

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Entwicklung einer ultradünnen Si- bzw. Si₃N₄-basierten Mikro-PEM Brennstoffzelle mit nanostrukturierten protonenleitenden Kanälen

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik gGmbH

Nr. 2, Institut für Mikroelektronik Stuttgart (IMS Chips)

Das IGF-Vorhaben 17033 N der Forschungsvereinigung IUTA e. V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, den 28.10.2014

Ort, Datum

Benedikt Funke

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Zusammenfassung und abschließende Bewertung	4
2. Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse	5
3. Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen	6
3.1. Entwicklung einer dünnen Si-Brennstoffzelle im Wafer Flow Prozess	6
3.2. Entwicklung einer gesputterten Stromableiter-/Katalysatorschicht	18
3.3. Befüllung der anorganischen Membranen mit einem Protonenleiter	22
3.4. Aufbau eines Microcontroller gesteuerten Mikrobrennstoffzellenteststands	37
3.5. Charakterisierung der hergestellten Mikro Membran-Elektroden-Einheiten	39
3.6. Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung eines geklebten Packages für Mikrobrennstoffzellen	44
Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung	47
Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten	49
Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens	50
Förderhinweis	56
Unterschriften	56

1. Zusammenfassung und abschließende Bewertung

Ziel des Projekts war es, erstmalig Mikro-Brennstoffzellen Funktionsmuster auf Basis von ultradünnen Silizium- und Siliziumnitrid-Membranen zu entwickeln, die den Stand der Technik in Bezug auf Kompaktheit, Lageunabhängigkeit und Massenproduzierbarkeit deutlich übertreffen. Dazu wurden freitragende, mikrostrukturierte Silizium- bzw. Siliziumnitridmembranen mit einer Dicke von maximal 5 μm und durchgängigen Mikrokanälen mit einem Durchmesser von 1 μm entwickelt. Der Herstellungsprozess der Membranen wurde vollständig in MEMS-Technik realisiert und ist damit kompatibel zu gängigen Massenverfahren, die bereits eine breite Anwendung finden, beispielsweise in der Sensorik.

Die Membranen wurden durch spezielle Techniken des Schichtaufbaus und anschließende Ätzverfahren derart hergestellt, dass die bei der Herstellung entstehende intrinsische Spannung ausgeglichen wurde und exakt glatte Membranen produziert werden konnten.

Die Membranen wurden durch physikalisches Aufdampfen (Sputtern) mit einer Cr-/Pt-Schicht und Integration mit einem protonenleitenden Elektrolyt zu einer vollständigen Membran-Elektroden-Einheit erweitert. Die Cr-/Pt-Schicht dient dabei als Stromableiter und Katalysatorschicht, wobei die Pt-Schicht mit angepassten Sputterparametern aufgebracht wurde, um eine möglichst poröse und damit elektrochemisch besonders aktive Schicht zu erhalten. Die Integration des Protonenleiters, eine Dispersion aus protonenleitenden Nanopartikeln und einem benetzenden Lösemittel, erfolgte durch eine Kombination aus einem Tauchbeschichtungsverfahren und anschließendem Plasmaätzen der Oberflächenrestschicht.

Zur Vermessung der neuartigen Membran-Elektroden-Einheiten wurden sowohl ein Microcontroller-gesteuerter Teststand als auch ein Testpackage, welches ohne Fließkanäle und Gasdiffusionslagen auskommt, aufgebaut.

Der innovative Ansatz, Membran-Elektroden-Einheiten in MEMS-Technik herzustellen, die über eine integrierte Stromableiter-/Katalysatorschicht verfügen, konnte erfolgreich umgesetzt werden. Die erreichten Leistungsdichten betragen 4 mW/cm^2 .

Großes Potential zur Verbesserung der Leistungsdichte gibt es insbesondere bei der Maximierung der Dreiphasengrenze, also der Grenzfläche aus Katalysator, Stromableiter und Elektrolyt.

Insgesamt kann man festhalten, dass das Projektziel, eine funktionsfähige Membran-Elektroden-Einheit auf Basis einer dünnen Si-Membran zu realisieren, erreicht wurde und die entwickelte

Technologie über ein großes Potential verfügt. Dabei ist insbesondere das hohe wirtschaftliche Potential zu nennen, etwa bei der Energieversorgung portabler elektronischer Geräte oder von netzfernen Sensorsystemen.

2. Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

No.	Geplantes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis	Ziel erreicht?
1	Wafer-Flow-Prozessentwicklung und Herstellung von strukturierten Silizium-Membranen mit offenen Kanälen mit Durchmessern im Bereich von 1 µm bis 100 nm	Herstellung von 6,5µm dicken und mikrostrukturierten Doppel SOI Membranen mit 1µm breiten Lochkanälen gelungen	ja
2	Wafer-Flow-Prozessentwicklung und Herstellung von nanostrukturierten 200 nm dicken Siliziumnitrid-Membranen	Herstellung von 1.8µm dicken und strukturierten Si ₃ N ₄ Membranen mit 1µm breiten Lochkanälen gelungen	teilweise
3	Befüllung der nanostrukturierten Membranen mit einem Protonenleiter zur Komplettierung von in der PEMFC einsetzbaren Membran-Elektroden-Einheiten	Integration der Mikrokanäle mit protonenleitendem Elektrolyt mittels Dip Coating reproduzierbar gelungen; Entfernung der Oberflächenrestschicht durch Plasmaätzverfahren	ja
4	Konstruktion und Aufbau einer Einzelzelle zum Vermessen der Si- und Si ₃ N ₄ -basierten MEA`s. Die neue PEM-Zelltechnologie zeichnet sich u.a. durch Wegfall der Gasdiffusionsschichten (Kostensparnis) aus	Aufbau eines Testpackages ohne Gasdiffusionslage und Flow Field zur Vermessung der Einzelzellen im Teststand	ja
5	Entwicklung eines Verfahrens zum Kleben von zwei Mikro PEM-Einzelzellen zu einer zweizelligen Funktionseinheit, die dann als modularer Baustein zum Aufbau von Brennstoffzellenstapeln variabler Geometrie und Leistung zur Verfügung steht	Konzept eines geklebten Packages sowie Aufbau eines Dummy's; Aufgrund des hohen Entwicklungsaufwandes zur Verbesserung der Membran-Elektroden-Einheit kein Aufbau eines funktionsfähigen Demonstrators	nein
6	Experimentelle Daten zum Betriebsverhalten der Mikro PEM-Einzelzellen und der geklebten Funktionseinheit aus zwei Mikro PEM-Einzelzellen	Ausführliche Tests zur Abhängigkeit des Betriebsverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur und der Feuchte sowie zur Leistungsdichte in Abhängigkeit des Beschichtungsprozesses	ja
7	Erkenntnisse über mögliche Alterungserscheinungen durch Post-Mortem-Analyse von Mikro-PEM Zellen	Keine Durchführung von Langzeittests, daher keine Post-Mortem-Analyse möglich	nein

3. Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen

3.1. Entwicklung einer dünnen Si-Brennstoffzelle im Wafer Flow Prozess

Wichtiger Baustein bei der Herstellung der Mikrobrennstoffzellen ist das Strukturieren und Ätzen einer dünnen Membran durch teilweises Entfernen des Silizium-Trägerwafers.

Zwei verschiedene Herstellungsverfahren stehen hierbei zur Verfügung:

- (i) Membran-Flow-Prozess (MFP)
- (ii) Wafer-Flow-Prozess (WFP)

Beim Membran-Flow-Herstellungsverfahren wird als erster Schritt die dünne Membran hergestellt. Alle weiteren Strukturierungsschritte müssen auf diesem fragilen Träger ausgeführt werden. Dies erfordert Spezialmaschinen und Fertigungsequipment, um die Prozessierung dieser empfindlichen Substrate zu ermöglichen.

Im Gegensatz dazu wird bei einem Wafer-Flow-Herstellungsverfahren die Strukturierung und Strukturätzung der Membranschicht auf dem massiven Wafersubstrat durchgeführt. Die Membranätzung steht dabei ganz am Ende des Herstellungsprozesses. Dies ermöglicht bis zu diesem Schritt die Anwendung von Standard-Fertigungsprozessen und Equipment der Si-Wafer-technologie, was einen großen Kostenvorteil darstellt. Die Abb. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Silizium-Wafer-Flow- und Membran-Flow-Prozesses mit den beiden Hauptätzschritten, der Si-Strukturätzung und der Si-Membranätzung.

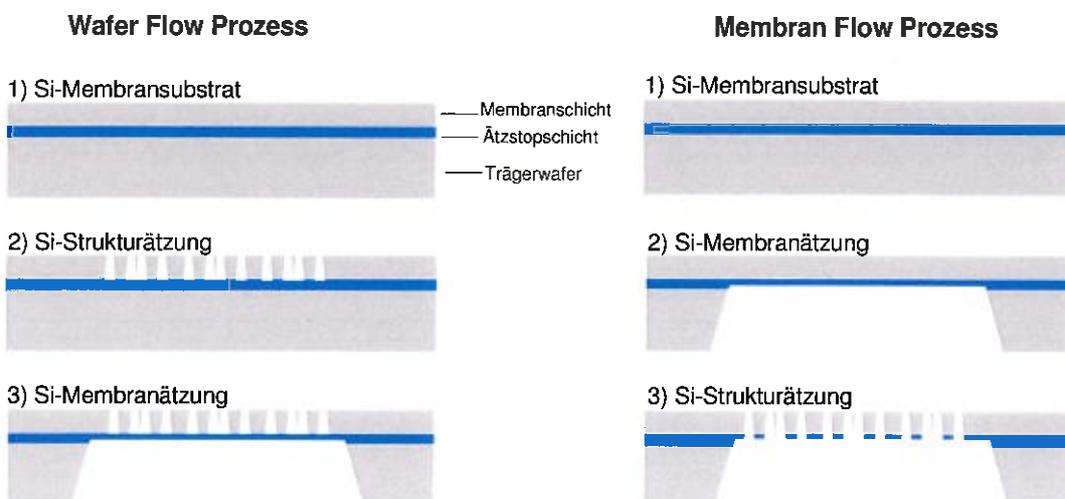


Abb. 1: Wafer Flow und Membran Flow Fertigungsprozess

Eine zentrale Bedeutung bei der Si-Membran- und Strukturätzung hat die Ätzstoppschicht. Diese ist notwendig, um sehr genau Membranen mit einer definierten Dicke herzustellen und mögliche Ätzprozess-Inhomogenitäten zu kompensieren. Hierbei spielen vergrabene SiO_2 -Schichten in SOI (Silicon on Insulator) Wafern eine wichtige Rolle bei der Fertigung von mikromechanischen Komponenten und Membranen

Auf Basis von neuartigen SOI Wafer Ausgangssubstraten mit zwei vergrabenen Oxidschichten wurde ein Wafer Flow Gesamtprozess für die Herstellung von strukturierten und metallisierten Si Brennstoffzellenmembranen entwickelt und realisiert. Die Abb. 2 zeigt einen finalen Querschnitt einer solchen Membran mit Schichtdickenspezifikationen und Cr/Pt Metallisierung auf der Vorder- und Rückseite.

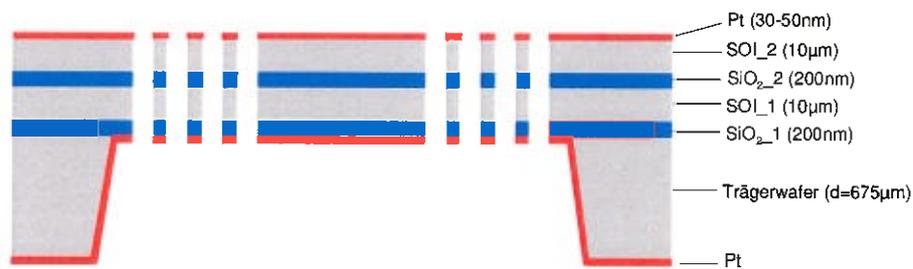


Abb. 2: Strukturierte Brennstoffzellenmembran auf Basis eines Doppel SOI Wafersubstrates

Hierbei steht der Pt Metallisierungsschritt ganz am Ende des Fertigungsprozesses, da das direkte lithografische Strukturieren und Ätzen von Pt sehr schwierig durchzuführen ist.

Aufgrund der hohen Strukturaspectverhältnisse (Lochbreite : Lochtiefe von 1 : 20) und vor allem der vergrabenen SiO_2_2 Oxidschicht ist aber sichergestellt, dass trotz einer Metallisierung der Si Lochseitenwände durch den Sputterprozess eine elektrische Isolation von Pt Anode auf der Membranvorderseite und Kathode auf der Membranrückseite gegeben ist. In diesem Zustand wurden vereinzelte Brennstoffzellenmembranen an den Projektpartner ZBT für das Einbringen eines Protonenleiters und zur Charakterisierung übergeben.

Die entsprechenden Doppel SOI (Silicon on Insulator) Ausgangssubstrate wurden am IMS Chips hergestellt. Dabei wurden 150 mm, p-Typ, [100] orientierte Si Wafer zunächst thermisch oxidiert (Abb. 2, SiO_2_1), anschließend wurde eine dünne Poly Si Schicht über einen CVD (Chemical Vapour Deposition) Prozess aufgewachsen und danach über einen Epitaxie Prozess auf eine SOI Enddicke von 10 μm verstärkt (Abb. 2, SOI_1) und mechanisch/chemisch poliert. Diese Prozessabfolge wurde nochmals komplett wiederholt, so dass am Ende ein 150 mm Wafer mit 2 vergrabenen SiO_2 -Schichten und 2 Si-Schichten als Ausgangssubstrat zur Verfügung stand.

Ein solches Substrat ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Dicke der ersten Silizium-Schicht nach dem CMP (Chemisch Mechanisches Polieren)-Prozess beträgt 6,1 μm , die der zweiten SOI Schicht vor

CMP Prozess etwa $9,5\mu\text{m}$. Die beiden vergrabenen SiO_2 -Schichten und die polykristalline Schichtstruktur der beiden SOI Schichten ist deutlich sichtbar.

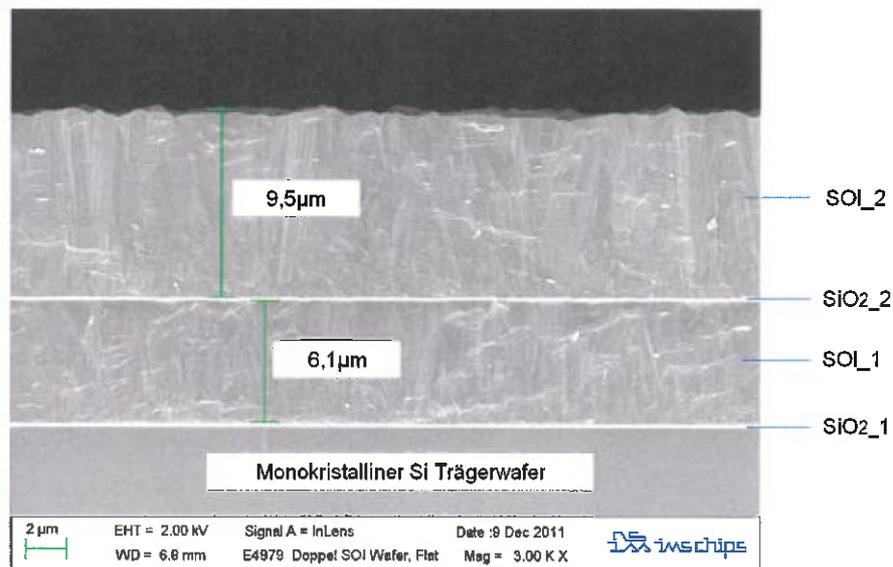


Abb. 3: SEM Querbruch Doppel SOI Wafersubstrat

Durch den CMP Prozess konnte die maximale Si Oberflächenrauheit (Peak to Valley) der ersten SOI-Schicht von ca. 600 nm auf ca. 30 nm gesenkt werden (vgl. Abbildungen 4 und 5). Die Beeinflussung der Rauigkeit stellt eine wichtige Größe in Bezug auf die aktive Fläche des aufgetragenen Katalysators dar, denn durch eine genaue Kontrolle der Rauigkeit kann die spezifische Oberfläche dahingehend beeinflusst werden, dass sie eine optimale Ausnutzung des aufgetragenen Katalysators gewährleistet.

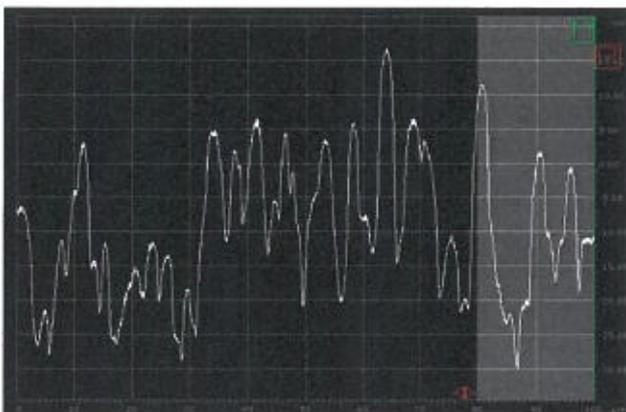


Abb. 4: Oberflächenrauigkeit nach dem Polierprozess (ca. 30 nm)

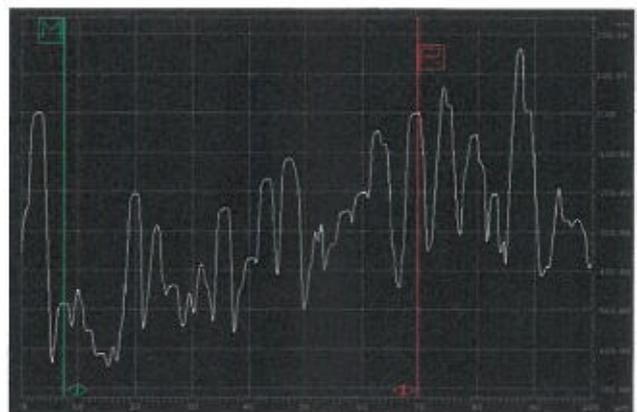


Abb. 5: Oberflächenrauigkeit vor dem Polierprozess (ca. 600 nm)

Für die anschließenden Strukturierungsprozesse der Mikrokanäle wurde eine 5:1 Steppermaske entworfen und gefertigt. Um das Verhältnis aus Anzahl der vorhandenen Mikrokanäle in Bezug auf die Membranfläche untersuchen zu können, wurden auf der Maske vier Einheiten mit

unterschiedlichen Kanalabständen untergebracht. Als kleinster Abstand wurden $1,5\mu\text{m}$, als größter Abstand $3\mu\text{m}$ gewählt bei einem festen Lochkanaldurchmesser von $1\mu\text{m}$. Die Abbildung 6 zeigt die Aufteilung der verschiedenen Membranen auf einem Wafer. Dabei entspricht ein grünes Quadrat einem Belichtungsschritt der Steppermaske. Es wurden verschiedene Seitenverhältnisse der rechteckigen Membranen gewählt, um den Einfluss der sich ergebenden variierenden Strompfade zu untersuchen. So weist die größte Membran eine quadratische Seitenlänge von 2 cm und somit eine Fläche von 4 cm^2 auf, die kleinste hat eine Fläche von $0,25\text{ cm}^2$. Damit ergibt sich für die größte Membran bei Verwendung des kleinsten Kanalabstands eine Anzahl von ca. 176 Mio. Ionen leitenden Mikrokanälen.

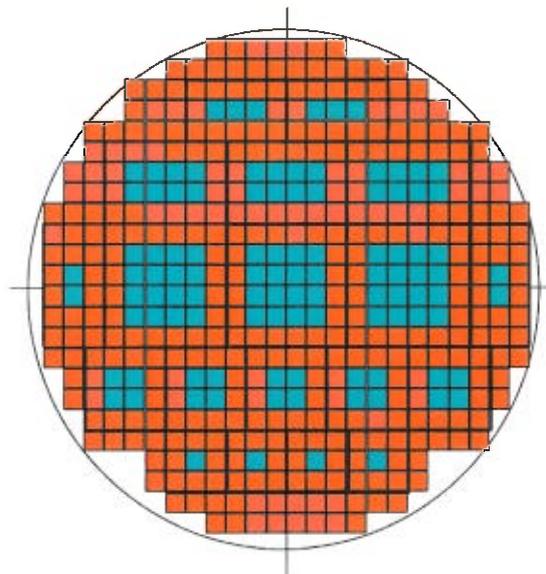


Abb. 6: Position der unterschiedlichen Membranen (grün) auf dem Wafer. Ein Rechteck bildet die Grundeinheit der Steppermaske

Die Abb. 7 zeigt eine Wafervorder- mit zugehöriger Waferrückseite nach dem jeweiligen Belichtungs- und Strukturierungsprozess. Die Waferrückseite wurde dabei mit einer 1:1 Belichtungsmaske realisiert, in die neben den verschiedenen Membranfenstern zusätzlich noch etwa $600\mu\text{m}$ breite Gräben realisiert wurden. Diese dienen als Sollbruchstellen zum Vereinzeln der jeweiligen Einzelmembranen nach dem Membranätzprozess und definieren die finalen Außenabmessungen. Maximale Außenabmessungen der hergestellten Membranen inklusive Rand betragen $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$.

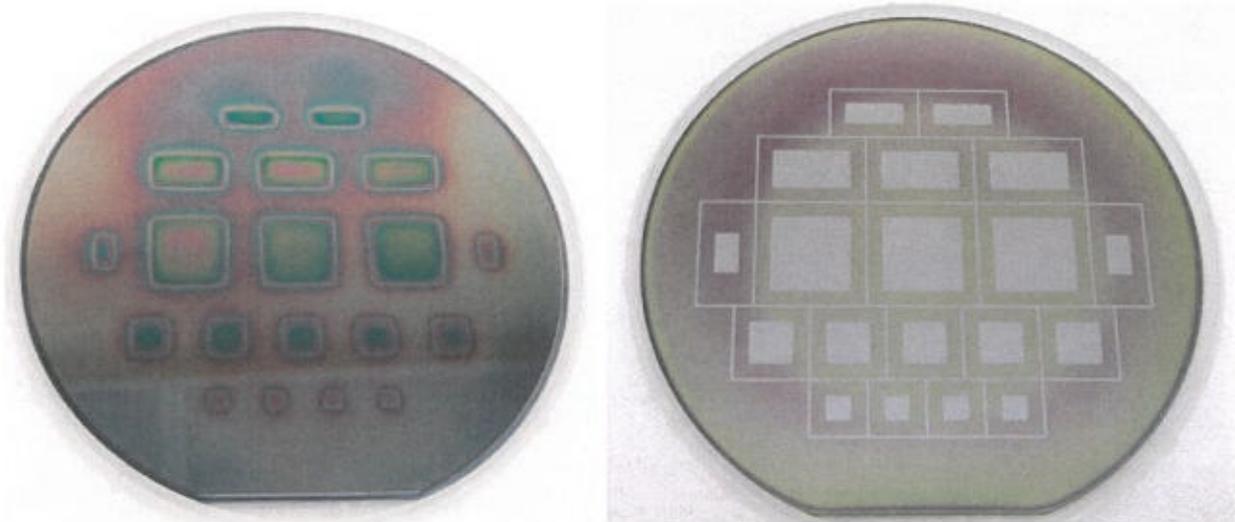


Abb. 7: Wafervorder- und Waferrückseite nach Strukturierungsprozessen

Die Si Ätzung der $1\mu\text{m}$ Mikrokanäle wurde mithilfe eines Trockenätzprozesses, dem sogenannten „Bosch Prozess“ durchgeführt. Dabei wurden in zeitlich alternierenden Ätz- und Passivierungsschritten anisotrope Ätzprofile mit hohem Aspektverhältnis in das Si geätzt. Als Ätzgas wurden SF_6 und als Passiviergas C_4F_8 verwendet.

In Abbildung 8 ist die Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahme einer solchen senkrecht geätzten $1\mu\text{m}$ Kanalstruktur zu sehen. Gut zu erkennen ist der lichtempfindliche Fotolack, der mittels Lithographie strukturiert wurde und so die Ätzmaske für den Si-Strukturierungsprozess bildet. Insgesamt sind die geätzten Kanäle trotz des hohen Aspektverhältnisses von 10:1 klar definiert.

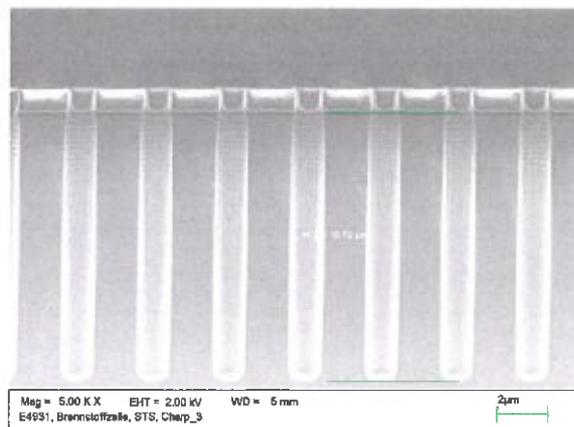


Abb. 8: $10,7\mu\text{m}$ tiefe Kanalätzung auf monokristallinem Si

In einem nächsten Entwicklungszyklus wurden die Strukturierungsergebnisse der $1\mu\text{m}$ breiten Lochstrukturen auf monokristallinen Standard 150mm Si Wafern erfolgreich auf die 150mm polykristallinen Doppel SOI Wafer übertragen werden (s. Abb. 9).

Dieser Si Ätzprozess stoppt mit einer ausreichenden Selektivität an der 100nm dünnen SiO_{2_2} Schicht und verursacht keine Anätzungen („Notching“) am SOI/SiO₂ Interface.

Anschliessend wurde das vergrabene Oxid (SiO_{2_2}) zwischen der SOI Schicht 2 und 1 nasschemisch in einer 17% HF-Lösung entfernt (s. Abb. 10) und der Lochkanal wieder über einen Trockenätzprozess bis zur ersten Oxidschicht (SiO_{2_1}) geätzt (s. Abb. 11).

Ergebnis ist ein etwa 15-20µm tiefer und 1µm breiter Lochkanal aus zwei polykristallinen SOI Schichten, die in der Mitte durch eine etwa 100nm dünne SiO₂ Schicht voneinander elektrisch isolierend, getrennt sind.

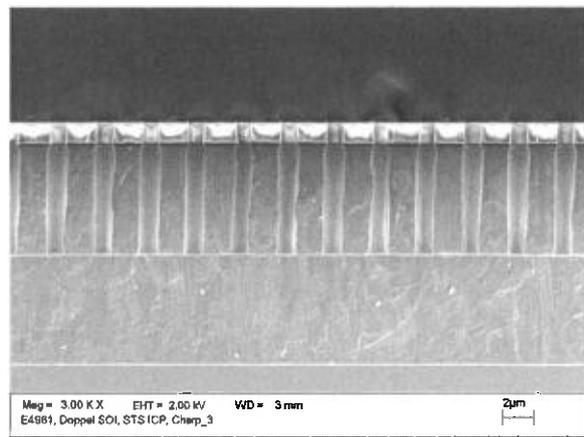


Abb. 9: Strukturierungsergebnisse auf und polykristallinen Doppel SOI Wafern

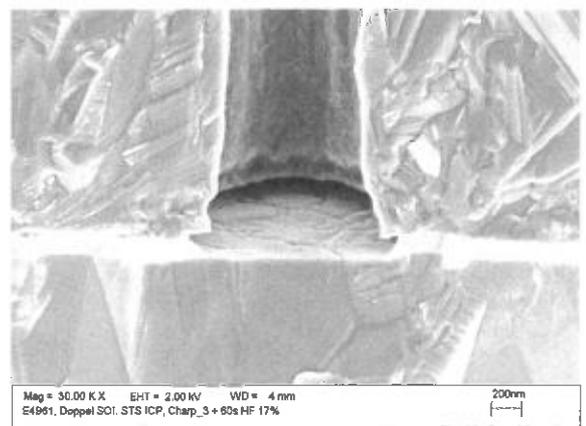
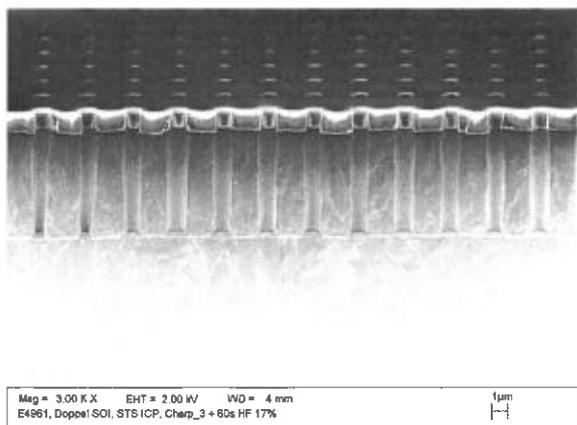


Abb. 10: Nasschemische Ätzung der vergrabenen SiO_{2_2} Schicht

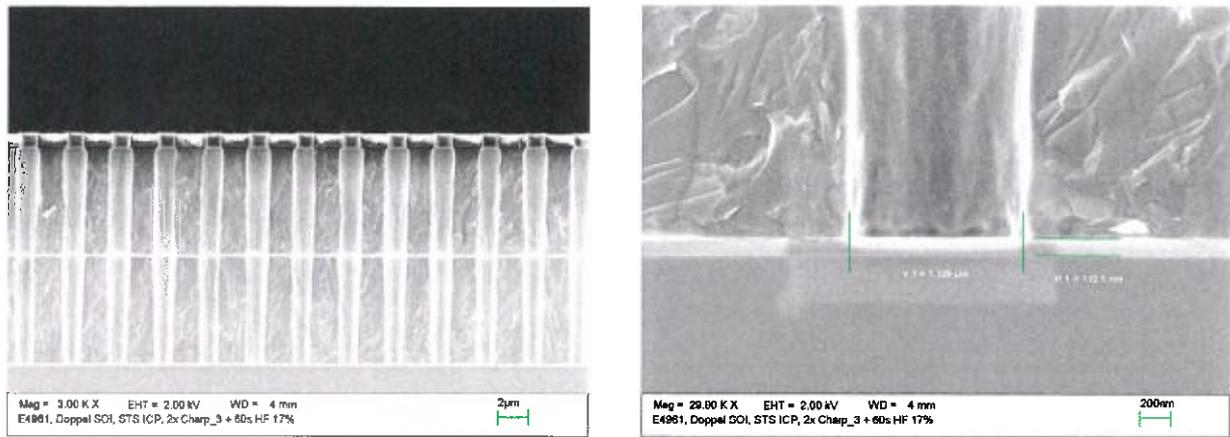


Abb. 11: Strukturierungsergebnis Doppel SOI/SOI_1

Im Anschluss an die Entwicklung der drei Einzelprozesse:

- Doppel SOI Ausgangssubstrat,
- Anisotropen Si Lochkanalätzprozesses
- Cr/ Pt Sputterprozesses (s.Kapitel 3.2.)

wurde mit der Gesamtintegration dieser Einzelprozesse zu einem kompletten Stencilmasken Fertigungsdurchlauf begonnen.

Die Abbildung 12 zeigt die ersten Doppel SOI Stencilmasken mit 16µm Membrandicke, beidseitig gesputterten 50nm dicken Pt Katalysator (50 nm Cr Haftvermittler-/Stromableiterschicht) und Membranflächen von 20mm x 10mm bzw. 10mm x 10mm.

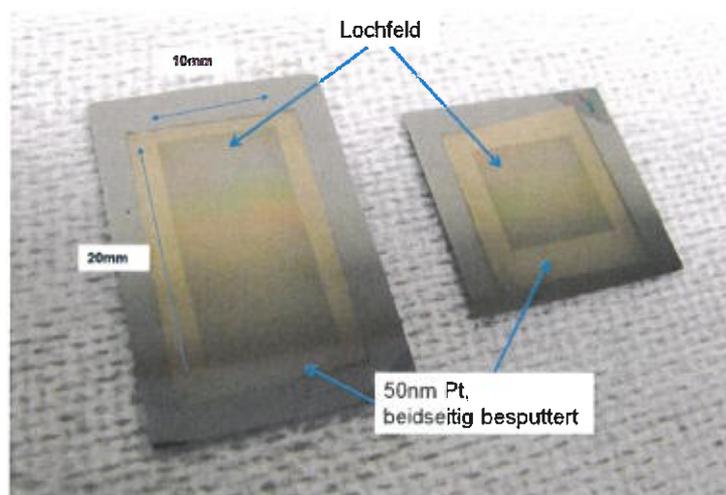


Abb. 12 Zwei Doppel SOI Stencilmasken mit 50nm Pt auf Vorder- und Rückseite

Die Abbildung 13 zeigt eine Doppel SOI Stencilmaske im SEM Querbruch. Die Durchgängigkeit der Lochkanäle und die elektrische Isolierung beider SOI Schichten durch das vergrabene SiO_2 ist deutlich erkennbar.

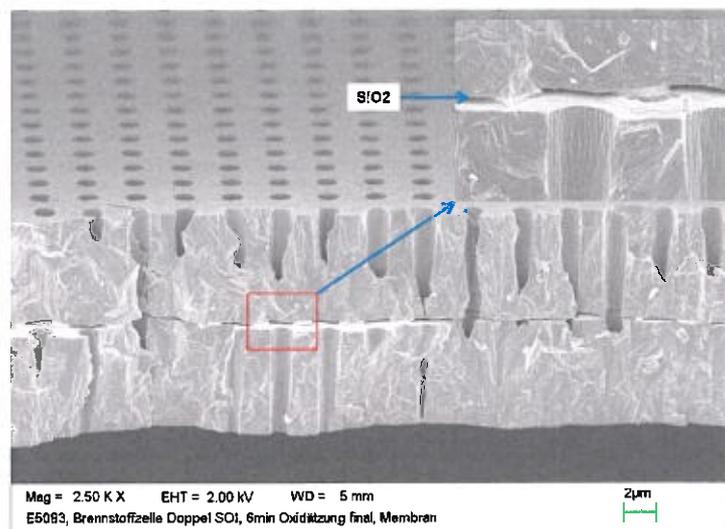


Abb. 13 SEM Querbruch Doppel SOI Stencilmaske mit $16\mu\text{m}$ Gesamtmembrandicke

Die Abb. 14 und 15 zeigen SEM Bilder in Aufsicht der geätzten $1\mu\text{m}$ Lochkanäle vor und nach dem Sputtern von 50nm Cr und 50nm Pt. Die polykristalline Struktur der Si Oberfläche in Abb. 14 ist deutlich sichtbar. Durch das Sputtern des Pt/Cr-Katalysators kommt es zu einer Reduzierung des finalen Lochdurchmessers um etwa 100nm .

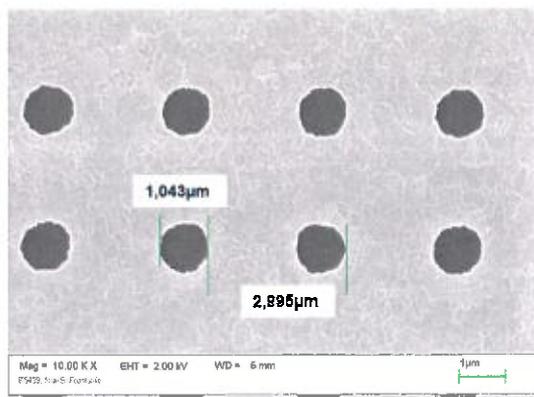


Abb. 14 Aufsicht $1\mu\text{m}$ Si Lochkanal

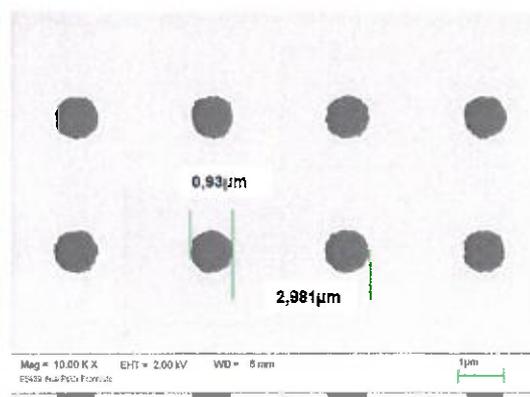


Abb. 15 Aufsicht $1\mu\text{m}$ Si Lochkanal mit Cr/Pt Katalysator

In einem nächsten Entwicklungszyklus wurde, sowohl die Periode der $1\mu\text{m}$ Lochkanalstrukturen von $3\mu\text{m}$ auf $2\mu\text{m}$, als auch die Gesamtdicke der Doppel SOI Schicht von $20\mu\text{m}$ auf $6,5\mu\text{m}$ reduziert. Zusätzlich wurde versucht über gezielte Abscheide Prozesse den Lochkanaldurchmesser deutlich zu reduzieren.

Zwei Gründe für die eine Reduktion der Gesamtdicke auf $6,5\mu\text{m}$ waren gegeben:

- Vereinfachung des Einbringens und Befüllens der Mikrokanäle mit dem protonenleitenden Elektrolyten
- Reduktion der Ohm'schen Widerstände der Brennstoffzellenmembran

Die Abb. 16 und 17 zeigen SEM Querbruchbilder von zwei verschiedenen Doppel SOI Wafersubstraten mit $14,5\mu\text{m}$ Schichtdicke und $6,5\mu\text{m}$ Schichtdicke nach der Kanalätzung.

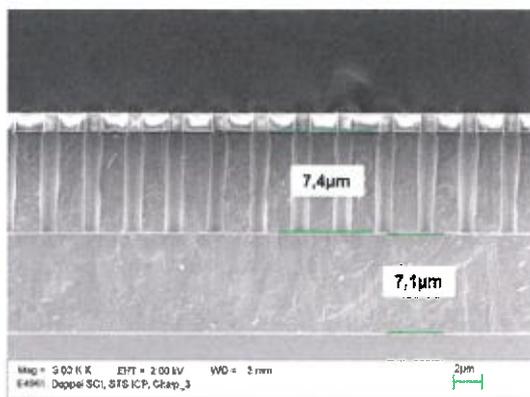


Abb. 16 SEM Querbruch $14,5\mu\text{m}$ Doppel SOI

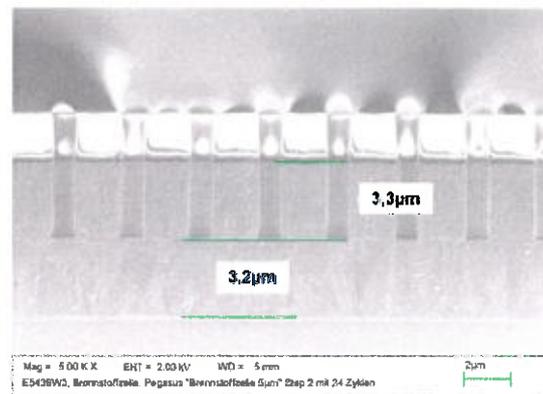


Abb. 17 SEM Querbruch $6,5\mu\text{m}$ Doppel SOI

Die Motivation zur Pitchreduktion der Lochkanäle bzw. der Reduktion des Kanaldurchmessers besteht in der Erhöhung der Anzahl der protonenleitenden Kanäle pro Quadratzentimeter Si-Membranfläche und damit der Porosität der Membran. Dadurch steht den elektrochemischen Reaktionen (Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion) eine größere aktive Fläche und somit eine erhöhte Dreiphasengrenzfläche zur Verfügung, wodurch eine Erhöhung der Stromdichte (mA/cm^2) erwartet werden kann.

Abbildung 18 zeigt die $1\mu\text{m}$ Mikrokanäle mit $2\mu\text{m}$ Periode auf der Vorder- und Rückseite der finalen Membran. Die Durchgängigkeit der geätzten Lochkanäle ist deutlich sichtbar.

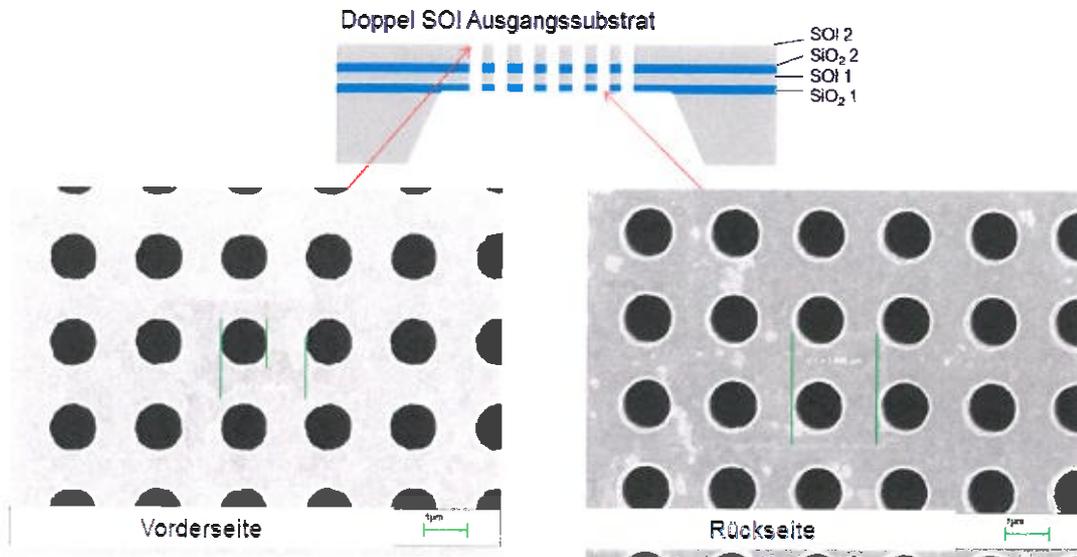


Abb. 18 Pitchreduktion der 1µm Lochkanäle auf 2µm

Um eine Verkleinerung der Lochkanaldurchmesser der Stencilmasken zu erreichen, wurden diese final in einem CVD Oxidationsofen bei 1000°C auf eine SiO₂-Zieldicke von etwa 500nm oxidiert. Die Abbildungen 19 und 20 zeigen SEM Querbruchaufnahmen der oxidierten Kanalstrukturen. Durch die Diffusion der Sauerstoffatome in das Si Kristallgitter kommt es zu einer Volumenzunahme im Kristallgitter und einer entsprechenden lateralen Verkleinerung der offenen Lochkanäle von 1,1µm auf etwa 660nm.

Die Ausbeute an intakten Masken ohne eine mechanische Zerstörung aufgrund von thermomechanischen Spannungen konnte bei diesem Oxidationsprozess durch angepasste Aufheiz-/Abkühlrampen auf 100% eingestellt werden.

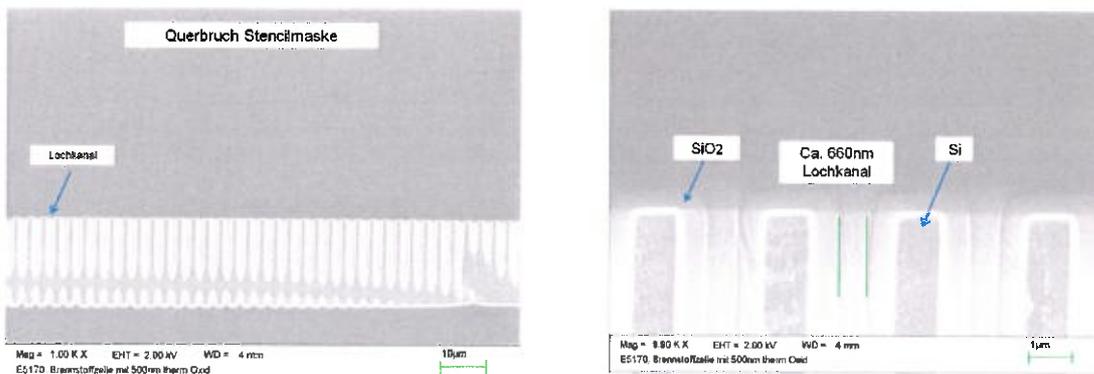


Abb. 19: Thermisch oxidierte Stencilmaske

Aufbauend auf den Erfahrungen mit Silizium-Membranen wurden im letzten Viertel des Forschungsprojektes die Fertigungsprozesse zur Herstellung von dünnen selbsttragenden Siliziumnitrid-Membranen entwickelt und erste Funktionsmuster auf Basis eines Wafer Flow Prozesses gefertigt. Siliziumnitrid (Si_3N_4) ist ein im Vergleich zu SOI kostengünstiges Membranmaterial und weist folgende Vorteile auf:

- Si_3N_4 ist elektrisch isolierend
- Guter Ätzstopp für nasschemische Membranätzung in KOH
- Der Schichtstress kann durch Ionen Implantation bzw. Variation der Abscheideparameter in weiten Bereichen (GPa) von Druck- auf Zugspannung variiert werden

Der Herstellungsprozess gliedert sich dabei in folgende Einzelprozesse (s. Abb. 20). Abscheidung einer PECVD Si_3N_4 Schicht auf das Waferausgangssubstrat, Lithografie und Ätzung der Lochstrukturen in die Si_3N_4 Membranschicht. Strukturierung und Ätzung der Si_3N_4 Maskierung auf der Waferrückseite und anschließende Entfernung des Si-Trägerwafers sowie mechanisches Vereinzeln.

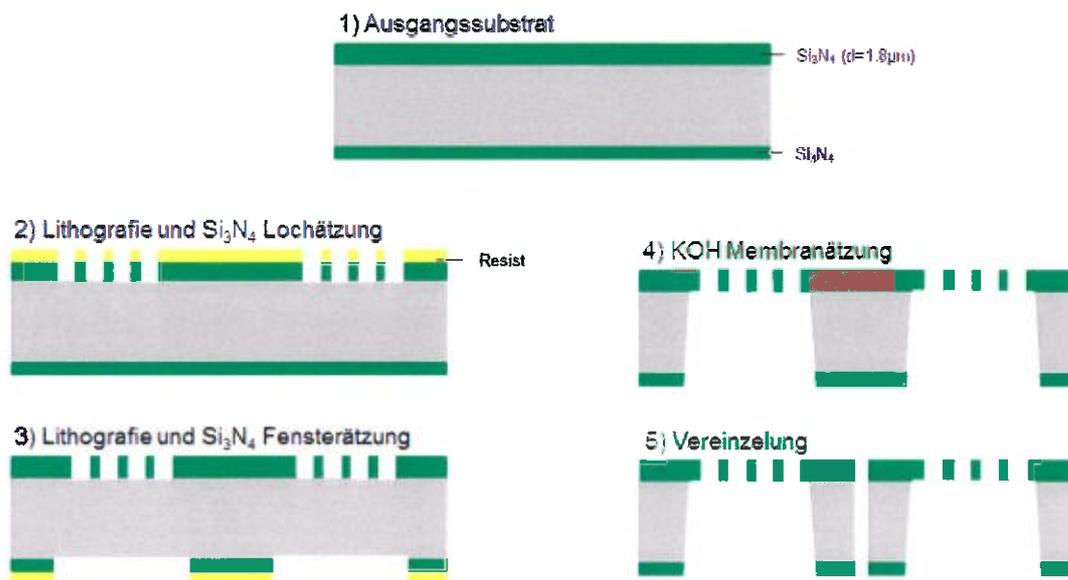


Abb. 20: Si_3N_4 Wafer Flow Process

Die Abbildung 21 zeigt die geätzten Lochkanalstrukturen in einer 1,8µm dicken Si_3N_4 Membranschicht. Als Ätzgas beim Si_3N_4 Trockenätzprozess wurde eine Kombination aus $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$ verwendet. Ein senkrechtes Ätzprofil konnte mit einer Resistmaske erzielt werden.

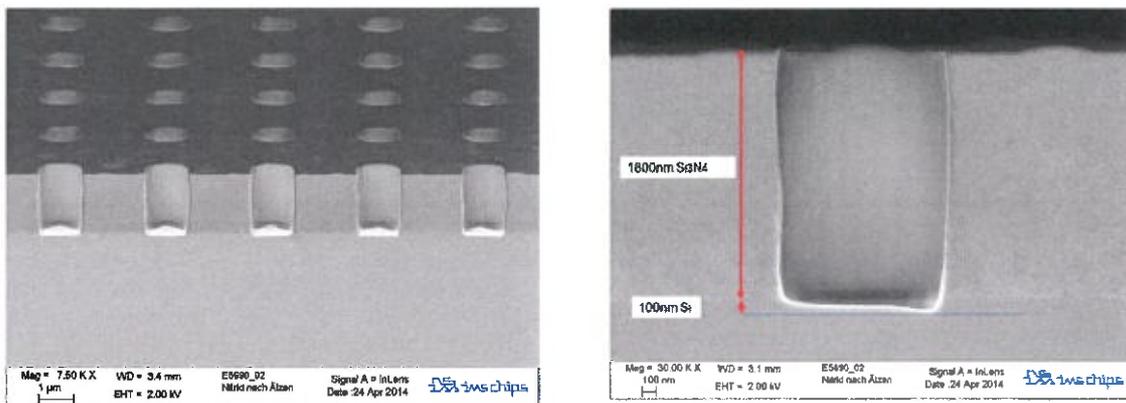


Abb. 21: Si_3N_4 Lochkanäle nach Trockenätzprozess

Nach der Membranätzung des Trägerwafers in einer 30% KOH-Lösung bei 70 °C zeigten sich bei den ersten Waferdurchläufen deutliche Druckspannungen in den finalen Membranen. Die Abb. 22 und 23 zeigen Bilder von 1.8µm dicken Si_3N_4 Membranen mit 1µm Lochkanälen (3µm Periode) vor dem mechanischen Vereinzeln. Die Faltenbildung auf der Membran in Abb. 22 zeigt eine deutliche Druckspannung im Si_3N_4 , während in Abb. 23 die Membranen glatt sind, also das Si_3N_4 Zugspannung besitzt. Dies konnte durch eine Reduktion der Plasmaleistung beim PECVD Si_3N_4 Abscheideprozess von 900 W auf 450 W realisiert werden.

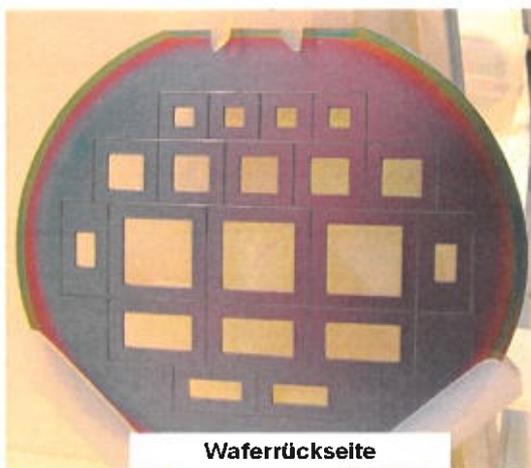


Abb. 22: Si_3N_4 Membranen (Druckspannung)

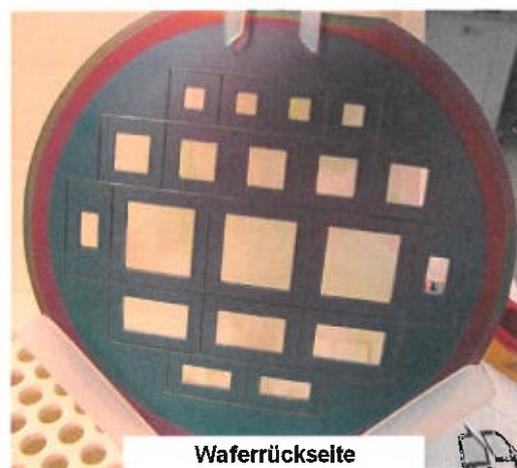


Abb. 23: Si_3N_4 Membranen (Zugspannung)

3.2. Entwicklung einer gesputterten Stromableiter-/Katalysatorschicht

Um eine effiziente Membran-Elektroden-Einheit zu erhalten, kommt der Katalysatorschicht eine entscheidende Rolle zu. Diese besteht aus Platin und wird durch physikalisches Aufdampfen (Sputtern) auf die Membran aufgebracht. Als Haftschiicht dient eine Chromschicht, die zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Gesamtschicht eine Dicke von 50 nm aufweist. auf die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemical active surface, ECAS) des Platins gezogen werden. Diese bestimmt maßgeblich die katalytische Aktivität und damit den Wirkungsgrad der Katalysatorschicht. Dabei sind möglichst poröse Schichten mit einer hohen spezifischen Oberfläche anzustreben. Wesentliche Einflussfaktoren auf die Morphologie einer gesputterten Schicht und damit auf die Kristallinität, die Porosität bzw. die spezifische Oberfläche wurden durch Thornton beschrieben und sind neben der Schichtdicke selbst die Parameter Temperatur sowie der Sputterdruck bei der Herstellung. Die Berücksichtigung dieser Einflussparameter führt zu einem Modell, welches unterschiedliche Schichtmorphologien in Abhängigkeit der angelegten Parametergrößen erzeugt. Ein entsprechendes Modell ist in Abb. 24 dargestellt.

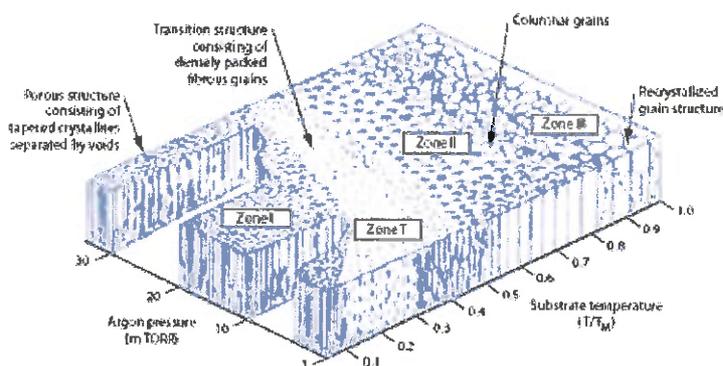


Abb. 24: schematische Darstellung des Schichtaufbaus in Abhängigkeit der Sputterparameter „Temperatur“ und „Druck“

Raumtemperatur (20 °C) entspricht. Abb. 25 zeigt eine Tabelle der variierten Prozessparameter der Sputteranlage.

Material	Schichtdicke [nm]	Spannung [V]	Strom [A]	Sputterdruck [mbar]
Pt	50	386	3,35	4,3*10 ⁻³
Pt	50	434	2,98	1,8*10 ⁻¹
Pt	50	484	2,67	1,9*10 ¹
Pt	10	485	2,67	1,9*10 ¹
Pt	100	485	2,67	1,9*10 ¹

Abb. 25: Übersicht der angelegten Prozessparameter

Aus diesem Modell wird ersichtlich, dass zur Herstellung einer porösen Schicht niedrige Herstellungstemperaturen sowie hohe Prozessdrücke nötig sind. Neben der Untersuchung der optimalen Schichtdicke wurde daher vor allem der Sputterdruck untersucht, da die niedrigste anlegbare Prozesstemperatur der

Um die erhaltene Schicht charakterisieren zu können, steht die Methode der zyklischen Voltammetrie zur Verfügung. Dabei wird eine Probe in einer 0,05 molaren Schwefelsäure in einer 3-Elektroden-Anordnung mit einem elektrischen Feld beaufschlagt. Anhand der sich ergebenden Stromantwort können Rückschlüsse sowohl auf die Art der ablaufenden Oxidations- und Reduktionsprozesse (Spannungsniveau der Stromantwort) als auch auf die Größe der ECAS gewonnen werden (Menge der umgesetzten Ladungen).

Um die Katalysatorschichten unabhängig von den Membranen charakterisieren zu können und nicht für jede mögliche Schichtzusammensetzung eine eigene Membran herstellen zu müssen, wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert, der kompatibel zu standardisierten Proben des verwendeten Voltammetrie-Messgeräts ist. Dabei wurden Ronden mit einem Durchmesser von 6 mm aus einem Si-Wafer mittels Laserstrahlschneiden ausgeschnitten und anschließend mit der zu untersuchenden Konfiguration beschichtet. Auf der Rückseite der Ronden wurde eine dünne leitfähige Schicht aufgebracht, um einen elektrischen Kontakt zwischen Vorder- und Rückseite zu gewährleisten und die Probe mit der Messspitze des Potentiometers verbinden zu können.

Die Ronden wurden anschließend in einen speziell gefertigten PTFE-Halter eingepasst (vgl. Abbildung 7). Eine Presspassung, die durch Aufwärmen des Halters und anschließendes Abkühlen nach Einbau der Probe realisiert wurde, sorgt hierbei für die notwendige Festigkeit. Der Halter ist so gefertigt, dass er sich in das Messgerät integrieren lässt und somit einen standardisierten Messablauf erlaubt. Eine Skizze des gesamten Messaufbaus ist in Abb. 26 dargestellt.

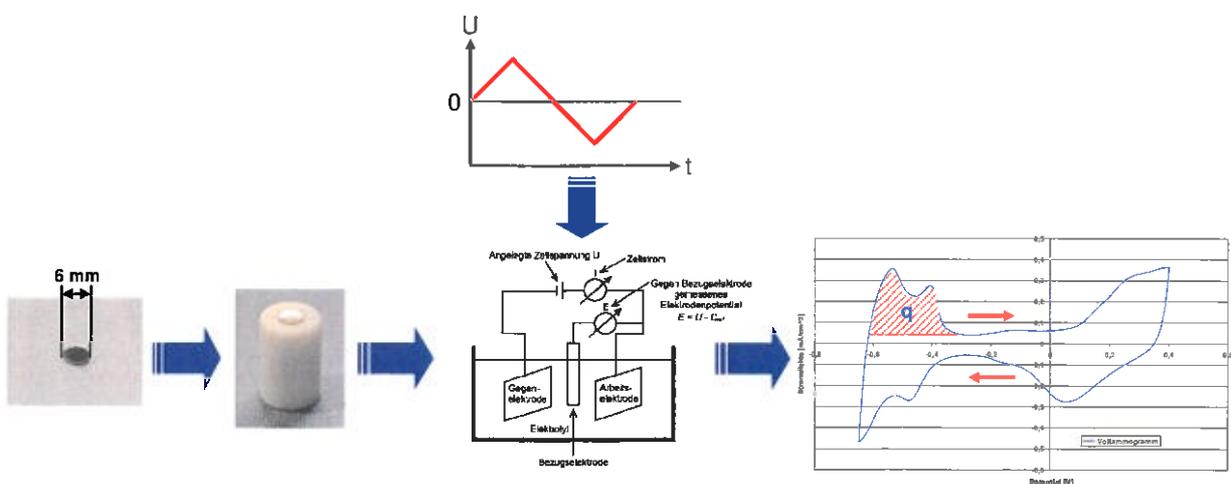


Abb. 26: schematischer Aufbau zur Vermessung der Cr-/Pt-Schichten mittels Zyklischer Voltammetrie; die rote Fläche im Voltammogramm beschreibt die Anzahl der Ladungen, die während der Wasserstoffdesorption umgesetzt werden und aus denen sich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmen lässt

In Abb. 27 und 28 sind beispielhaft Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) der Versuche 5 und 6 dargestellt, die sich nur durch die angelegten Prozessdrücke unterscheiden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die bei max. Druck durchgeführten Beschichtungen deutlich poröser sind und eine Säulenstruktur aufweisen. Es konnte daher davon ausgegangen werden, dass sich dieses Ergebnis in den Voltammetrie-Messungen widerspiegelt. In der Tat konnte gezeigt werden, dass die ECAS unmittelbar mit dem Prozessdruck ansteigt. Die entsprechenden Voltammogramme für den minimalen (min, $4,3 \cdot 10^{-3}$ mbar), mittleren (mid, $1,8 \cdot 10^{-1}$ mbar) und maximalen (max, $1,9 \cdot 10^1$ mbar) Prozessdruck sind in Abb. 29 dargestellt. Es wurden jeweils 2 Proben vermessen und die sich aus den Voltammogrammen ergebende ECAS miteinander verglichen. Somit ist für eine effektive Katalysatorschicht ein hoher Sputterdruck anzulegen.

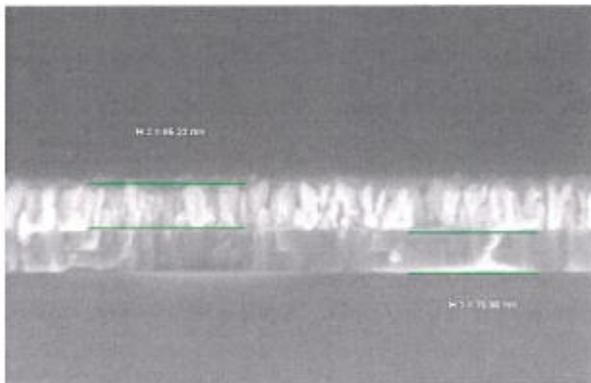


Abb. 27: Bei $1,9 \cdot 10^1$ mbar gesputterte Cr-/Pt Schicht

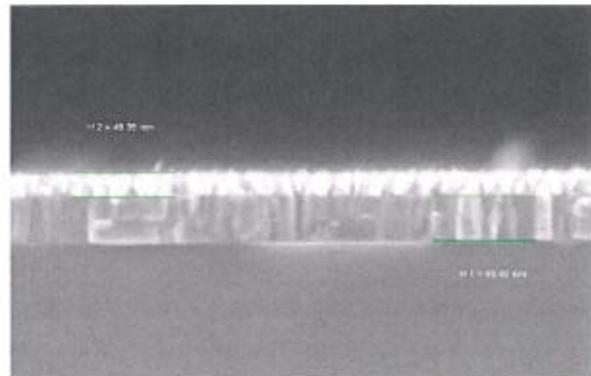


Abb. 28: Bei $1,8 \cdot 10^{-1}$ mbar gesputterte Cr-/Pt Schicht

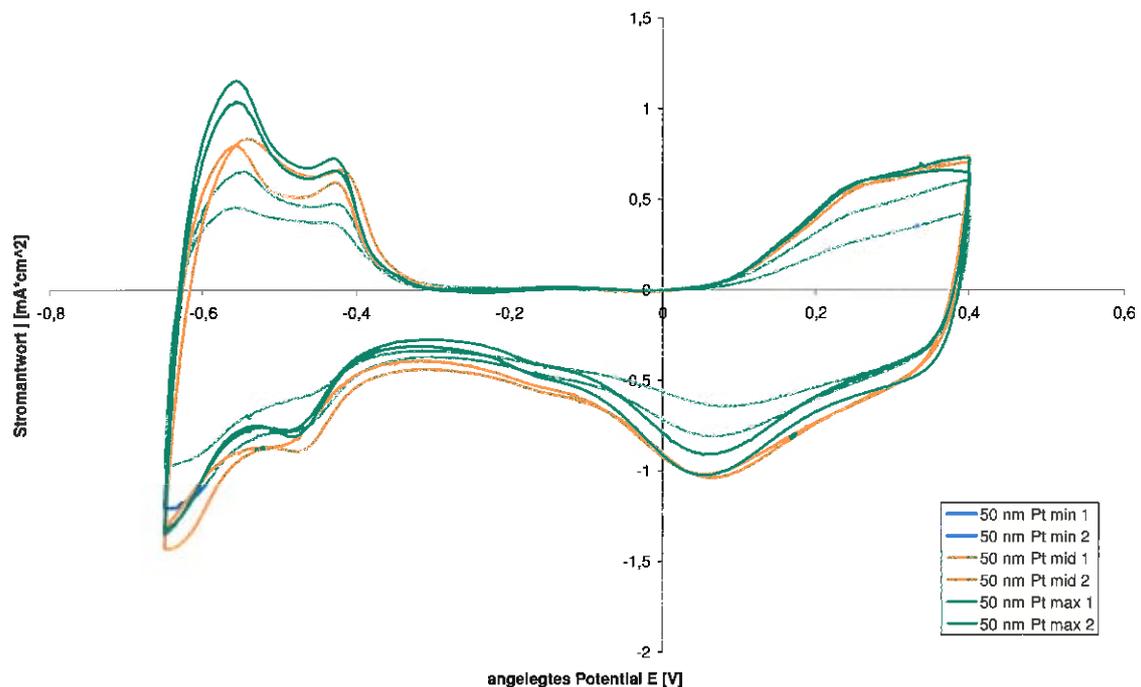


Abb. 29: Voltammogramme der bei unterschiedlichen Prozessdrücken hergestellten Pt-Katalysatorschichten

Bei der Betrachtung der Schichtdicke ist zu beachten, dass eine Schicht nicht beliebig mit der gleichen Porosität skaliert werden kann. Die in den REM-Aufnahmen erkennbare Säulenstruktur kann sich nur bis zu einer bestimmten Schichtdicke bilden. Danach wird auch der Zwischenraum im unteren Bereich zwischen den Säulen beschichtet, sodass kein weiterer Oberflächenzuwachs möglich ist. Es gibt also eine optimale Schichtdicke, die einen guten Kompromiss zwischen hoher katalytischer Aktivität und möglichst geringem Pt-Verbrauch dargestellt. Daher wurden Schichtdicken von 10 nm, 50 nm und 100 nm elektrochemisch vermessen und miteinander verglichen. Die entsprechenden Voltammogramme zeigt Abb. 30. Es wird deutlich, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche bei einer Schichtdicke von 10 nm deutlich geringer ist, als bei 50 nm oder 100 nm. Es kann davon ausgegangen werden, dass noch keine geschlossene Schicht vorliegt, sondern lediglich Pt-Inseln während des Sputtervorgangs auf der Cr-Haftschicht gebildet wurden. Der Vergleich der Schichten mit 50 nm und 100 nm zeigt, dass es keinen signifikanten Anstieg der ECAS gibt. Daher ist aufgrund des geringeren Pt-Bedarfs die 50 nm dicke Schicht vorzuziehen. Insgesamt wurden die Prozessparameter derart festgelegt, dass auf eine 50 nm dicke Cr-Haftvermittlerschicht eine 50 nm dicke Katalysatorschicht aufgebracht wird, die bei einem Prozessdruck von $1,9 \cdot 10^1$ mbar hergestellt wird.

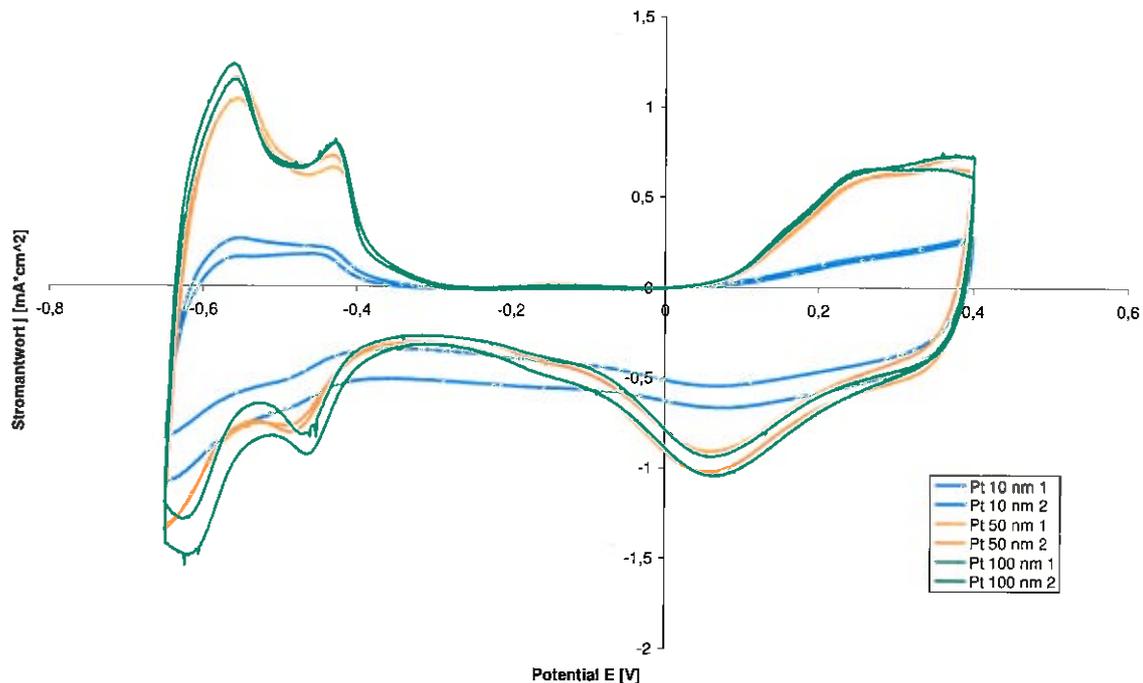


Abb. 30: Voltammogramme für den Vergleich unterschiedlicher Schichtdicken

3.3. Befüllung der anorganischen Membranen mit einem Protonenleiter

Um die mikrostrukturierten Membranen zu einer vollständigen Membran-Elektroden-Einheit für Mikrobrennstoffzellen zu erweitern, müssen die durchgehenden Mikrokanäle mit einem protonenleitenden Material befüllt werden, welches eine hohe Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Gasdichtigkeit aufweist und eine gute Anbindung zum Silizium herstellt, um eine ausreichende Haftung sicherzustellen. Das meistverwendete Elektrolytmaterial in Niedertemperatur-Brennstoffzellen ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (engl. perfluorsulfonic acid, PFSA), das in den 60er-Jahren von der Firma DuPont entwickelt wurde und seitdem unter dem Handelsnamen Nafion® erhältlich ist. Es weist eine Protonenleitfähigkeit von bis zu 100 mS/cm auf und ist dabei gasdicht sowie chemisch sehr stabil. Es kann zu Folien verarbeitet werden, die dann als Festelektrolyt in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen. Es ist weiterhin als Dispersion in verschiedenen Dispergiermitteln nanopartikular verfügbar. Diese Dispersionen eignen sich hervorragend für die angedachte Befüllung der Mikrokanäle. Zur Anwendung kamen unterschiedliche Dispersionszusammensetzungen, die auf ihre Eignung zur Integration des PFSA hin untersucht wurden. Dabei kamen PFSA Dispersionen der fumatech

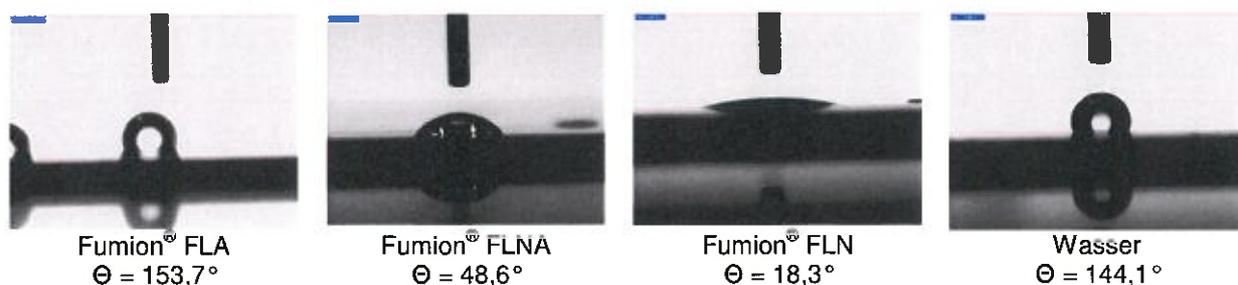
GmbH zum Einsatz, die PFSA-Dispersionen unter dem Handelsnamen fumion® vertreibt. Nachstehende Tabelle zeigt eine Übersicht über die untersuchten Dispersionen:

Bezeichnung	Dispergiermittel	Größe der fumion-Partikel (nm)	Polymeranteil (wt%)	Säurekapazität (H ⁺ , meq/g)
FLNA 910	Wasser/ N-Propanol	ca. 120	10	1,1
FLN 910	N-Propanol	< 100	10	1,1
FLD 910	Dimethylacetamid	ca. 500	10	1,1
FLNA 810	Wasser/ N-Propanol	ca. 120	10	1,25

Abb. 31: Übersichtstabelle der verwendeten fumion®-Dispersionen

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass das verwendete Dispergiermittel einen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße der fumion®-Partikel hat. So sind die Partikel in Dimethylacetamid mit einem Durchmesser von 500 nm bereits halb so groß wie der Durchmesser der zu befüllenden Membran. Hier sind Verstopfungen und damit unvollständig befüllte Mikrokanäle zu erwarten, zumal eine weitere Verkleinerung der Mikrokanäle im Projekt angedacht war. Daher wurde diese Dispersion nicht für die weitere Prozessierung in Betracht gezogen.

Auf Grund des geringen Kanaldurchmessers von 1 µm ist die Nutzung von Kapillarkräften zur Befüllung der Kanäle eine interessante Möglichkeit. Um dies jedoch nutzen zu können, ist ein hydrophiles Verhalten der Dispersionen auf der Membranoberfläche bzw. innerhalb der Mikrokanäle notwendig. Daher wurden mit Hilfe eines Goniometers der Firma dataphysics, Modell OCA 20, die Benetzungswinkel der Dispersionen und reinen Wassers auf der Membranoberfläche vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. ??? dargestellt.



Die Ergebnisse zeigen für die Dispersion fumion® FLA ein deutlich hydrophobes Verhalten mit einem Benetzungswinkel von über 150°, welches kaum unterschiedlich zur Vergleichsmessung mit reinem Wasser ist. Dispersionen, die jedoch N-Propanol enthalten, weisen ein hydrophiles

Verhalten mit einem Benetzungswinkel von unter 90° auf. Damit sind sowohl fumion® FLNA als auch FLN Dispersionen zur Befüllung der Mikrokanäle durch Nutzung der Kapillarkräfte geeignet. Eine Aussage über den sich ergebenden Kapillardruck ist an dieser Stelle nicht nötig, da die Befüllung entweder bei senkrechter Verwendung der Membran (Mikrokanäle horizontal ausgerichtet) oder durch Aufbringen der Dispersion auf die Oberseite geschieht und die Gewichtskraft der Flüssigkeitssäule somit keine Rolle spielt beziehungsweise in die gleiche Richtung wirkt wie die Kapillarkraft und daher nicht überwunden werden muss.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit sich die Aushärteparameter der Dispersionen auf die Protonenleitfähigkeit der PFSA-Schicht auswirken. Konkret wurden die Aushärtedauer sowie die Aushärtetemperaturen überprüft. Die Messung der Protonenleitfähigkeit geschah mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Dabei wird eine PFSA-Probe durch zwei Elektroden kontaktiert und mit einer Wechselspannung gleicher Amplitude und variiertes Frequenz beaufschlagt. Aus der sich ergebenden Stromantwort können Rückschlüsse auf die Widerstände innerhalb der PFSA gezogen werden. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abb. 33 gezeigt.

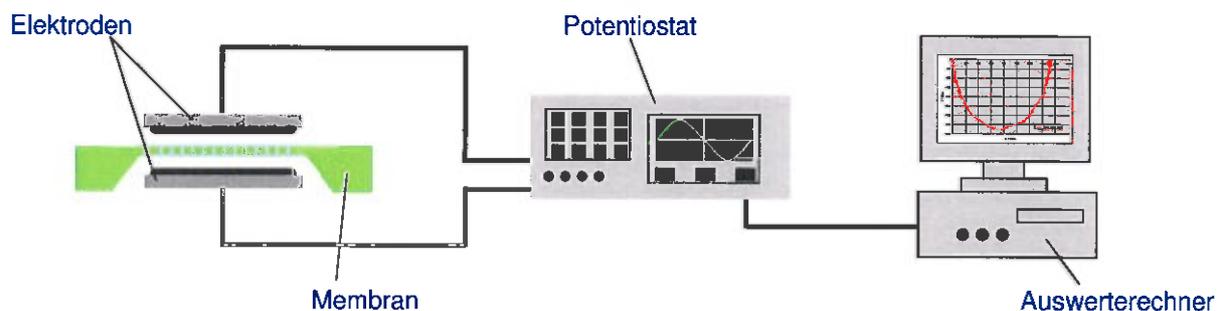


Abb. 33: Schematischer Ablauf des Messaufbaus zur elektrochemischen Impedanz

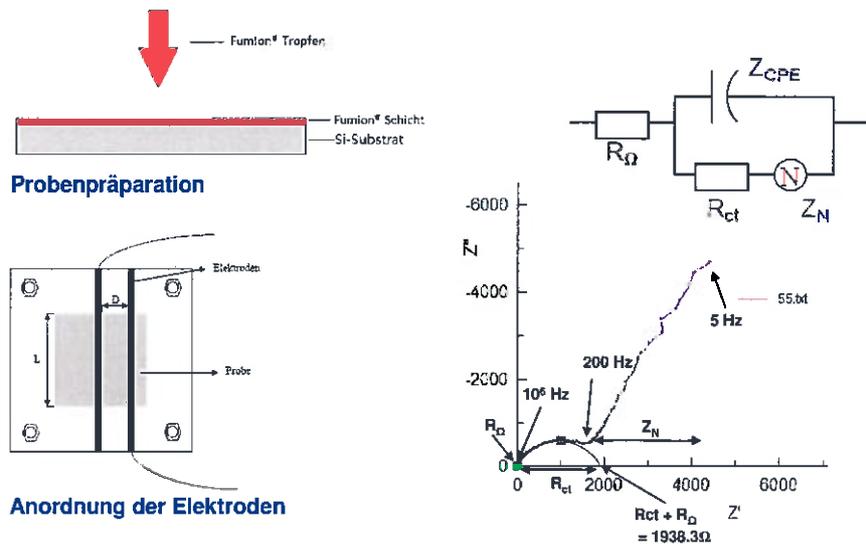


Abb. 34: Skizze der Probenpräparation, Anordnung der Elektroden auf der Probe sowie Darstellung eines typischen Ergebnisses der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und dessen Ersatzschaltbild

Eine Probe bestand aus einer PFSA-Schicht mit einer Dicke von $4 \mu\text{m}$, die auf einem Silizium-Substrat durch Auftropfen der Dispersion und anschließendes Verdunsten des Dispergiermittels mittels Vakuum hergestellt wurden. Durch das Verdunsten im Vakuum konnte sichergestellt werden, dass die PFSA Schicht keine Temperaturbelastung erfährt, die einen Einfluss auf das Messergebnis genommen hätte. Die Silizium-Substrate mit einer Größe von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ wurden durch Laserschneiden hergestellt und anschließend mit Aceton, Isopropanol und DI-Wasser gereinigt, um Verschmutzungen wie z. B. Abbrand durch den Laserschneidprozess von der Oberfläche zu entfernen. Die Messung der Schichtdicke wurde durch konfokale Mikroskopie an einem $\mu\text{surf costum}$ der nanofocus AG ermittelt. Über die Schichtdicke kann im Anschluss an die Impedanzmessung der spezifische Widerstand bzw. die spezifische Leitfähigkeit der Probe ermittelt werden, sodass die Proben untereinander vergleichbar bleiben. Ein typisches Ergebnis einer Impedanzmessung ist in Abb. 34 dargestellt. Aus dem Ergebnis lässt sich ein elektrisches Ersatzschaltbild ableiten. Dieses besteht aus dem Elektrolytwiderstand R_{Ω} , dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , der Massentransportlimitierung Z_N sowie der Doppelschichtkapazität Z_{CPE} . Durch Bildung einer Regressionskurve (grüner Halbkreis) lässt sich der Elektrolytwiderstand der PFSA-Schicht und damit ihre Protonenleitfähigkeit bestimmen.

In den Abb. 35 bis 42 sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen für die Abhängigkeit der Aushärtetemperatur sowie der Aushärtedauer zusammengefasst. Die jeweiligen Tabellen fassen

die jeweiligen Elektrolytwiderstände noch einmal zusammen. Die niedrigsten Widerstände für die einzelnen fumion®-Dispersionen sind dabei rot markiert.

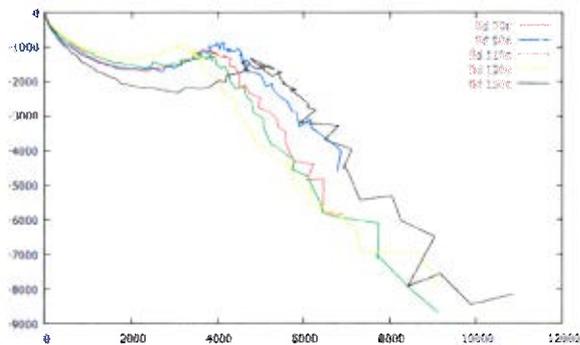


Abb. 35: Impedanzen von fumion® FLD bei Variation der Aushärtetemperatur

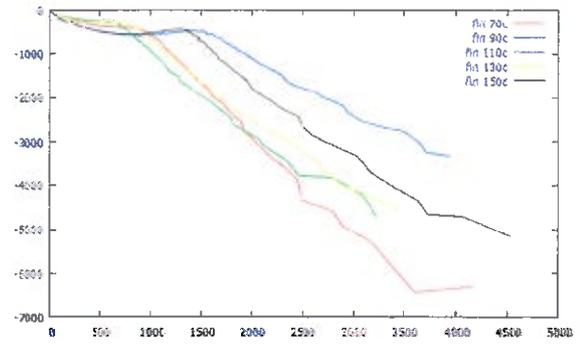


Abb. 36: Impedanzen von fumion® FLN bei Variation der Aushärtetemperatur

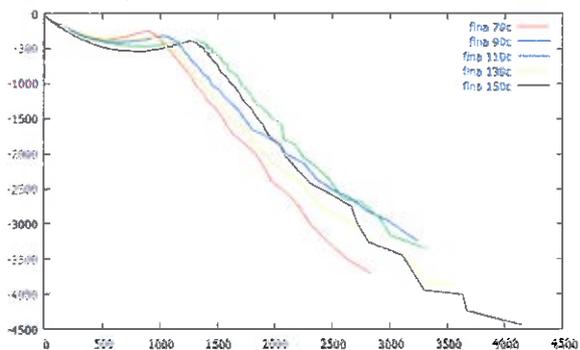


Abb. 37: Impedanzen von fumion® FLNA bei Variation der Aushärtetemperatur

Dispersion	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C
FLN 910	1772.5Ω	1861.2Ω	1050.5Ω	1339.3Ω	1675.7Ω
FLNA 910	1077.8Ω	1398.6Ω	1714.3Ω	1462.7Ω	1603.3Ω
FLD 910	4525.5Ω	4459.2Ω	4779.8Ω	3946.6Ω	5787.8Ω

Abb. 38: Übersicht der ermittelten Impedanzwiderstände bei unterschiedlichen Aushärtetemperaturen

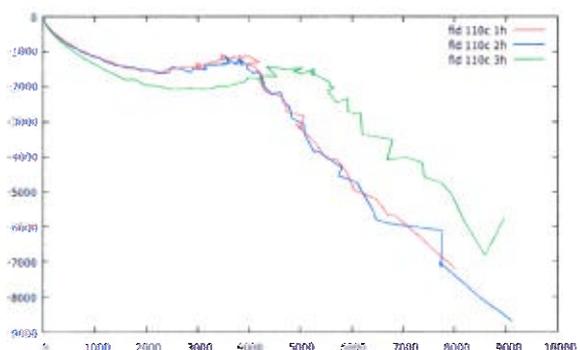


Abb. 39: Impedanzen von fumion® FLD bei Variation der Aushärtedauer

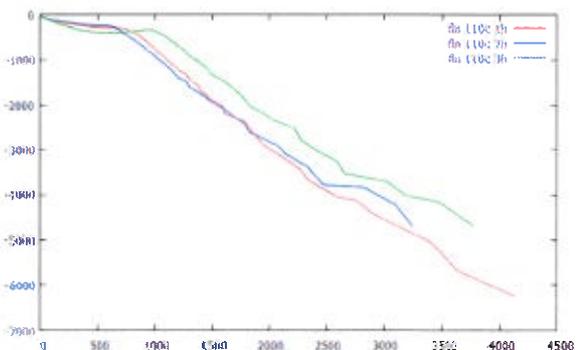


Abb. 40: Impedanzen von fumion® FLN bei Variation der Aushärtedauer

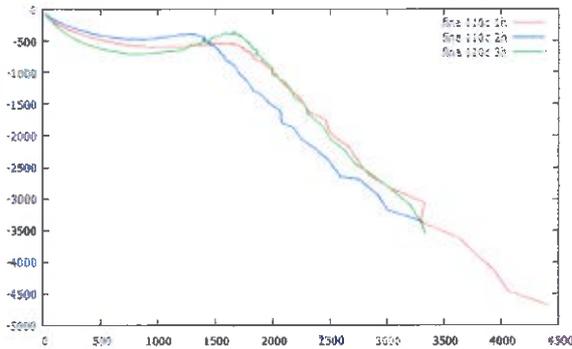


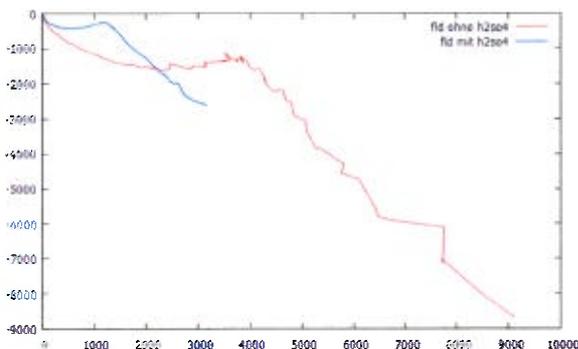
Abb. 41: Impedanzen von fumion® FLNA bei Variation der Aushärtedauer

Dispersion	1h	2h	3h
FLN 910	1215.9Ω	1050.5Ω	1283.1Ω
FLNA 910	2145.1Ω	1714.3Ω	1767.5Ω
FLD 910	4816.1Ω	4779.8Ω	5779.9Ω

Abb. 42: Übersicht der ermittelten Impedanzwiderstände bei unterschiedlichen Aushärtedauern

Es zeigt sich, dass sowohl Aushärtedauer als auch –temperatur einen signifikanten Einfluss auf den Elektrolytwiderstand bzw. auf die Protonenleitfähigkeit haben. So haben insbesondere zu hohe Aushärtetemperaturen, die deutlich über der Glasübergangstemperatur von PFSA liegen ($T_G = 115^\circ\text{C}$) sowie zu lange Aushärtedauern einen negativen Einfluss. Dies lässt sich mit der Temperaturbelastung des Materials erklären.

Für FLD-Dispersionen zeigt sich darüber hinaus ein deutlich erhöhter Elektrolytwiderstand im Vergleich zu FLN- und FLNA-Dispersionen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die PFSA-Partikel in Dimethylacetamid noch nicht vollständig protoniert sind, d. h. die für die Protonenleitung notwendigen SO_3^- -Enden nicht vollständig gebildet wurden. Dies lässt sich durch ein Bad der PFSA-Schicht in einer Schwefelsäure-haltigen Lösung (3 M, 1 h, 90°C) erreichen. Das Ergebnis dieser „Nachprotonierung“ ist in Abb. 43 dargestellt.



FLD 910 vor Schwefelsäure	FLD 910 nach Schwefelsäure
4779.8Ω	1147.9Ω

Abb. 43: Impedanzspektrum und ermittelte Impedanzwiderstände vor und nach dem Protonierungsschritt in Schwefelsäure

Aus den vorliegenden minimalen Elektrolytwiderständen lassen sich nun unter Zuhilfenahme der Schichtdicke die spezifischen Leitfähigkeiten der PFSA-Schichten berechnen. Diese ergeben sich für die verschiedenen Dispersionen zu:

Dispersionen	FLN 910	FLNA 910	FLD 910
Schichtdicke d [cm]	4.08×10^{-3}	4.5×10^{-3}	4.74×10^{-3}
Impedanz R [Ω]	1050.5	1077.8	1147
Spezifische Protonenleitfähigkeit σ [mS/cm]	106,7	94,3	84,1

Abb. 44: spezifische Leitfähigkeiten der verwendeten Elektrolyt-Dispersionen

Die laut Datenblatt mögliche Protonenleitfähigkeit einer PFSA-Membran liegt bei etwa 100 mS/cm. Das bedeutet, dass die verwendeten Aushärtebedingungen insbesondere für FLN und FLNA sehr gut zur Herstellung einer optimalen Protonenleitfähigkeit geeignet sind.

Für die Integration des Elektrolytpolymers in die Mikrokanäle der Silizium-Membran musste ein Verfahren entwickelt werden, welches folgende Randbedingungen erfüllt:

- Vollständige, lunkerfreie Befüllung der Mikrokanäle
- Gleichmäßige Beschichtung der Membran
- Hohe Reproduzierbarkeit
- Geringe Restschichtdicke auf der Membran
- Geringe Prozesszeiten
- Einfacher Aufbau
- Skalierbarkeit

Für erste Tests wurde eine verdünnte Dispersion auf der Unterseite der Membran mittels Pipette aufgebracht und anschließend im Vakuum für 20 min. ausgehärtet. Dabei wurde kein vollständiges Vakuum angelegt, um den Dampfdruck der Lösemittel nicht zu unterschreiten und eine langsame, gleichmäßige Aushärtung zu erreichen. Eine Überprüfung des angelegten Unterdrucks war aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht möglich. Anschließend erfolgte die Beschichtung der Oberseite auf die gleiche Art und Weise. Zum Schluss wurden die Membranen im Ofen bei den zuvor bestimmten Aushärtetemperaturen und -dauern ausgehärtet.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der befüllten Membran ist in Abb. 45 zu sehen. Die Membran wurde sowohl von der Oberseite als auch von der Unterseite mit 0,01 ml fumion[®]-Dispersion FLNA beschichtet, welche mit Isopropanol im Verhältnis 1:4 verdünnt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kanäle der Membran vollständig befüllt wurden. Jedoch wurde durch das auf der Oberfläche verbleibende PFSA eine Restschicht gebildet, die dazu führt, dass

die aufgesputterte Cr-/Pt-Schicht verdeckt wird und eine Brennstoffzellenreaktion nicht mehr stattfinden kann, da der Wasserstoff nicht mehr zum Katalysator/Stromkollektor gelangt. Zudem ist diese Restschicht in ihrer Dicke sehr ungleichmäßig, da es während des Aushärtens aufgrund der Oberflächenspannung zur Tropfenbildung kommt und dadurch die Schichtdicke in der Mitte größer ist als am Rand.

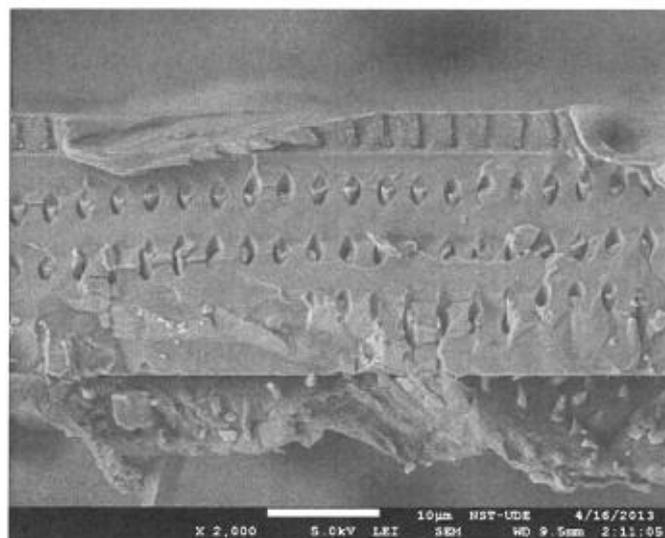


Abb. 45: REM-Aufnahme einer befüllten Mikromembran mit Restschicht

Daher wurde ein Dip Coating Prozess als alternatives Verfahren entwickelt. Beim Dip Coating, welches in der Industrie beispielsweise zur Beschichtung von Glasscheiben mit Anti-Reflex-Beschichtungen angewendet wird, wird das zu beschichtende Substrat in eine Suspension des Beschichtungsmaterials eingetaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit aus dem Sol herausgezogen. Daher wird dieses Verfahren im Deutschen als Tauchbeschichtung bezeichnet. Beim Herausziehen des Substrates aus der Suspension entsteht ein Meniskus, dessen Radius über das Kräftegleichgewicht aus der Oberflächenspannung der Suspension und der Gewichtskraft definiert ist. Dieses Kräftegleichgewicht legt somit auch die Schichtdicke fest, die sich in Näherung mit der Landau-Levich-Gleichung beschrieben lässt:

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma_{LV}^{1/6}}$$

ρ = Dichte [kg/m³]; η = Viskosität [kg/(m*s)]; γ_{LV} = Oberflächenspannung [kg/s²]; v_0 = Beschichtungsgeschwindigkeit [m/s]

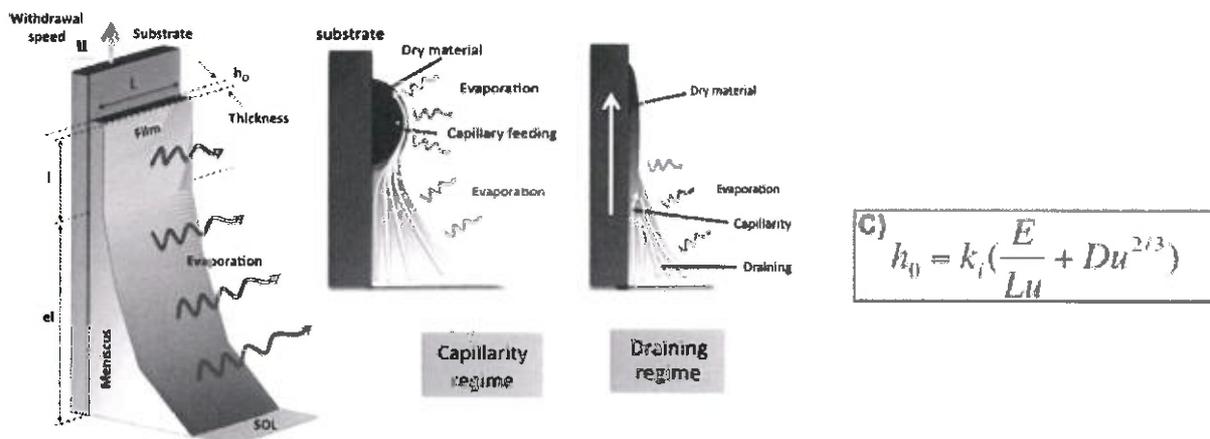
Hiernach steigt die sich ergebende Schichtdicke mit höheren Geschwindigkeiten, wobei die Zunahme einen degressiven Verlauf annimmt.

In diese Gleichung geht jedoch nicht die Verdunstung des Lösemittels der Suspension ein, welche insbesondere bei kleinen Beschichtungsgeschwindigkeiten relevant wird. Dann ergibt sich ein neuer Zusammenhang, der insgesamt wie folgt beschrieben werden kann:

$$h_0 = k_i \left(\frac{E}{Lv_0} + Dv_0^{2/3} \right)$$

k_i = Materialkonstante; E = Verdunstungsrate [m^3/s]; L = Substratbreite [m];
 D = Konstante zu phys.-chem. Eigenschaften der Suspension [$\text{m}^{1/3} \text{s}^{2/3}$]

Bei niedrigen Geschwindigkeiten wird die Verdunstung der Suspension dominant, d. h. das Lösemittel verdunstet schneller als durch Herausziehen nachgefördert wird. Da der Meniskus eine absinkende Schichtdicke aufweist, entsteht ein Kapillarfluss, der auf das Ende des Meniskus gerichtet ist und dort eine lokale Konzentrationserhöhung der Suspensions-Partikel bewirkt. Dadurch werden bei sehr niedrigen Beschichtungsgeschwindigkeiten große Schichtdicken möglich. Die Verdunstungsrate kann darüber hinaus durch das Anlegen einer äußeren Temperatur oder einer Druckabsenkung weiter gesteigert werden. In Abb. 46 sind das Prinzip sowie die physikalischen Vorgänge anschaulich zusammengefasst.



J. Phys. Chem. C 2010, 114, 7637–7645

Abb. 46: Darstellung des Prinzips und der physikalischen Zusammenhänge in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit beim Dip Coating

Damit stellt das Tauchbeschichten eine sehr gute Lösung für die Aufgabe dar die Mikrokanäle mit einem Polymerelektrolyten zu befüllen. Zum einen kann durch den dynamischen Prozess während des Beschichtens eine gleichmäßige Schichtdicke erreicht werden. Zum anderen ist insbesondere bei der Verwendung kleiner Beschichtungsgeschwindigkeiten durch die Nutzung des

Kapillarflusses im Meniskus und die sich einstellende lokale Konzentrationserhöhung eine vollständige Befüllung der Mikrokanäle möglich. Das Anlegen eines Unterdrucks verhindert darüber hinaus die Bildung von Lunkern und erhöht die Verdunstungsrate, sodass höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten und damit kürzere Prozesszeiten möglich sind.

Um das Verfahren in der beschriebenen Art und Weise nutzen zu können, wurde ein eigens konstruierter Dip Coater aufgebaut, der über folgende Eigenschaften verfügt:

- Verfahrensweg: 100 mm
- Verfahrgeschwindigkeiten: 0,1 – 30 mm/min
- Beschichtungskammer mit Unterdruck bis -760 mbar (240 mbar absolut)
- Einstellen des Unterdrucks über Nadelventil
- Überwachung der Temperatur und des Drucks

Ein Bild des Dip Coaters sowie eine Aufnahme während der Beschichtung sind in Abb. 47 dargestellt:

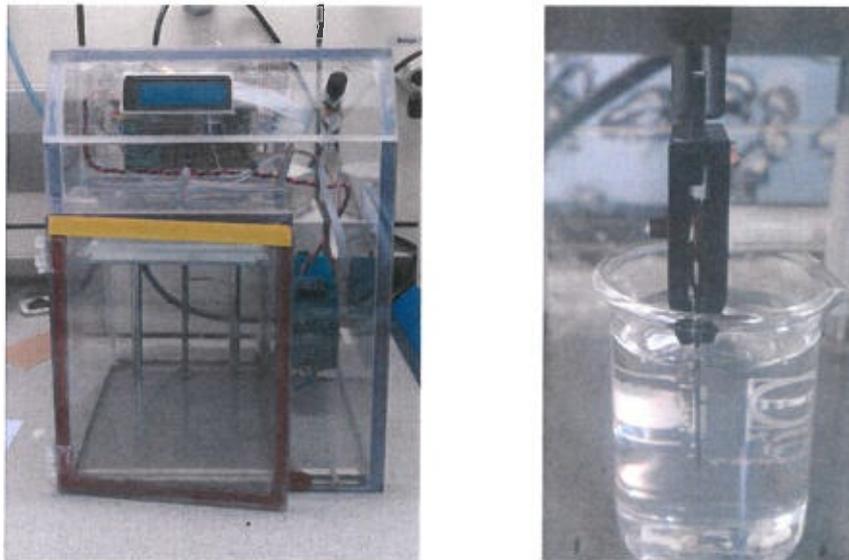


Abb. 47: Bild des aufgebauten Dip Coaters (links) sowie ein Bild während des Beschichtungsprozesses (rechts)

Zur Evaluierung des Dip Coating-Prozesses wurden Siliziumproben bei verschiedenen Geschwindigkeiten mit fumion[®] FLNA-Dispersionen beschichtet. Dabei wurde die Dispersion mit N-Propanol/Wasser gewählt, da diese einen höheren Dampfdruck und eine höhere Oberflächenspannung aufweisen und somit im Handling zunächst unproblematischer sind. Eine Aushärtung der Proben im Ofen fand nicht statt. Die Schichtdicke wurde wieder konfokal mit

einem μ surf costum der nanofocus AG gemessen. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 48 dargestellt.

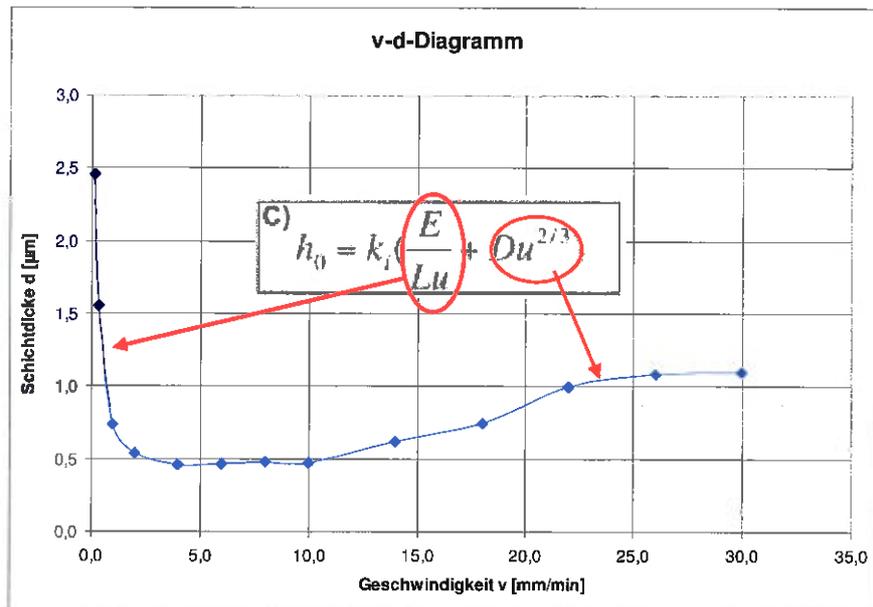


Abb. 48: Ergebnis der Bestimmung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit

Deutlich ist zu erkennen, dass im Bereich sehr kleiner Beschichtungsgeschwindigkeiten (< 1 mm/min) eine starke Zunahme der Schichtdicke mit abnehmender Geschwindigkeit eintritt, wohingegen bei hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten (> 10 mm/min) eine degressive Zunahme der Schichtdicke mit ansteigender Geschwindigkeit vorliegt. Im Bereich mittlerer Beschichtungsgeschwindigkeiten (1 – 10 mm/min) ist dagegen ein Minimum der Schichtdicke festzustellen. Dieses Ergebnis entspricht den in der Literatur zu entnehmenden Zusammenhängen in vollem Umfang (vgl. Abb. 46) und gibt das Ergebnis für das vorliegende Materialsystem wieder. Mit Hilfe des Dip-Coating-Verfahrens kann das Elektrolytmaterial hervorragend in die Mikrokanäle integriert werden. Jedoch bleibt auch bei diesem Prozess eine Restschicht auf der Oberfläche der Membran zurück, welche die elektrochemische Reaktion am Katalysator verhindert. Diese Restschicht ist – im Gegensatz zu einem Auftragen mittels Pipette – sehr gleichmäßig im Ergebnis der sich ergebenden Schichtdicke und kann daher in einem zusätzlichen Prozessschritt durch ein Ätzverfahren entfernt werden.

Daher wurde ein Plasma-Ätzprozess entwickelt, der die Elektrolytschicht auf der Oberfläche entfernt, ohne die Cr-/Pt-Schicht zu schädigen und kein Elektrolyt in den Mikrokanälen entfernt. Dazu ist die genaue Kenntnis der Ätzrate notwendig (vgl. Abb. 49).

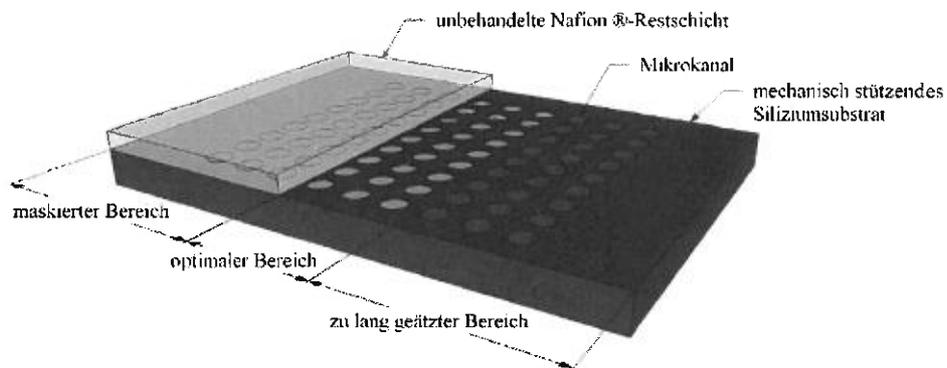


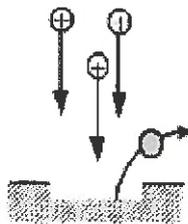
Abb. 49: Entfernung der Elektrolyt-Schicht auf der Oberfläche der Membran

Das Plasmaätzen stellt ein trockenes Ätzverfahren dar. Physikalisches Ätzen erreicht man durch den Einsatz von Edelgasen, also chemisch inerten Elementen, wie zum Beispiel Argon. Diese werden im Plasma ionisiert und auf die zu ätzende Oberfläche beschleunigt und brechen Bindungen durch Impulsübertragung auf, sodass Oberflächenatome/Moleküle gelöst werden. Dies führt zu einem stark anisotropen und wenig selektiven Ätzverhalten. Im Gegensatz hierzu steht das chemische Ätzen. Durch Verwendung von Gasen wie etwa Sauerstoff entstehen im Plasma durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen e^- - Radikale.

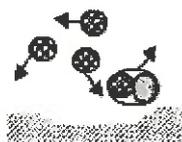
Atomarer Sauerstoff O ist sehr reaktiv, sodass beim Auftreffen auf die zu ätzende Oberfläche je nach Oberflächenmaterial eine chemische Reaktion ausgelöst werden kann. Im Falle von organischen Polymeren reagiert der atomare Sauerstoff unter Zersetzung der Polymerketten in kleinere Moleküle mit Kohlenstoff oder Wasserstoff typischerweise zu CO_2 und H_2O . Diese Produkte sind unter Vakuumbedingungen flüchtige Gase und werden von der Oberfläche entfernt. Dieser Prozess ist stark isotrop, hoch selektiv und schädigungsarm.

Durch Verwendung eines Argon-/Sauerstoffgemisches lassen sich das physikalische und chemische Ätzen miteinander kombinieren und es werden, je nach Aufgabenstellung, die Vorteile beider Verfahren vereint (vgl. Abb. 50)

a) nur Ar-Plasma:
nur Sputter-Abtrag



b) nur O₂-Plasma:
rein chemisches Ätzen



c) Ar- und O₂-Plasma:
synergetischer Prozess

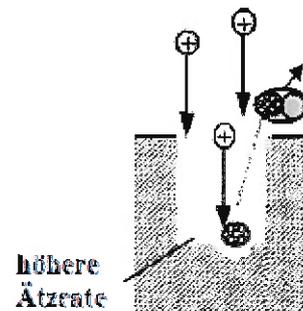


Abb. 50: Wirkzusammenhänge unterschiedlicher Plasma-Verfahren

Um gezielt eine definierte Schichtdicke abtragen zu können, ist die Bestimmung der Ätzrate notwendig. Diese kann durch verschiedene Parameter des Ätzprozesses beeinflusst werden: Die in das Plasma eingekoppelte Leistung, der Volumenfluss der Gase, der Prozessdruck oder die Gasart beziehungsweise die Gaszusammensetzung stellen solche Einflüsse dar. Insbesondere wurde die Abhängigkeit der Ätzrate vom Prozessdruck und der Gaszusammensetzung untersucht. Dazu wurden fumion[®]-FLNA Proben, die auf einem Silizium-Substrat hergestellt und deren Schichtdicke mittels konfokaler Mikroskopie bestimmt wurde, bei unterschiedlichen Parametern lokal geätzt und die sich ergebende Stufenhöhe anschließend durch ein Profilometer vermessen (vgl. Abb. 51).

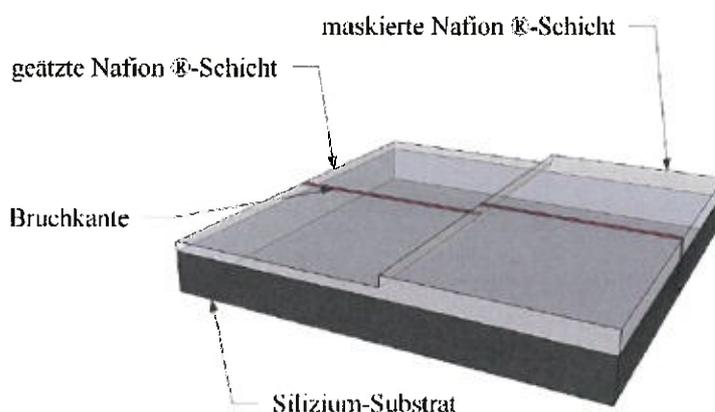


Abb 51: Bestimmung der Ätzrate durch Probenmessung mittels Profilometer

Zunächst wurden die Ätzraten in Abhängigkeit der eingesetzten Plasmagase beziehungsweise Zusammensetzungen ermittelt:

1. Argon (physikalisches Ätzen)

2. Sauerstoff (chemisches Ätzen)

3. Argon-/Sauerstoff- Gasmischung (physikalisch-chemisches Ätzen)

Die genauen Parameter sind in nachstehender Tabelle aufgelistet:

<u>Parameter</u>				
Druck	7,4 Pa			
Volumenstrom Ar [sccm]	80	50	30	0
Volumenstrom O2 [sccm]	0	30	50	80
Ätzdauer [s]	60			
Eingekoppelte Leistung [W]	350			
Verwendete Dispersion	FLNA			
<i>Abb. 51: Übersicht der verwendeten Prozessparameter beim Plasma-Ätzen der Restschicht</i>				

Für eine Plasmabehandlung einer Probe aus fumion®-FLNA Dispersion mit einem Gemisch aus 50 sccm Argon und 30 sccm Sauerstoff bei einer Ätzdauer von 60 s ist im Folgenden ein typisches Ergebnis der Profilometer-Messung dargestellt:

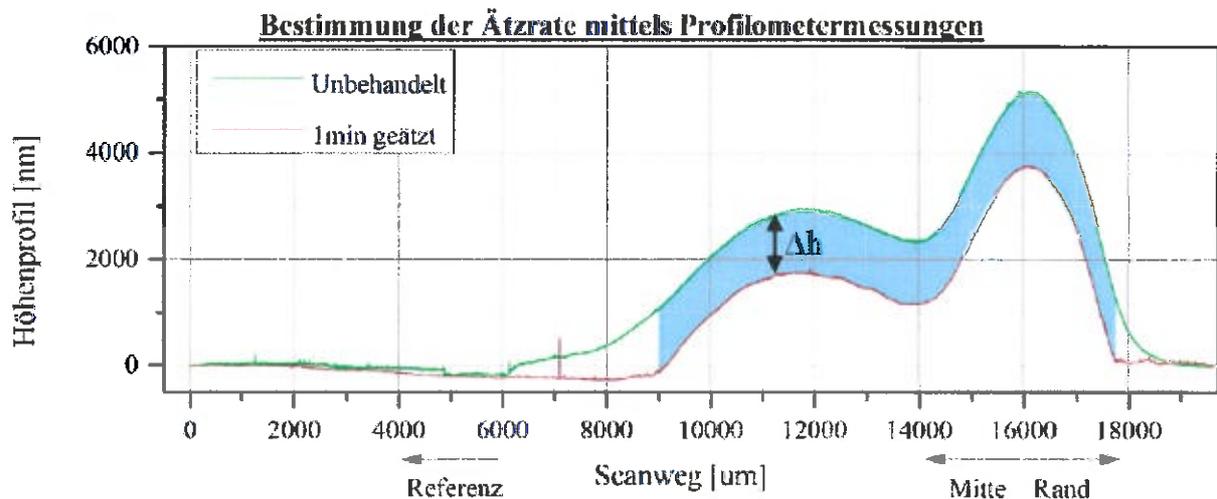


Abb. 52: typisches Ergebnis einer Stufenvermessung mittels Profilometer

Für diese Messung ergibt sich beispielsweise eine mittlere Höhendifferenz von $\Delta h = 1,23 \mu\text{m}$. Damit lässt sich die Ätzrate $R_{\text{ätz}}$ bestimmen zu:

$$R_{\text{ätz}} = \frac{\Delta h}{t} = \frac{1,23 \mu\text{m}}{60\text{s}} = 1,23 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$$

Insgesamt konnten die Ätzzraten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen sowohl für FLNA- als auch für FLD-Dispersionen wie folgt bestimmt werden:

Gasfluss	80 Ar 0 O₂	50 Ar 30 O₂	30 Ar 50 O₂	0 Ar 80 O₂
Ätzzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0,372	1,252	1,1	0,94

Abb. 53: Ergebnis der Ätzzraten in Abhängigkeit der verwendeten Gasflüsse

Es ist zu erkennen, dass die Ätzzraten unter Verwendung von reinem Sauerstoff höher sind, als bei reinem Argon. Dies spricht dafür, dass der chemische Anteil einen größeren Einfluss auf den Ätzprozess hat als der physikalische Anteil, repräsentiert durch Argon. Noch größer sind die Ätzzraten jedoch bei den Mischungen aus Argon und Sauerstoff. Offensichtlich stellt der reine Sauerstofffluss von 80 sccm einen Überfluss beziehungsweise eine Sättigung dar, sodass ein Plasma aus 80 sccm Sauerstoff nicht in der Lage ist mehr Polymer pro Zeit abzutragen, als ein Plasma aus 30 sccm. Dass jedoch 30 sccm Sauerstoff im Gemisch mit 50 sccm Argon eine höhere Ätzzrate aufweisen, liegt daran, dass die Argonatome, als physikalische Komponente, die zu ätzende Polymerschicht anrauen, sodass eine größere Oberfläche entsteht, an der die Sauerstoffradikale ansetzen können. Dass das Gasgemisch mit dem größeren Argonanteil eine höhere Ätzzrate aufweist, bestätigt diese Annahme.

Anschließend wurde der Einfluss des Prozessdrucks auf die Ätzzrate untersucht. Dabei wurden folgende Parameter eingesetzt:

Parameter			
Druck [Pa]	7,4	10	43
Volumenstrom Ar [sccm]	50		
Volumenstrom O₂ [sccm]	30		
Ätzzdauer [s]	60		
Eingekoppelte Leistung [W]	350		
Verwendete Dispersion	FLNA		

Abb. 54: Übersicht der verwendeten Prozessparameter unter Variation des Prozessdrucks

Das Ergebnis für die Ätzzraten dieser Parameter ist in unten stehender Tabelle aufgelistet:

Druck [Pa]	7,4	10	43
Ätzzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	1,25	1,30	0,66

Abb. 55: Ergebnis der Ätzzraten in Abhängigkeit des verwendeten Prozessdrucks

Zu erkennen ist dabei ein Zusammenhang zwischen steigendem Prozessdruck und abfallender Ätzzrate. Dies lässt sich mit einem Anstieg der Teilchenzahl im Plasma erklären. Durch eine

erhöhte Anzahl an Teilchen besitzen diese, bei gleicher Leistungseinkopplung, im Mittel eine geringere Energie, da sich die Energien der Teilchen durch eine erhöhte Zahl an Stößen einander angleichen. Aus diesem Grund steigt bei erhöhtem Druck die makroskopische Temperatur eines Plasmas. Eine im Mittel geringere Teilchenenergie erschwert den Erfolg aktivierter Prozesse bei chemischen Ätzprozessen, sowie das Aufbrechen von Bindungen im Falle des physikalischen Ätzens. Daraus resultiert eine geringere Ätzrate. Dies ist bei 43 Pa im Vergleich zu 7,4 Pa erkennbar.

Die maximal ermittelte Ätzrate von 1,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ wurde schließlich an einer Membran getestet. Dazu wurde eine Membran mit einer sehr dicken Elektrolyt-Restschicht (6 μm) hergestellt und diese lokal geätzt. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse des Ätzprozesses dargestellt:

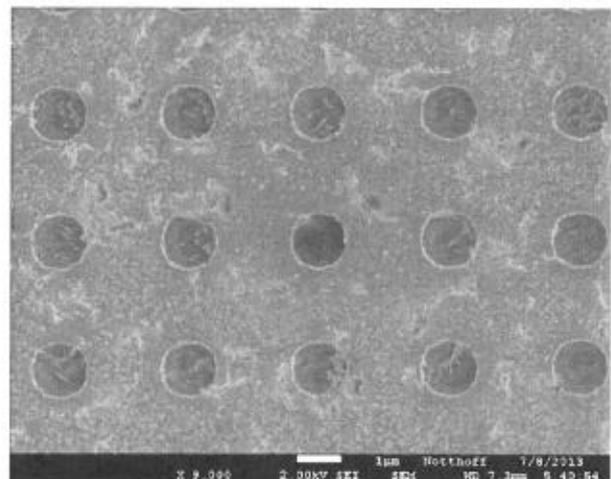
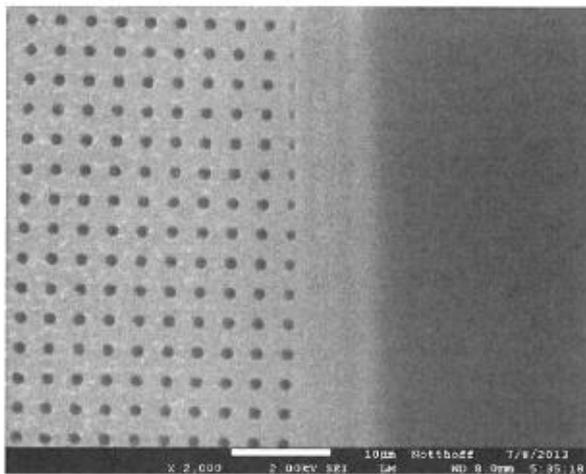


Abb. 56: Vergleich eines geätzten mit einem ungeätzten Bereich auf der Membranoberfläche (REM-Aufnahme)

Abb. 57: Vergrößerte Darstellung des geätzten Bereichs

Dabei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Oberfläche der Membran weitestgehend von der PFSA-Restschicht befreit wurde, die Mikrokanäle jedoch weiterhin bis zur Oberfläche gefüllt sind.

3.4. Aufbau eines Microcontroller gesteuerten Mikrobrennstoffzellenteststands

Zur automatisierten Charakterisierung der Mikro-Brennstoffzellen unter Real-Time Bedingungen wurde ein Teststand aufgebaut. In Abb. 58 ist ein Schaltplan der Teststandsstruktur dargestellt, der die relevanten Parameter beim Brennstoffzellenbetrieb umfasst. Dazu gehören unter anderem Komponenten zur Gasversorgung, zur Temperierung und zur Feuchteregelung der Brennstoffzellen. Das vom Fraunhofer IIS in Dienstleistung entwickelte Blockset übernimmt hierbei

die Einbindung eines leistungsfähigen 32-bit Microcontrollers in die Teststandssteuerung. Dadurch können vorhandene Sensoren zur Messwerverfassung (Druck, Temperatur, Feuchte, Last, etc.) mit den Teilen zur Kontrolle der Umweltparameter (Pumpen, Heizung, Befeuchter, etc.) interagieren.

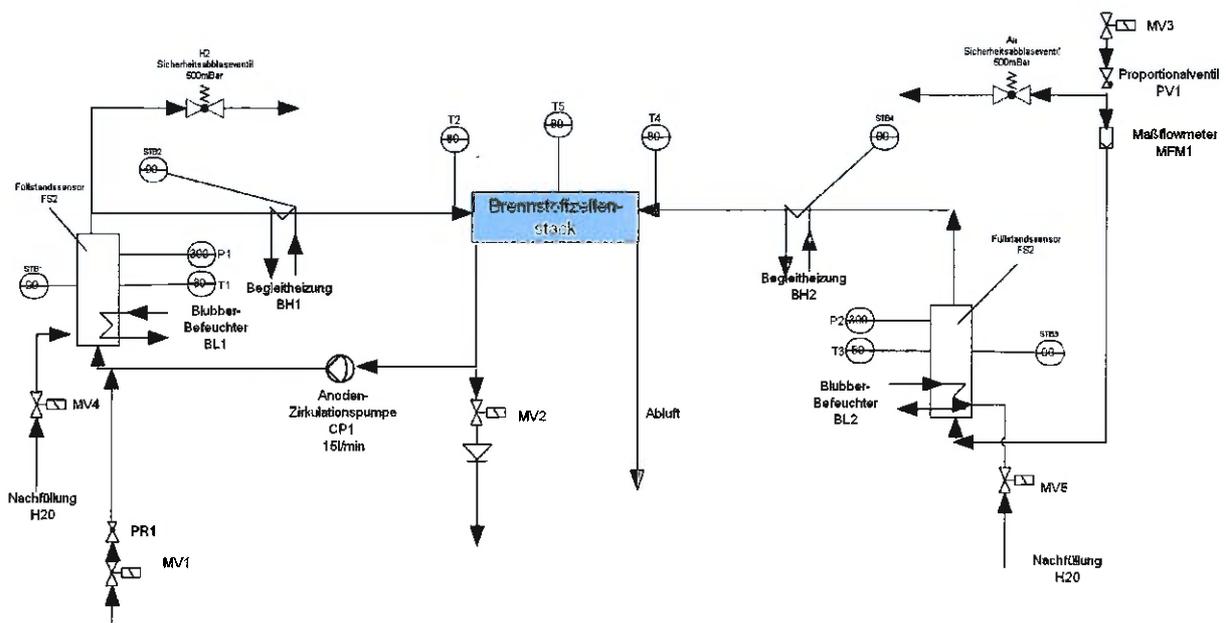


Abb. 58: Schaltplan der Funktionen des Brennstoffzellen-Teststands

Der oben dargestellte Aufbau konnte anschließend erfolgreich umgesetzt werden. Die Integration des Microcontrollers in die Teststandsstruktur sowie der Aufbau der Peripherie konnten realisiert werden, sodass eine Inbetriebnahme erfolgen konnte. Somit steht ein Microcontroller-gesteuerter Aufbau zur Vermessung der Brennstoffzellen zur Verfügung. Die Abbildung ??? zeigt den Teststand und seine elektrische Verschaltung.

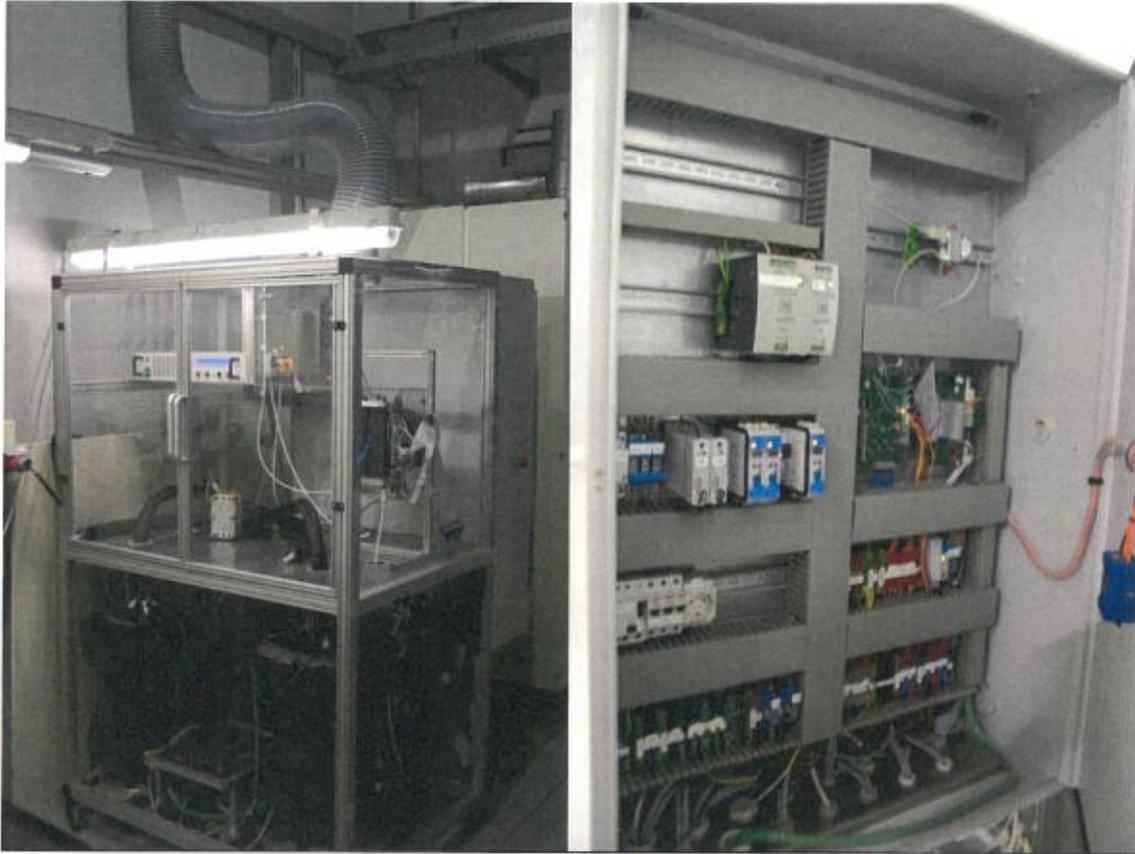


Abb. 59: Bild des Teststandes und seiner elektrischen Komponenten

3.5. Charakterisierung der hergestellten Mikro Membran-Elektroden-Einheiten

Zur Charakterisierung der Mikro Membran-Elektroden-Einheit wurde ein Testpackage konstruiert, welches folgenden Randbedingungen genügt:

- Möglichkeit zum Einbau und Ausbau der Membranen
- Möglichkeit zum Einbau verschiedener Membrangrößen
- Elektrische Kontaktierung der Membran-Elektroden-Einheiten
- Gasversorgung der Zellen
- Hohe Dichtigkeit der Zellen

In einer ersten Version des Testpackages (vgl. Abb. 60) wird die Mikromembran zwischen zwei vergoldeteten Edelmetallplatten platziert, welche über Stromabnehmer-Fahnen den elektrischen Strom der Brennstoffzellen-Reaktion an den Teststand abgeben. Zur Platzierung der Membran

wurde in eine der Platten eine Tasche eingefräst, in welche die Membran eingelegt wurde. Die elektrische Kontaktierung erfolgt somit über Krokodilklemmen an den Stromabnehmer-Fahnen. Für unterschiedliche Membrangrößen können die Metallplatten (Stromabnehmer) in ihrer Ausführung angepasst hergestellt werden. Die Dichtung nach außen erfolgt über Dichtnuten, in die eine elektrisch leitfähige Dichtung eingebracht wird.

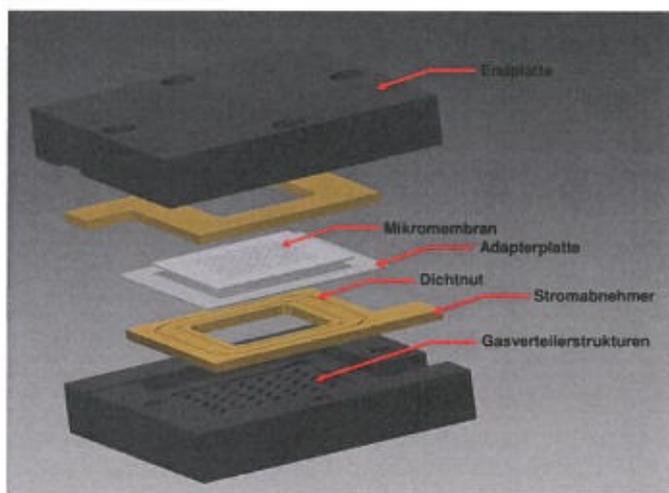


Abb. 60: Skizze des ersten Mess-Packages

Diese kann über einen Dispenser gleichmäßig aufgebracht werden. Eine Adapterplatte verhindert einen Kurzschluss zwischen den beiden Stromabnehmern. Zwei Endplatten aus Kunststoff schließen das Package ab. Diese enthalten die Gasanschlüsse (eingeschraubte SMC-Verbinder) sowie Gasverteilerstrukturen, mit denen die Versorgung der Membran mit den Reaktionsgasen (Wasserstoff und Sauerstoff) gewährleistet wird. Eine

Schraubverbindung zwischen den Endplatten erzeugt den zur Dichtung erforderlichen Druck.

Das Package zeigte in den Test eine ausreichende Dichtigkeit. Jedoch waren die Kunststoffendplatten mechanisch nicht stabil genug, um für eine gleichmäßige Flächenpressung zu sorgen, insbesondere bei Anlegen einer Temperatur während der Charakterisierung. Dies führte zu einer Biegebeanspruchung der Membranen, sodass einige von diesen unter der Belastung rissen. Daher wurde eine zweite Version eines Testpackages konstruiert (vgl. Abb. 61).

Dieses wurde komplett aus Edelstahl gefertigt, wobei nur die mittleren beiden Platten zur Sicherstellung einer guten elektrischen Leitfähigkeit vergoldet wurden. Die Stromabnahme erfolgte nun über eingeschraubte Mini-Bananenbuchsen, die eine deutlich einfachere und reproduzierbare Kontaktierung erlauben. Auf die Adapterplatte konnte durch den Wegfall der eingefrästeten Tasche verzichtet werden, da die elektrische Isolierung von Kathode und Anode nun durch den sich ergebenden Luftspalt sichergestellt wurde. Die Dichtung erfolgte wiederum durch die bewährten Dichtnuten, die mit einer elektrisch leitfähigen Dichtung versehen waren. Die Gasanschlüsse wurde ebenfalls wie bei der vorigen Version über eingeschraubte SMC-Verbinder realisiert. Um eine gute Flächenpressung möglich nur in der Mitte des Packages sicherzustellen, wurde

zwischen den mittleren Metallplatten und den Endplatten ein Stempel eingefügt, der für die Krafteinleitung in der Mitte sorgte. Da dieser Stempel aus Kunststoff war, konnte so ein Kurzschluss über die Endplatten verhindert werden. Auf Gasverteilerstrukturen wurde komplett verzichtet.

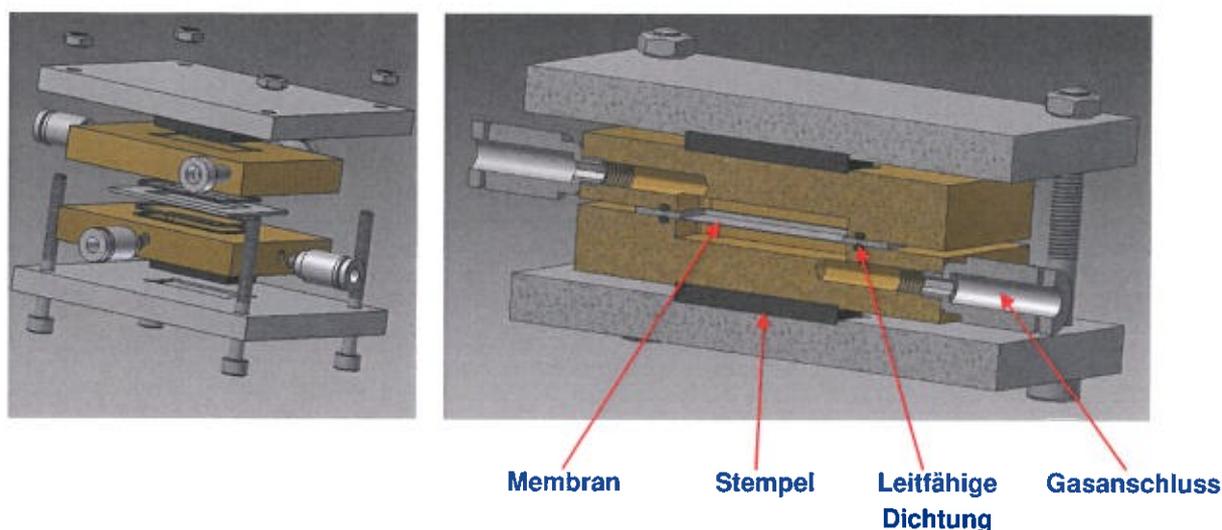


Abb. 61: Skizze des zweiten Mess-Packages (li.) und Schnitt durch das zusammengebaute Package (re.)

Zunächst wurden die vom IMS Chips gefertigten Membranen auf Basis konventioneller SOI-Substrate vermessen. Diese wiesen jedoch ausnahmslos einen Kurzschluss von der Kathode zur Anode auf und konnten somit keine Brennstoffzellenreaktion aufbauen. Bei den Membranen auf Basis der Doppel-SOI-Substrate hingegen konnten keine Kurzschlüsse festgestellt werden. Dies ist ein zentrales Ergebnis des Projekts, denn es belegt die Notwendigkeit der vergrabenen SiO_2 -Schicht in der Membran, da sonst keine Isolation der Elektroden realisiert werden kann.

In den folgenden Abbildungen sind verschiedene Polarisationskurven zu sehen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur ($\text{RT} = 20^\circ\text{C}$) und bei trockener Gasversorgung. Die eingestellten Gasflüsse waren sowohl für Wasserstoff- als auch für die Luftversorgung 20 ml/min.

Abb. 62 zeigt die Polarisationskurve einer Membran, welche beidseitig mit fumiion-Dispersion FLNA 810 beschichtet wurde. In Abb. 63 ist diese Polarisationskurve der Kennlinie einer einseitig beschichteten Membran (grün) gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Leerlaufspannung als auch die maximale Strombelastung deutlich verbessert sind. Das bedeutet, dass die Elektrolyt-Restschicht auf der Oberfläche der Membran tatsächlich den Katalysator bzw.

die Stromableiterschicht verdeckt und so die Brennstoffzellenreaktion verhindert. Somit ist bei einer Beschichtung mittels Auftropfen eine einseitige Beschichtung notwendig.

Durch entsprechende Verdünnung der Dispersion und langsames Ausdampfen des Dispergiermittels konnte die Leistung auf knapp 2 mW/cm^2 weiter gesteigert werden (vgl. Abb. 64, grüne Kurve). Hier stellt es sich jedoch als schwierig heraus, eine Dispersionsmenge zu finden, welche eine ausreichende Füllung der Mikrokanäle – auch im Randbereich – bei gleichzeitig geringer Schichtdicke in der Membranmitte erlaubt. Dies ist durch die Nutzung des Dip Coating-Verfahrens deutlich besser umzusetzen und weitaus reproduzierbarer. Entsprechend ist die Polarisationskurve einer mit DipCoating beschichteten Membran ($v=7 \text{ mm/min}$) deutlich besser und weist eine maximale Leistung von über 4 mW/cm^2 auf (vgl. Abb. 64, blaue Kurve).

Innerhalb der Projektlaufzeit war es nicht möglich, eine Membran zu testen, bei der die Restschicht durch das oben beschriebene Ätzverfahren beseitigt wurde. Die Anwendung des Verfahrens verspricht jedoch aufgrund der bisherigen Ergebnisse eine nochmalige Verbesserung der Leistungsdichte.

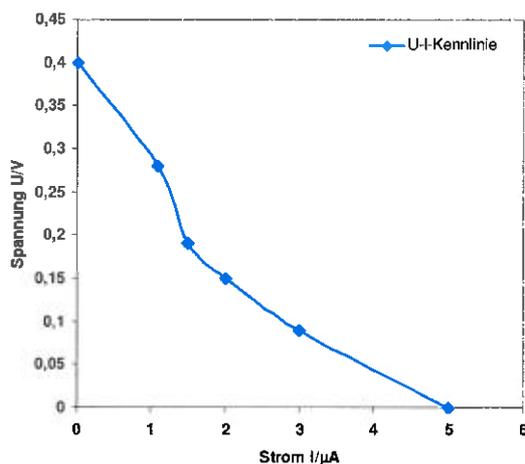


Abb. 62: Polarisationskurve einer beidseitig beschichteten Membran-Elektroden-Einheit

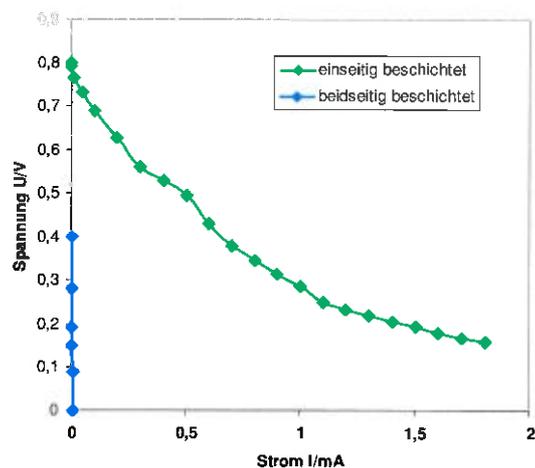


Abb. 63: Polarisationskurven einer einseitig (blau) und einer beidseitig (grün) beschichteten Membran-Elektroden-Einheit

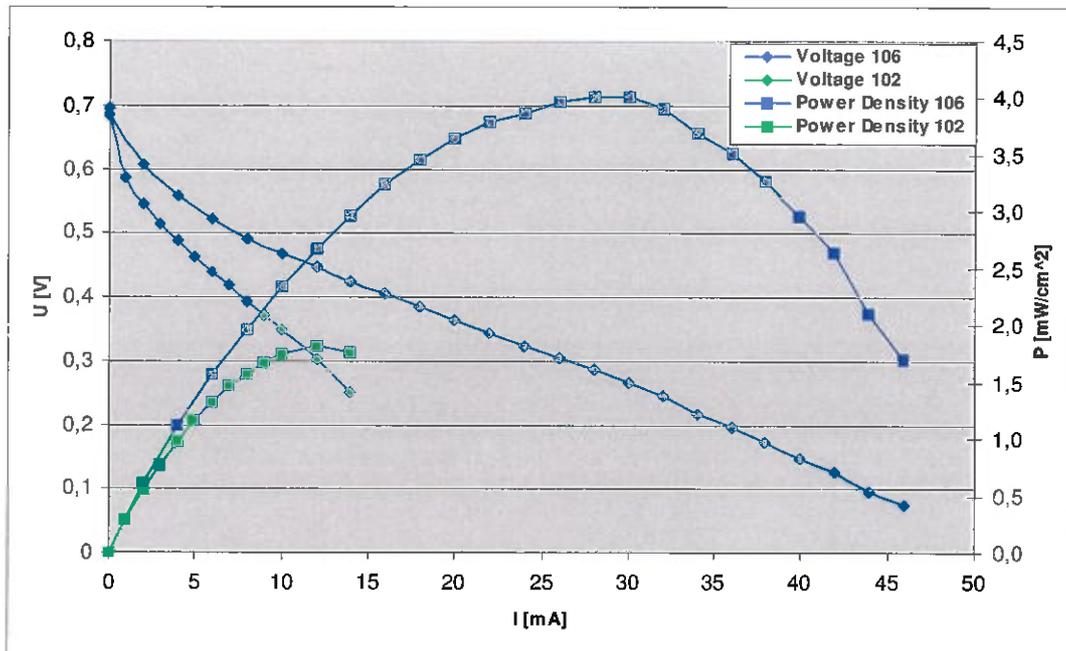


Abb. 64: Polarisationkurven einer einseitig beschichteten (grün) und einer mittels Dip Coating hergestellten (blau) Membran-Elektroden-Einheit

Auf eine Temperierung sowie eine Befeuchtung der Zellen wurde aus verschiedenen Gründen verzichtet, obwohl hierdurch eine nochmalige Leistungssteigerung erreicht werden kann. Diese Leistungssteigerung beruht auf der Tatsache, dass die Reaktivität der Pt-Katalysatoren mit Erhöhung der Temperatur ansteigt. Um dies zu demonstrieren, wurde eine Zelle auf eine Heizplatte gestellt und unterschiedliche Temperaturen eingestellt. Nach einer Temperaturerhöhung wurde jeweils 20 min gewartet, damit sich ein konstantes Temperaturprofil einstellen konnte. Abb. 65 zeigt den Verlauf der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der eingestellten Heizplattentemperatur. Es zeigt sich die erwartete Erhöhung.

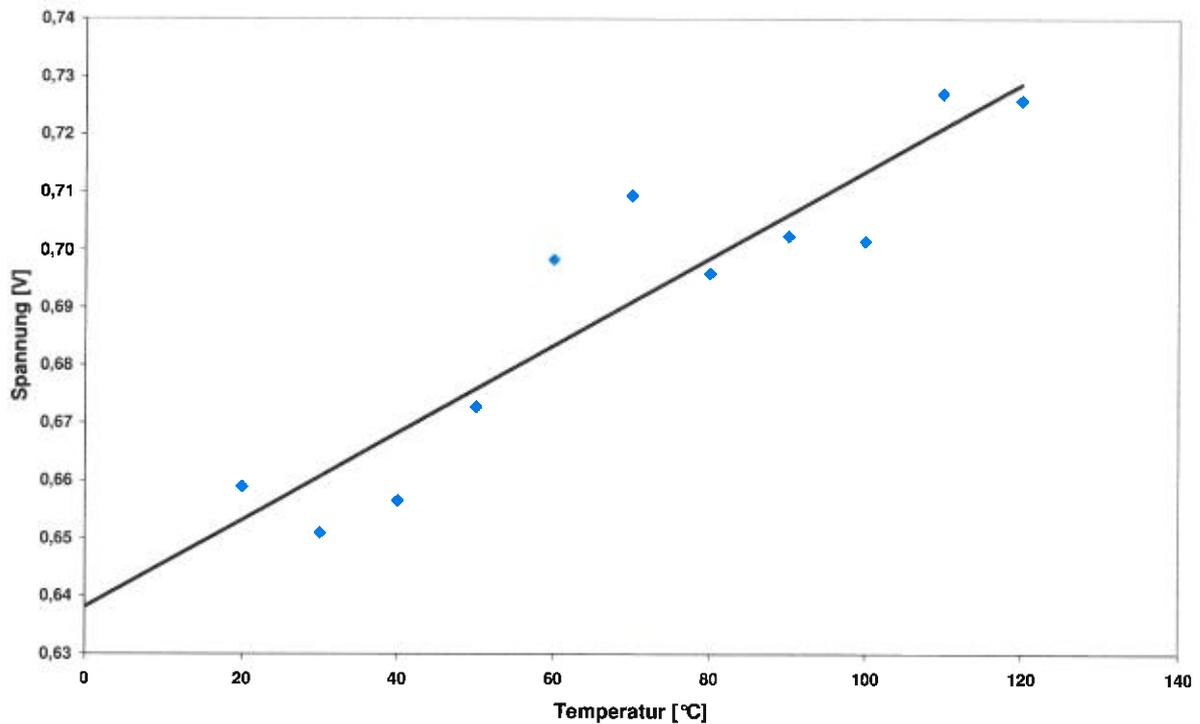


Abb. 65: Leerlaufspannung einer Membran-Elektroden-Einheit in Abhängigkeit der Heizplatten-Temperatur

Eine Befeuchtung der Membran bewirkt, dass das PFSA in den Mikrokanälen Wasser aufnimmt und damit die Leitung der Wasserstoffprotonen durch die Bildung und den Transport von H_3O^+ -Ionen von der Anode zur Kathode stark verbessert wird. Zum einen stellte es sich jedoch als äußerst schwierig heraus, die optimale Feuchte für den Brennstoffzellenbetrieb zu identifizieren. So reagiert die Membran aufgrund der geringen Dicke sehr stark auf Feuchte- und Temperaturschwankungen, weshalb ein reproduzierbarer Messvorgang deutlich erschwert wird. Zum anderen ist die Vermessung bei Umgebungsbedingungen einer späteren Applikation deutlich näher als eine beheizte Zelle, deren Gasversorgung über eine Befeuchtung verfügt. In weiterführenden Untersuchungen ist jedoch der Einfluss der Temperatur und der Feuchte auf den Brennstoffzellenbetrieb weiter zu untersuchen.

3.6. Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung eines geklebten Packages für Mikrobrennstoffzellen

Ein Ziel des Projekts bestand in der Entwicklung eines Verfahrens zum Kleben von zwei Mikro PEM-Einzelzellen zu einer zweizelligen Funktionseinheit, die dann als modularer Baustein zum Aufbau von Brennstoffzellenstapeln variabler Geometrie und Leistung zur Verfügung steht.

Aufgrund der sich als äußerst komplex darstellenden Integration des protonenleitenden Elektrolyts in die Mikrokanäle der Silizium-Trägermembran wurde der Fokus der Entwicklungsarbeiten auf die Verbesserung der Leistungsdichte der Membran-Elektroden-Einheiten gelegt. Die Entwicklung eines Klebprozesses stellt eine Herausforderung an die Identifizierung der richtigen Prozessparameter dar. Das bedeutet, dass eine große Zahl von Versuchen nötig ist, um eine hermetisch dichte, elektrisch gut kontaktierte und reproduzierbar herstellbare Zelle zu erhalten. Dies war innerhalb des Projekts nicht mit dem zuvor beschriebenen Fokus der Entwicklungsarbeiten vereinbar. Es wurde jedoch ein Konzept für ein geklebtes Packages erarbeitet und dieses in einem Dummy demonstriert.

Das Konzept beinhaltet dabei folgende Komponenten:

Komponente	Funktion	Herstellung	Material
Gehäuse	Mechanischer Schutz, elektrischer Isolierung zur Außenwelt, Dichtigkeit, Wasserstoffversorgung	Mikrofräse	PEEK, PMMA, PP
Kathodengitter	Elektrische Kontaktierung Kathode, Luftversorgung Kathode	Laserschneiden	Kupfer (vergoldet)
Stromableiterfolie Anode	Elektrische Kontaktierung Anode	Laserschneiden	Kupfer (vergoldet)
Kontaktstifte	Elektrische Kontaktierung zur Außenwelt	Zukauf	Messing
Nanoport [®]	Gasanschluss Wasserstoff	Zukauf	Kunststoff
Klebefolie	Elektrische Kontaktierung, Dichtung	Zukauf	???? (Sony)

Tabelle 66: Komponenten eines geklebten Mikrobrennstoffzellen-Packages

Eine Prinzipskizze des konstruierten Packages ist in Abbildung ??? zu erkennen. Dabei wurde zunächst ein Laserprozess für die Herstellung eines Kathodengitters aus Kupferfolien erarbeitet. Das Kathodengitter muss dabei ein großes Öffnungsverhältnis bei gleichzeitig guter elektrischer Kontaktierung aufweisen, um auf der einen Seite eine gute Versorgung der Kathode mit Luftsauerstoff zu garantieren und auf der anderen Seite den Strom effektiv auf der aktiven Oberfläche der Membran zu verteilen. Aufgrund der guten Bearbeitbarkeit des Kupfers mittels Laserablation steht somit ein Verfahren zur Verfügung, mit dem eine hohe Variabilität bei gleichzeitig schneller Bearbeitbarkeit möglich ist. Dabei muss beachtet werden, dass ein Stromabnehmer aus Kupfer nur dann für den Brennstoffzellenbetrieb geeignet ist, wenn er mit einer korrosionsfesten Beschichtung, beispielsweise eine Vergoldung, versehen wird. Dies ist

zwingend nötig, da sonst Kupferionen während der Brennstoffzellenreaktion in den Elektrolyten wandern und diesen zerstören.

Die Stromkontakte zur Außenwelt können durch Kontaktstifte, die in elektronischen Geräten eine breite Anwendung finden, realisiert werden. Sie stellen ein Massenprodukt dar und sind dementsprechend kostengünstig.

Zur Umsetzung der Gasversorgung stehen hingegen kaum geeignete Zukauf-Teile zur Verfügung. Aus dem Medizintechnik-Bereich, insbesondere Lab-on-a-Chip Anwendungen sind jedoch so genannte NanoPorts® der Firma Upchurch Scientific erhältlich, welche die geforderten Bedingungen an Größe, Dichtigkeit und Gasvolumenstrom erfüllen.

Der Klebprozess selbst wird durch Klebfolien realisiert, da diese deutliche Vorteile gegenüber Flüssigklebern aufweisen, sowohl in Bezug auf minimalen Klebespalt als auch auf Reproduzierbarkeit und Handling. Für die Fügeebenen, an denen eine elektrische Kontaktierung des Kathodengitters mit der Membran-Elektroden-Einheit nötig ist, können elektrisch leitfähige Klebefolien der Firma Sony zum Einsatz kommen.

Mit den oben beschriebenen Teilen wurde ein Dummy des Packages aufgebaut (vgl. Abb. 67 und 68). Zum Vergleich zeigt die Abbildung auch eine konventionelle Compound-Bipolarplatte, wie sie standardmäßig in den am ZBT entwickelten Brennstoffzellen zum Einsatz kommt.

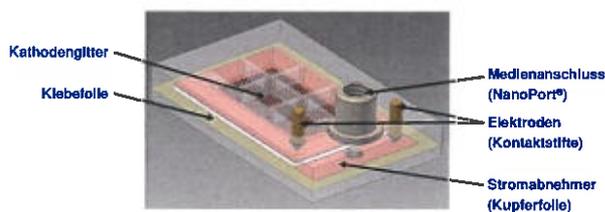


Abb. 67: Prinzipskizze des geklebten Brennstoffzellengehäuses

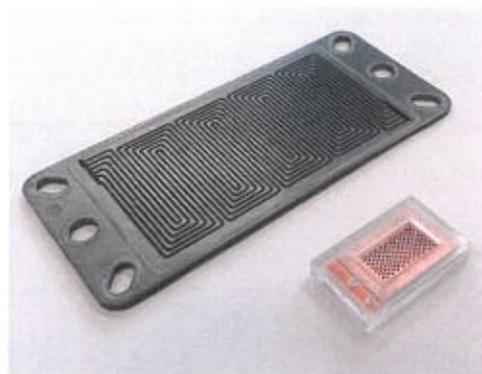


Abb. 68: Bild des aufgebauten Dummy's im Vergleich zu einer konventionellen Brennstoffzellenbipolarplatte

4. Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung *Forschungsstelle 1 (ZBT)*

Die durchgeführten Arbeiten wurden im vorherigen Kapitel in Schwerpunkten zusammengefasst. Die einzelnen vom ZBT gemäß Antrag bearbeiteten Arbeitspakete und die eingesetzten Mannmonate sind in folgender Tabelle dargestellt:

	Name Arbeitspaket	HPA-A	HPA-F
AP 2	Befüllung der anorganischen Membranen mit einem Protonenleiter	9	10
AP 3	Microcontroller-basierter Mikro-Brennstoffzellen Teststand	5	10
AP 4	Aufbau- und Verbindungstechnik Mikrobrennstoffzelle	4	2
AP 5	Charakterisierung der 1 µm Mikrobrennstoffzelle	6	6
AP 7	Charakterisierung der sub 100 nm Mikrobrennstoffzelle	0	0
AP 9	Charakterisierung der Mikrobrennstoffzelle auf Basis Si ₃ N ₄ -Membranen	1	0
AP 10	Entwicklung Klebeprozess für Mikro PEMFC-Einzelzellen	2	2
	Koordination und Berichterstattung / Veröffentlichung	2	0
	Summe	29	30

Die wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Dieser Mitarbeitereinsatz entspricht mit geringen Abweichungen dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

Alle zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen der Forschungsziele beschafften Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien sowie in Anspruch genommenen Dienstleistungen besitzen Beschaffungswerte von jeweils unter 2500 Euro außer der hier aufgelisteten Dienstleistung:

- Erweiterung des am ZBT eingesetzten Matlab/Simulink Blocksets um den 32-bit Mikrocontroller AT32U3A0512 aus der AVR32 Familie
30.000 €

Die Ausgaben zur Beschaffung, die für die Durchführung der Arbeiten aus AP 3 notwendig waren, weichen aufgrund von Preissteigerungen zwischen dem Zeitpunkt der Bewilligung und der Inanspruchnahme um einen Betrag von 5.500 € gegenüber dem bewilligten

Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle ab. Die Differenz wurde durch Umschichtung innerhalb der gültigen 20 %-Regel beglichen.

Forschungsstelle 2 (IMS Chips)

Die von IMS Chips geleisteten Mannmonate gliedern sich wie folgt in die einzelnen Arbeitspakete auf:

	Name Arbeitspaket	HPA-A	HPA-B
AP 1	Si Membranen mit 1µm Kanalstrukturen	24	21
AP 6	Si Membranen mit sub 100nm Kanalstrukturen	0	2
AP 4	Si ₃ N ₄ Membranen mit sub 100nm Kanalstrukturen	4	1
	Summe	28	24

Für die Abscheidung der thermischen SiO₂ und Poly Si Schichten in AP1 und AP6 wurden 2 CVD Quarzrohre beschafft, die in das bestehende Horizontalofensystem der Fa. Centhrotherm integriert wurden. Centhrotherm ist hierbei der Alleinlieferant für diese Quarzrohre. Preis für die Quarzrohre betrug **26.078.- EUR**.

Desweiteren wurde Im Rahmen des Förderprojektes eine Pt Sputterkathode beschafft. Diese Pt Sputterkathode diente der gezielten Abscheidung von dünnen Pt Katalysatorschichten auf den Membranlochmasken für die Herstellung der Anoden- und Kathodenflächen. Diese Sputterkathode wurde in die am IMS bestehende Sputteranlage Z590 der Fa. Leybold installiert.

Die Sputterkathode besteht aus einer 0.5mm dünnen Pt Folie, die auf eine Cu Halteplatte eutektisch gebondet wurde. Dieses Verfahren ermöglicht es kostengünstig sehr teure Edelmetalle grossflächig auf Kathoden aufzubringen, erfordert aber sehr grosse technologische Erfahrung und Prozess Know-How.

Die Fa. Schulz Vakuum- und Steuerungstechnik hat jahrzentelange Erfahrung auf diesem speziellen Gebiet der Kathodenherstellung und ist für diesen speziellen Kathodentyp für die Sputteranlage Z590 der Alleinlieferant. Preis für die Sputterkathode betrug **13.771.- EUR**.

5. Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Die geleisteten Arbeiten der beiden beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Projektzeitraums (01.08.2011-31.07.2014) weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens und zum Erreichen der Projektziele notwendig.

Die Herstellung von dünnen Siliziummembranen, die über durchgängige Mikrokanäle verfügen und auf deren Oberflächen aus zwei unterschiedlichen Metallen bestehende, min. 100 nm dicke Schichten abgeschieden werden, stellt eine große Herausforderung an die Prozesstechnologie dar. Insbesondere der intrinsische Stress innerhalb der freitragenden Membran muss derart eingestellt werden, dass es nicht zu Rissbildungen kommt, wodurch die Membran unbrauchbar werden würde. Dieser herausfordernde Entwicklungsschritt stellte von Beginn des Projekts an das zentrale wissenschaftliche und technische Risiko dar. Dementsprechend kam es im Verlauf des Projekts zu Verzögerungen bei der Prozessierung der Membranen, wodurch eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate notwendig wurde. Aufgrund der Erfahrungen, die innerhalb des Projekts in diesem Bereich gewonnen wurden, wurde die Erhöhung der Porosität durch Minimierung des Kanaldurchmessers auf weniger als 100 nm (AP 6, *Si-Membranen mit sub 100 nm Kanalstrukturen*) verzichtet.

Im Verlauf des Projekts konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine elektrisch isolierende Schicht innerhalb der Membran zwingend erforderlich ist, da es sonst zu elektrischen Kurzschlüssen zwischen Kathode und Anode kommt. Daraus ergab sich, dass eine Umsetzung der Membran-Elektroden-Einheit durch dünne Si_3N_4 -basierte Membranen nach derzeitigem Stand der Technik nicht möglich ist, da die bei den Silizium-basierten Membranen verwendete Cr-/Pt-Schicht nicht genutzt werden kann. Zwar konnten Si_3N_4 -Membranen erfolgreich in einer Dicke von 1,8 μm hergestellt werden, es war jedoch nicht möglich, eine Stromableiter-/Katalysatorschicht auf diesen Membranen zu integrieren. Dies hatte zur Folge, dass eine Charakterisierung dieser Membranen, wie es in AP 8 (*Charakterisierung der Mikrobrennstoffzelle auf Basis Si_3N_4 -Membranen*) beabsichtigt war, nicht durchgeführt werden konnte.

Zudem stellte sich die Integration des protonenleitenden Elektrolyten als besonders herausfordernd dar. Entgegen der ursprünglichen Planung wurde das Verfahren des Tauchbeschichtens gewählt, da es sich als einzig geeignetes sowie reproduzierbares Verfahren erwies. Dies hatte zur Folge, dass ein Dip Coater mit angepassten Parametern aufgebaut werden musste. Darüber hinaus mussten erhebliche Anstrengungen in Bezug auf die Wahl der richtigen Elektrolyt-Dispersionen und deren Verarbeitungsparameter aufgewendet werden. Der sich durch

das Dip Coating ergebenden Restschicht auf den Oberflächen der Membran musste zudem durch die Entwicklung eines angepassten Plasma-Ätzverfahrens begegnet werden. Insgesamt mussten daher deutlich mehr Personenmonate auf AP 2 verwendet werden als im Zeit- und Personalplan ursprünglich eingeplant.

Durch die sich ergebende zeitliche Verzögerung bei der Herstellung der Membranen wie auch der vollständigen Membran-Elektroden-Einheit konnten zudem Entwicklungsarbeiten zur Aufbau- und Verbindungstechnik aus AP 10 (*Entwicklung Klebprozess für Mikro PEMFC-Einzelzellen*) nicht in vollem Umfang durchgeführt werden.

6. Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Die Funktionendichte in heutigen mobilen Elektronikgeräten wie Smartphones, Tablet-PC's, Laptops oder kabellosen Musikboxen (mobile audio) hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Parallel dazu ist der Energiebedarf dieser Geräte stetig gestiegen, wohingegen die Energiedichte heutiger Batterien kaum an Kapazität hinzugewinnen konnte (vgl. Abb. 69).

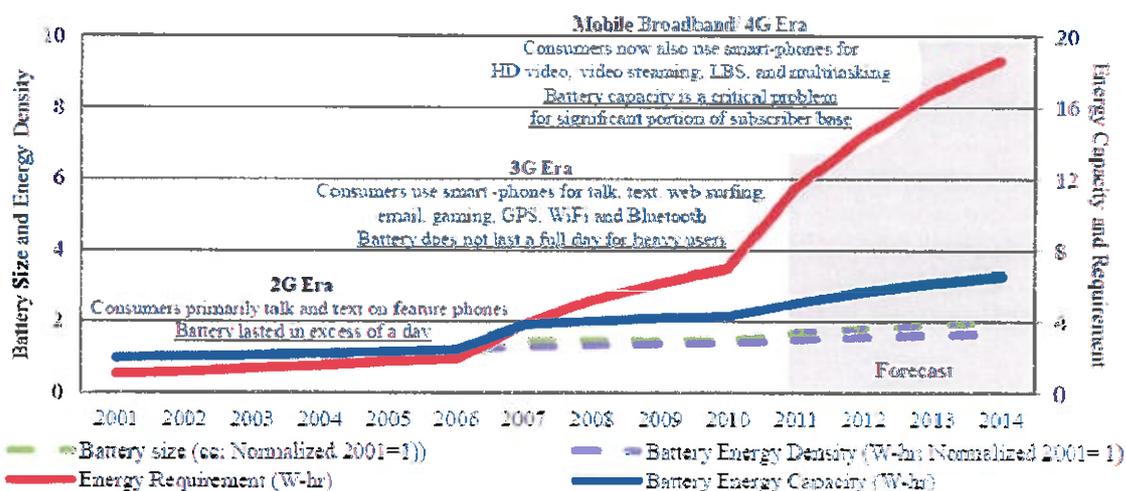


Abb. 69: Entwicklung des Energiebedarfs von Smartphones im Vergleich zur Entwicklung der elektrischen Kapazität von Batterien

Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahren Geräte zur mobilen Energieversorgung etabliert, die immer dann benötigt werden, wenn keine Steckdose zur Verfügung steht, beispielsweise auf Reisen, beim Camping oder anderen Outdoor-Aktivitäten.

Gerade im Bereich der Brennstoffzellentechnik drängen derzeit verschiedene Systeme auf den Markt, welche die Vorteile der Brennstoffzelle (hohe Energiedichte, schnelle Wiederaufladbarkeit, Netzunabhängigkeit) nutzen. Beispiele für bereits kommerziell verfügbare Systeme bzw. kurz vor der Markteinführung stehende sind:



myFC „Powertrek“



Neah Power Systems „Buzzbar“



Brunton „Hydrogen Reactor“



Intelligent Energy „Upp“



eZelleron „E-Zell 1“



**Rohm Semiconductor/Aquafairy
„Solid Hydrogen Fuel Cell Charger“**

Abb. 70: Übersicht über kommerziell verfügbare bzw. vor der Markteinführung stehende Mikrobrennstoffzellensysteme

Um mittelfristig die Größe dieser Geräte weiter zu minimieren und ein System zu entwickeln, welches direkt als Ersatz für Akkumulatoren in den elektronischen Geräten genutzt werden kann, spielt der Einsatz der Mikrosystemtechnik eine entscheidende Rolle. Insbesondere Silizium-basierten Mikrobrennstoffzellen wird ein hohes Potenzial zugeschrieben, da sie mit etablierten Prozessen der Halbleitertechnik hergestellt werden können und damit für die Massenfertigung geeignet sind.

In diesem Projekt konnte gezeigt werden, wie eine Membran-Elektroden-Einheit aufgebaut sein muss, um vollständig durch Methoden der MEMS-Technik hergestellt werden zu können. Es wurden Verfahren entwickelt, die von hohem wissenschaftlichem Wert sind. Dazu gehört insbesondere die Entwicklung von mesoporösen Mikromembranen, die ultradünne Brennstoffzellenmembranen bei hoher mechanischer Stabilität ermöglichen und somit den Ohm'schen Widerstand minimieren. Dies stellt einen bedeutenden Beitrag bei der Weiterentwicklung von Mikrobrennstoffzellen dar.

Weiter konnte gezeigt werden, welchen Einfluss die Beschaffenheit einer gesputterten Stromableiter-/Katalysatorschicht auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellenelektroden hat. Damit steht eine Methode zur Verfügung, die konventionelle Gasdiffusionselektroden überflüssig macht und somit Mikrobrennstoffzellen mit einer Kompaktheit ermöglicht, die deutlich über den Stand der Forschung hinausgeht.

Ferner wurde ein Verfahren entwickelt, welches es ermöglicht, poröse Materialien mit nanopartikulären Dispersionen, in diesem Fall dem protonenleitenden Elektrolyt, zu beschichten. Dieses Verfahren kann auch in anderen Anwendungen genutzt werden.

Die späteren Anwendungen dieser Technik finden sich besonders in Massenmärkten wie mobilen elektronischen Geräten, beispielsweise der Konsumerelektronik, der Medizintechnik oder Sensorik. Bei allen diesen elektronischen Geräten stellt die Energieversorgung eine zentrale Herausforderung dar. Oft sind KMU hier direkt oder indirekt beteiligt, sei es als Hersteller der Geräte oder als Zulieferer für Komponenten. Somit leisten die im Projekt erzielten Ergebnisse einen wichtigen Beitrag bei der Stärkung von deutschen KMU aus dem Bereich der Mikrosystemtechnik

Die im Projekt adressierten Themen leisten einen Beitrag auf die Frage nach der Energieversorgung portabler Elektrogeräte, sowohl im Hinblick auf mobile Ladegeräte, aber auch als Ersatz für Akkumulatoren in den Geräten selbst. Denn durch die höhere Energiedichte eines Mikrobrennstoffzellensystems kann eine signifikant längere Laufzeit der Geräte erreicht werden, abhängig vom Energiespeichersystem.

Besondere Bedeutung der Forschungsergebnisse kommen somit insbesondere den Wirtschaftszweigen in den Bereichen der Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen, der Herstellung von elektrischen Ausrüstungen sowie der Energieversorgung, der Telekommunikation und der Informationstechnologie zu Gute.

Zahlreiche Unternehmen arbeiten an der Markt- und Wettbewerbsfähigkeit von Brennstoffzellensystemen und haben in diese Entwicklung seit Jahren erhebliche Mittel investiert. Sie alle haben ein massives Interesse an Weiterentwicklungen, wie sie in diesem Projekt erfolgreich umgesetzt wurden, um die Markt- und Wettbewerbschancen der Brennstoffzellentechnologie verbessern.

Die Ergebnisse des Projekts kommen unter anderem dem unter Leitung der IKAM GmbH und Beteiligung des ZBT gegründeten ZIM-Kooperationsnetzwerks („Brennstoffzellen in Serie“, „BIS-NET“), bestehend aus 10 KMU und 2 begleitenden Großunternehmen zugute. Innerhalb des Netzwerks kooperieren Firmen und Forschungspartner in verschiedenen Projekten mit dem Ziel, die gesamte Wertschöpfungskette der Produktion von portablen Brennstoffzellensystemen mit kleinen Leistungen (bis 50 W) abbilden zu können. Damit steht eine starke Verwertungsplattform der Ergebnisse zur Verfügung.

Aufbauen auf den erzielten Ergebnissen des Vorhabens kann die weitere Verwertung mit Partnern aus Industrie und Forschung folgende Hauptzielrichtungen haben:

- Entwicklung von Mikro-Brennstoffzellen-Stapeln (Stacks) mit höherer Leistung (5 Watt)

- Entwicklung eines Halbleiter-basierten Packages zur Verkapselung der Brennstoffzelle
- Entwicklung einer miniaturisierten Peripherie: Elektronik, Gasversorgung, etc.
- Entwicklung von Wasserstoffspeichern

Diese Entwicklungsziele können unter anderem mit den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen in ZIM-Vorhaben realisiert werden.

Es ist damit zu rechnen, dass die oben beschriebenen Folgeaktivitäten innerhalb von 4 Jahren erste Prototypen eines vollständigen Mikro-Brennstoffzellensystems hervorbringen.

Der Markt für die angestrebten Applikationen der Mikro-Brennstoffzelle ist ein Massenmarkt. Dies konnte beispielsweise in einer Studie von Lilliputian, Inc. gezeigt werden. So steigt die Bereitschaft der Gesellschaft, sich ein portables Ladegerät anzuschaffen, stetig und 52 % der Befragten sind bereit, einen Preis von 150 \$ oder darüber zu bezahlen (vgl. Abbildung 71).

Auch in der Energieversorgung netzautarker Sensorsysteme ist ein großes Marktpotential zu erwarten.

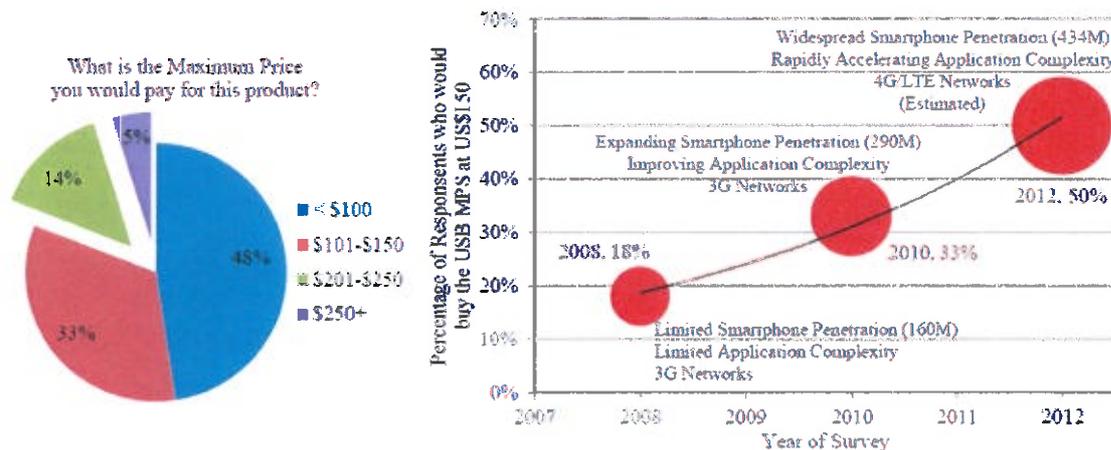


Abb. 71: Bereitschaft zum Kauf eines portablen Brennstoffzellen-Ladegerätes zu einem Preis von 150 \$²⁰⁾

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftliche Veröffentlichungen

	umgesetzte Maßnahmen	Datum	Erläuterung
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
	1. Sitzung	23.11.2011	Vorstellung und Diskussion des Projektkonzepts
	2. Sitzung	26.06.2012	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
	3. Sitzung	06.02.2013	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
	4. Sitzung	27.11.2013	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
	5. Sitzung	17.07.2014	Vorstellung der Gesamtergebnisse des Projekts; Perspektiven und geplante Nachfolgeaktivitäten auf dem Gebiet siliziumbasierter Mikrobrennstoffzellen
B	Messen		
	Messe HMI 2012	23.04.- 27.04.2012	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand der FS 1 (ZBT)
	Messe HMI 2013	08.04.- 12.04.2013	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand der FS 1 (ZBT)
	Messe HMI 2014	07.04.- 11.04.2014	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand der FS 1 (ZBT)
C	akademische Lehre		
1	studentische Hilfskräfte	laufend	
2	Bachelorarbeit	Dez. 2013	Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen
D	Konferenzen und Workshops		
	Workshop „Beams & More“	08.10.2010	Vorstellung des geplanten Konzepts zur Entwicklung einer halbleiterbasierter Mikrobrennstoffzelle
	AIF-Brennstoffzellenallianz, Duisburg	23.05.2012	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
	CENIDE Graphen-Treffen	16.01.2014	Vortrag zur Nutzung von Graphen in halbleiterbasierter Mikrobrennstoffzellen
	Fuel Cells 2014 Science & Technology	03.04.- 04.04.2014	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag

	AIF-Brennstoffzellenallianz, Duisburg	18.04.2014	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster
E	Berichte		
1	Zwischenbericht	2011	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse
2	Zwischenbericht	2012	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse
3	Zwischenbericht	2013	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse
	geplante Maßnahmen	Datum	Erläuterung
F	Konferenzen und Workshops		
	IMS Workshop "Beams & More"	06.12.2014	Vortrag zum Thema „Herstellungsmöglichkeiten der Mikrosystemtechnik im Bereich Mikrobrennstoffzellen“
	6. NRW-Nanokonferenz	01.12.- 02.12.2014	Poster zum Thema „siliziumbasierte Mikrobrennstoffzellen“
G	wissenschaftliche Publikationen in internationalen Zeitschriften		
	J. Power Sources	Anfang 2015	Umfassende Veröffentlichung der Projektergebnisse
H	wissenschaftliche Publikationen in anwendungsnahen Medien		
1	Internetseiten der Forschungsstellen	nach Projektabschluss	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
I	Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre		
1	Die Forschungsergebnisse werden in die akademische Lehre in Duisburg über den mit dem ZBT zusammenarbeitenden "Lehrstuhl für Energietechnik" der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg) übernommen.		

8. Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 17033 N " Entwicklung einer ultradünnen Si- bzw. Si₃N₄-basierten Mikro-PEM Brennstoffzelle mit nanostrukturierten protonenleitenden Kanälen " (01.08.2011 – 31.07.2014) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AIF gefördert.

9. Unterschriften

Forschungsstelle 1 (ZBT)

Projektleiter FS1: Benedikt Funke

Zentrum für Brennstoffzellen Technik

ZBT GmbH



Forschungsstelle 2 (IMS)

Projektleiter FS2: Florian Letzkus

Institut für Mikroelektronik Stuttgart

IMS CHIPS

