen T , T_u vernachlässigt werden kann. Der Leitwert des Gases G_g ist durch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches, durch den Abstand D der geheizten Struk-

tur zur Umgebung und die „effektive Austauschfläche“ A , über die der Gas-Wärmetransport zwischen Struktur und Umgebung erfolgt, bestimmt.

Jede Änderung der Wärmeleitfähigkeit in einem Gasgemisch führt bei konstanter Heizleistung P zu einer Temperaturänderung, die in ein Sensorsignal gewandelt werden kann. In der Regel ist die geheizte Struktur als elektrischer Widerstand $R(T)$ ausgelegt, dessen Widerstandsänderung z. B. in einer Brückenschaltung zu einem Spannungssignal führt. Dabei kann $R(T)$ gleichzeitig die Funktion des Heiz- und Sensorelements erfüllen.

In den meisten Ausführungsformen von WLD wird allerdings nicht die Heizleistung konstant gehalten, sondern die Temperatur des Heiz- und Sensorelementes (constant temperature mode, CT). Dazu wird die Messkammer (Temperatur T_u) sehr präzise thermisch stabilisiert und eine Übertemperatur $T - T_u$ von einigen 10 K gewählt. Da die Wärmeleitfähigkeit der Gase nach Gl. (1) in unterschiedlichem Maße von der Temperatur abhängt, würden Temperaturänderungen in der Messkammer zu einem Fehlsignal führen, das nicht mit Konzentra-

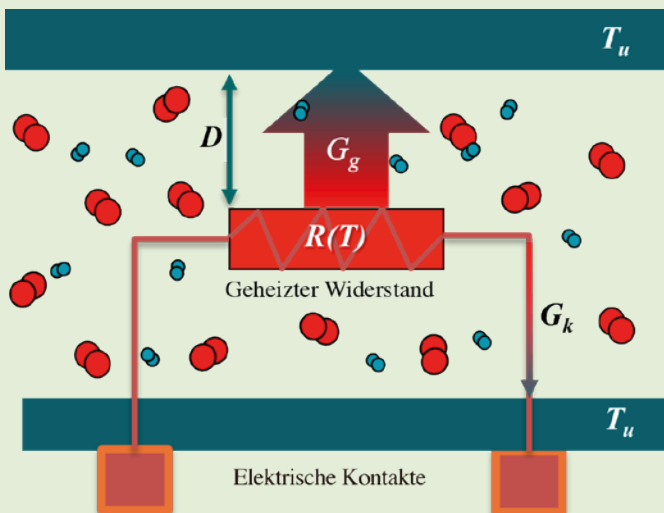
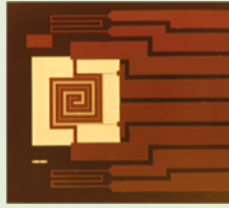


Bild 1: Messprinzip eines WLD; die Temperatur der geheizten Struktur $R(T)$ wird primär von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gasgemisches beeinflusst

Bild 2: WLD-Chip mit Messwiderstand $R(T)$ und zusätzlichem Heizwiderstand R_H im Zentrum der Membran sowie zwei Kompensationswiderständen R_k auf dem Si-Rahmen (Chipgröße $3 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}^3$).



Einerseits zum Schutz der Membran vor Beschädigung und Wärmestrahlung, andererseits zur Schaffung eines Gasraumes für das Gasgemisch wird auf den WLD-Chip eine ebenfalls aus Silizium (durch anisotrope Ätztechnik) gefertigte Kappe aufgesetzt, die einseitig geöffnet ist (Gaseintritt), aber die elektrischen Bondkontakte des Chips vor dem Kontakt mit dem Gasgemisch schützt. Diese Kappe befindet sich ebenfalls auf Umgebungstemperatur T_u . Der Abstand D der Membran zur Platine bzw. zur Kappe ist so gestaltet, dass bei Gasen im Normaldruck-Bereich keine Signaländerungen infolge von Druckschwankungen auftreten ($D \gg l$).

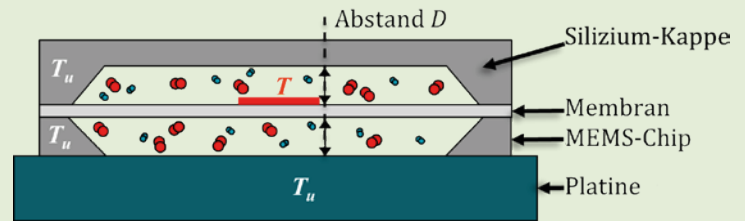


Bild 3: Aufbau des Chipstapels aus WLD-Chip und Silizium-Kappe auf einer Platine

tionsänderungen korreliert. Die Messgröße bei diesem CT-Modus ist die Heizleistung, die für konstante Temperatur T umgesetzt werden muss.

Aus Gl. (3) lassen sich Design-Regeln für optimale Sensor-Parameter ableiten:

- Der „parasitäre“ Leitwert G_k sollte möglichst klein bleiben;
- Der Abstand D muss groß gegenüber der mittleren freien Weglänge l der Gaskomponenten sein, damit das Sensorsignal nicht von Druckänderungen des Gases beeinflusst wird.
- Die „Austauschfläche“ A ist sowohl hinsichtlich des Leistungsbedarfs für $T = \text{const.}$ als auch der Sensorempfindlichkeit zu optimieren.
- Im Interesse möglichst kurzer Ansprechzeiten bei raschen Konzentrationsänderungen sollten die thermischen Massen - und damit die thermischen Zeitkonstanten - der Sensorstruktur möglichst klein sein (im ms-Bereich).

4. MEMS-WLD

WLD werden in Anbetracht des eingangs genannten Massenbedarfs bei ARCHIGAS GmbH konsequent als MEMS-Sensoren in einer Batch-Process-Fertigung realisiert. Durch diese Fertigung auf 4-Zoll-Silizium-Wafern entstehen pro Wafer große Stückzahlen identischer WLD-Chips, so dass aufwändige Kalibrierverfahren für den Einzelsensor entfallen. Bereits in den 80er Jahren wurde bei Hartmann&Braun ein MEMS-WLD entwickelt, der in der Messgüte den klassischen – sehr aufwendig gebauten – WLD gleichwertig war. Durch die ARCHIGAS-WLD wurde sowohl hinsichtlich der Sensorparameter als auch neuer Applikationsfelder (Einsatz unter Feuchtebedingungen) ein neues Level erreicht.

4.1 Aufbau von MEMS-WLD

WLD-Chips entstehen auf Silizium-Wafern, die beidseitig mit 300 nm dünnen Isolationsschichten versehen sind. Auf einer Waferseite werden dünne Metallschichten mit hohem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes durch Beschichtungsprozesse abgeschieden und anschließend durch photolithographische und nasschemische Ätzprozesse strukturiert. Dadurch entstehen der Messwiderstand $R(T)$ und außerdem Kompensationswiderstände R_k zur Kompensation von Umgebungstemperaturschwankungen. Unter dem Messwiderstand wird das Silizium des Wafers durch anisotrope Ätztechnik (in einem KOH-Bad) entfernt, so dass nur die 300 nm dünne Isolationsschicht als Membran verbleibt. Durch diese Membranstruktur wird der Messwiderstand im Zentrum der Membran thermisch weitgehend entkoppelt vom Silizium-Chiprahmen, der in einem Sensorgehäuse oder auf einer Platine fixiert wird und sich damit auf Umgebungstemperatur T_u befindet. Die Membranstruktur führt dazu, dass kleine G_k -Werte erreicht werden können. Die strukturierten Sensorfunktionsschichten werden durch Passivierungsschichten abgedeckt, die sie vor chemisch-aggressiven Gasen und H_2 -Diffusion schützen.

Bild 2 zeigt als Beispiel einen WLD-Chip, bei dem auf der Membranfläche (hell) gleichzeitig ein Messwiderstand $R(T)$ und zusätzlich ein Heizwiderstand R_H angeordnet sind, während sich beidseits der Membran (auf dem massiven Si-Rahmen) zwei Kompensationswiderstände R_k befinden.

Bild 3 zeigt den Aufbau des Chipstapels aus WLD-Chip und Si-Kappe auf einer Platine (im Schnitt).

In **Bild 4** ist ein WLD-Chip ($2,2 \times 2,2 \times 0,5 \text{ mm}^3$) mit Kappe auf Platine aufgeklebt und durch Au-Bonddrähte mit dieser verbunden. Das Gasgemisch gelangt nur in den kleinen durch

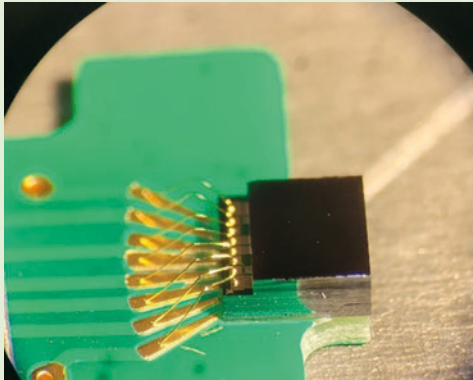


Bild 4: Auf Platine aufgeklebter WLD-Chip mit Kappe, der durch Au-Drahtbonden kontaktiert ist (links); trapezförmige Gaseintrittsöffnung der Kappe (rechts)

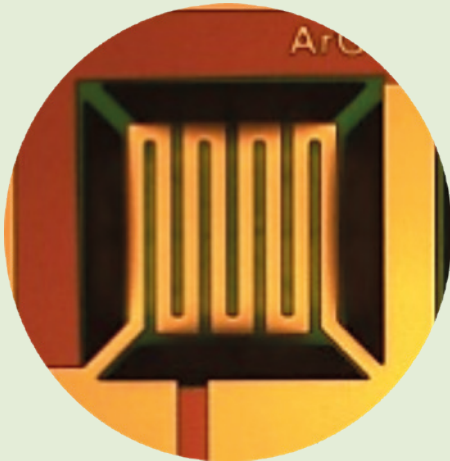
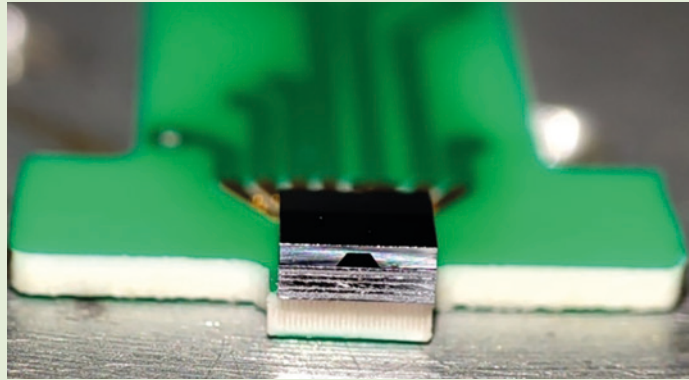


Bild 5: MEMS-WLD mit strukturierter Membran (an vier Stegen der 300 nm dicken Isolationsschicht „aufgehängt“) und mäanderförmigem Mess- und Heizwiderstand $R(T)$

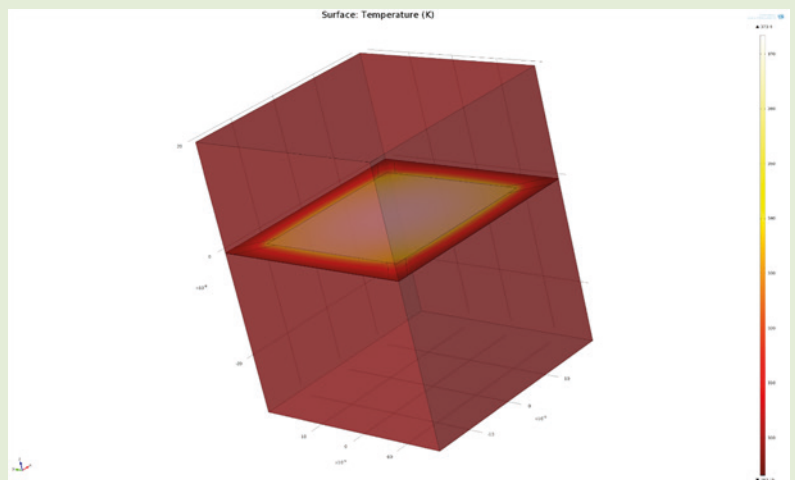


Bild 6: Temperaturverteilung (farbcodiert) einer an Stegen aufgehängten Membran in einem N_2/H_2 Gasgemisch (4% H_2 , Umgebungstemperatur $T_u = 293$ K, Heizleistung 7,3 mW). Die Gasschichtdicke unterhalb bzw. oberhalb der Membran beträgt 300 μm bzw. 200 μm

Chip und Kappe gebildeten Gasraum (ca. 0,15 mm³), die Bondkontakte werden vergossen.

Bei der in **Bild 2** gezeigten Membranform muss durch den Aufbau des Chipstapels auch ein Gaszutritt zur Membranunterseite ermöglicht werden. Am Institut für Mikrotechnologien (IMtech) der Hochschule RheinMain (Kooperationspartner von ARCHIGAS GmbH) wurden Strukturierungstechnologien für dünne Membranen durch Plasmaätztechnik entwickelt. Diese ermöglichen nach der nasschemischen anisotropen KOH-Ätzung weitere Schritte zur Membranformung.

Bei den traditionellen MEMS-WLD sind unstrukturierte (geschlossene) Membranen üblich, deren thermischer Leitwert G_k relativ groß und damit die WLD-Sensitivität bei Änderungen der Gas-Wärmeleitfähigkeit keineswegs optimal ist (siehe Gl. (3)). Durch Membran-Strukturierung wird bei ARCHIGAS-WLD eine an vier schmalen Stegen (mit nur 300 nm Steg-

dicke) aufgehängte Membranfläche erzeugt, auf der sich der Messwiderstand $R(T)$ befindet. **Bild 5** zeigt eine solche Sensorstruktur, wobei in diesem Fall der mäanderförmige Widerstand gleichzeitig die Funktion als Mess- und Heizwiderstand erfüllt. Durch diese geöffnete Membranstruktur kann eine Verbesserung der Messempfindlichkeit erreicht werden und der Zutritt des Gasgemisches zu beiden Seiten der Membran ist ohne zusätzliche Maßnahmen beim Aufbau des Chipstapels gegeben.

4.2 Temperaturverteilung und Zeitverhalten

Ein weiterer Vorteil dieser Membranstrukturierung ergibt sich für das homogene Temperaturprofil des Messwiderstandes. Für die Messgenauigkeit des Sensors ist es günstig, wenn auf der geheizten Membranfläche möglichst geringe Temperaturunterschiede im Bereich des Messwiderstandes bestehen. Das Temperaturprofil im Membranbereich wurde anhand von

Bild 7: Temperaturverteilung eines MEMS-WLD bei strukturierter, an Stegen aufgehängter Membran entlang einer Linie, die parallel zur Membrankante durch das Membranzentrum verläuft (Simulationsparameter siehe Bild 6)

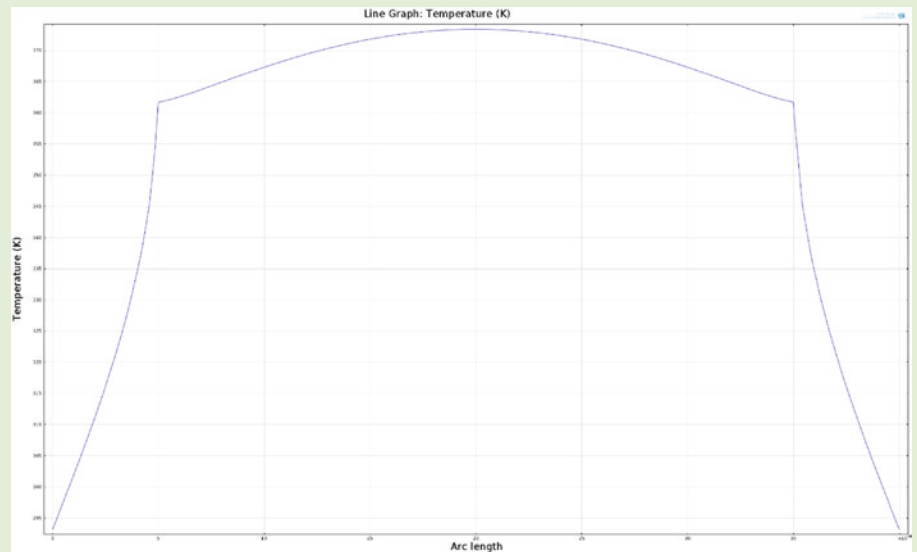


Bild 8: Messsignal eines WLD bei raschem Gaswechsel zwischen Luft und H_2 /Luft-Gemisch



Bild 9: ARCHIGAS MEMS-WLD in gasdichtem Gehäuse mit integrierter/kalibrierter Signalverarbeitung und Einschraubanschluss an Gaszuführungen



Simulationen mit Finite Elemente Methoden (FEM) mit COMSOL Multiphysics untersucht. Für einen MEMS-WLD mit strukturierter, an Stegen hängender Membran zeigt Bild 6 die Temperaturverteilung (farbcodiert) als Ergebnis einer solchen FEM-Simulation für ein N_2/H_2 -Gasgemisch (4 % H_2 , Umgebungstemperatur $T_u = 293\text{ K}$, Heizleistung 7,3 mW). In Bild 7 ist das Temperaturprofil für diese Membran entlang einer Linie

dargestellt, die parallel zur Membrankante durch das Membranzentrum verläuft. Die mittlere Temperatur im Membranbereich beträgt 368 K, bezogen auf die Umgebungstemperatur $T_u = 293\text{ K}$ entspricht das einer mittleren Temperaturdifferenz $T - T_u = 75\text{ K}$. Im Zentrum der Membran beträgt die Temperatur ca. 373 K und es liegt eine Mitte/Rand-Temperaturdifferenz innerhalb der Membran von etwa 11 K vor.

Gegenüber geschlossenen Membranen ohne Strukturierung (Stegaufhängung) ist diese Mitte/Rand-Temperaturdifferenz deutlich reduziert.

4.3 Zeitverhalten von MEMS-WLD

Die thermische Zeitkonstante $\tau = C_T/G$ des WLD-Chips wird durch dessen Leitwert G und Wärmekapazität C_T bestimmt. Aufgrund der geringen thermischen Massen von Membran und Sensorfunktionsschichten können sehr kleine C_T -Werte und damit Zeitkonstanten $\tau < 30$ ms erreicht werden, so dass

der WLD ohne Zeitverzögerung auf Gaswechsel reagiert. **Bild 8** zeigt das Messsignal eines WLD bei raschem Gaswechsel (im ms-Bereich) zwischen Luft und einem H_2 /Luft-Gemisch.

ARCHIGAS MEMS-WLD sind in gasdichten, explosions-sicheren Gehäusen mit standardisierten elektrischen und Gas-Anschlüssen eingebaut und können mit der integrierten/kalibrierten Signalverarbeitung unmittelbar für die verschiedensten Aufgaben der H_2 -Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden (**Bild 9**).

Autoren



Prof. Dr. rer. nat. habil. **Friedemann Völklein**
ARCHIGAS GmbH |
und Hochschule RheinMain |
Institut für Mikrotechnologien |
Rüsselsheim |
Tel.: +49 (0)6142-8984531 |
friedemann.voelklein@hs-rm.de



M.Sc. **Illya Kaufman**
ARCHIGAS GmbH |
Rüsselsheim |
Tel.: +49 (0)69-247544980 |
illya.kaufman@archigas.com



M.Sc. **Wladimir Barskyi**
ARCHIGAS GmbH |
Rüsselsheim |
Tel.: +49 (0)69-247544980 |
vladimir.barskyi@archigas.com



M.Sc. **Patrick Römer**
ARCHIGAS GmbH |
Rüsselsheim |
Tel.: +49 (0)69-247544980 |
patrick.roemer@archigas.com



M.Eng. **Tom Burkard**
ARCHIGAS GmbH |
Rüsselsheim |
Tel.: +49 (0)69-247544980 |
tom.burkard@archigas.com

Ihr Kontakt zur Redaktion

Elisabeth Terplan

Telefon +49 176 50703205, Telefax +49 201 82002-40, E-Mail: e.terplan@vulkan-verlag.de