

Einfluss von DC- und AC-Versorgungsspannungen auf Dünnschicht-Drucksensoren aus ZrO₂

M. Mathis¹, D. Vollberg², G. Schultes²

¹FITT gGmbH, Saarferstraße 16, 66117 Saarbrücken, Germany

²Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, Goebenstraße 40, 66117 Saarbrücken, Germany

Zusammenfassung

ZrO₂ (3 mol% Y₂O₃ stabilisiert) eignet sich aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften wie geringem E-Modul, hoher Biegefestigkeit und hoher Bruchzähigkeit hervorragend als Membranmaterial für Drucksensoren. In Kombination mit Dünnschichten kann ein leistungsfähiges, ausfallsicheres und kostengünstiges Sensorkonzept ohne Isolationsschicht realisiert werden. Nach diesem Konzept aufgebaute Sensoren wurden bis zu Temperaturen von 250 °C charakterisiert und zeigten ein stark von der Versorgungsspannungsart abhängiges Verhalten. Während mit Wechselspannung betriebene Sensoren keinerlei Auffälligkeiten zeigen, kommt es bei mit Gleichspannung betriebenen Sensoren zu systematischen Ausfällen. Bei diesen Sensoren zeigen sich lokale Abplatzungen der Dünnschicht, die eine starke Drift des Nullsignals bewirken. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die Sauerstoffionenleitfähigkeit von stabilisiertem ZrO₂ und ein vorliegendes Gleichspannungsfeld.

Keywords: Drucksensorik, piezoresistive Dünnschicht, Zirkonoxid, Sauerstoffionenleitfähigkeit, Trägerfrequenzmesstechnik

ZrO₂ als Federwerkstoff

Eine Standard-Drucksensorvariante zur präzisen Messung hoher Drücke besteht aus einer Stahlmembran mit Isolationsschicht und einer piezoresistiven Dünnschicht. Die Herstellung der notwendigen Isolationsschicht ist aufwendig und teuer. Bei der Verwendung von elektrisch isolierenden, keramischen Membranmaterialien kann hingegen auf eine Isolationsschicht verzichtet werden. Standardmäßig werden daher kostengünstige Drucksensoren aus Al₂O₃-Membranen in Kombination mit Dickschichten eingesetzt. Diese Sensoren sind jedoch ungenauer und instabiler als Dünnschichtsensoren. Anstelle von Al₂O₃ kann mit 3 mol% Y₂O₃-stabilisiertes ZrO₂ (3Y-TZP) als Membranmaterial eingesetzt werden [1]. 3Y-TZP hat im Vergleich zu Al₂O₃ ein um 40 % geringeres E-Modul, was bei gleicher Materialbelastung zu höheren Dehnungen und folglich einem höheren Sensorsignal führt. Gleichzeitig sind die Biegespannungsfestigkeit und Bruchzähigkeit von 3Y-TZP um ein Vielfaches höher als bei Al₂O₃, wodurch (bei gleicher Membranstärke) eine höhere Überlastsicherheit erreicht wird. Durch die geringe mittlere Kristallitgröße von ca. 0,4 µm kann 3Y-TZP sehr gut in Kombination mit piezoresistiven Dünnschichten eingesetzt werden. Feinkristallines 3Y-TZP wird aufgrund

seiner guten Sauerstoffionenleitfähigkeit [2] ab 300 °C u.a. als Werkstoff für Lambdasonden, Brennstoffzellen und Sauerstoffpumpen eingesetzt.

Sensoraufbau

Der Aufbau der Drucksensoren mit 3Y-TZP-Membranen erfolgte mittels einer Keramik-Metall-Klemmverbindung, wie in Abb. 1 dargestellt. Die durch Ringbuckelschweißen der Edelstahlkörper realisierte Verbindung dient, sowohl zur Fixierung der Keramikmembran, als auch zum Abdichten des Sensors. Wird der Sensor mit Druck beaufschlagt, führt dies zu einer Verformung der Membran. Mittels einer piezoresistiven Sensorschicht wird diese Verformung in ein elektrisches Signal gewandelt. Die Abfolge der Herstellungsschritte der Sensoren wird im Folgenden kurz erläutert.

Bei Verwendung von Dünnschichten ist eine möglichst geringe Oberflächenrauheit von Vorteil. Daher wurden die 3Y-TZP-Membranen zunächst geläppt und poliert. Anschließend wurden piezoresistive Dünnschichten auf die Membranen gesputtert. Als Sensorschichten wurden hochempfindliche, kohlenstoffhaltige Schichten [3, 4], auf Chrom basierende Schichten und Platin verwendet. Die gesputterten Schichtdicken lagen zwischen 100 und 200 nm. Mittels eines

Pikosekundenlasers wurden Wheatstone-Messbrücken, gemäß Abb. 2 in die Dünnschichten strukturiert. Diese strukturierten Membranen wurden anschließend getempert und durch Ringbuckelschweißen zweier Edelstahlkörper zum oben beschriebenen Sensor komplettiert. Die Kontaktierung der strukturierten Messbrücken erfolgte mittels Aluminiumbonddrähten.

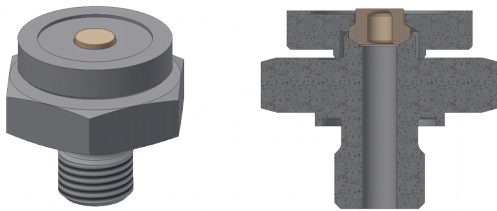


Abb. 1: links: CAD-Modell der Drucksensoren, bestehend aus einem Edelstahlgrundkörper mit Rohrgewinde, einer ZrO₂-Membran und einem an den Grundkörper geschweißten Edelstahlniederhalter, rechts: Darstellung des Sensoraufbaus im Schnitt

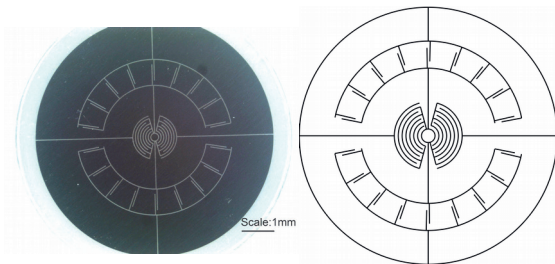


Abb. 2: links: Beschichtete und mittels Pikosekundenlaser strukturierte 3Y-TZP-Membran, rechts: Strukturierungslayout für eine Wheatstone-Messbrücke

Versuchsdurchführung

Die Charakterisierung der Sensoren wurde an einem pneumatischen Druckprüfstand mit Stickstoff als Medium durchgeführt. Der Anschluss der Messbrücke erfolgte in 6-Leitertechnik mittels eines Q.bloxx EC A106-Moduls für Messbrücken der Fa. Gantner Instruments. Die Speisung der Messbrücke kann hier sowohl mit Gleichspannung, als auch mit Wechselspannung (Trägerfrequenz) erfolgen. Die Trägerfrequenz kann auf 600 Hz oder 4,8 kHz eingestellt werden. Um die Frequenz der Versorgungsspannung variieren zu können kam eine zweite Messanordnung, bestehend aus einem Oszillator (Modell: 33120A) der Fa. Agilent, einem Lock-In-Verstärker (LIA-MVD-200-L) der Fa. Femto

und einem Q.bloxx EC A106-Modul für Messbrücken der Fa. Gantner, zum Einsatz.

Der am Sensor anliegende Druck wurde mit Hilfe eines hochgenauen CPC8000 Druckcontrollers der Fa. Wika geregelt. Die Sensoren wurden zunächst bei Temperaturen von 30, 85 und 120 °C hinsichtlich Nullpunkt, Empfindlichkeit, Linearität, Hysterese und Kriechen charakterisiert. Die Speisung der Messbrücke erfolgte hierbei stets mit 5 VDC. Weiterhin wurde die Stabilität des Nullsignals der Sensoren bei 250 °C untersucht, wobei die Messbrücken mit 2,5 VDC, 5 VDC sowie 5 VAC gespeist wurden. Für den Betrieb mit Wechselspannung wurden die Frequenzen 600 Hz, 1 kHz, 4,8 kHz und 10 kHz verwendet. Ein Sensor wurde bei 200 °C hinsichtlich Nullpunkt, Empfindlichkeit, Linearität, Hysterese und Kriechen charakterisiert. Die Versorgung der Brücke erfolgte mit 5 VAC und einer Frequenz von 600 Hz.

Ergebnisse

Bei den Charakterisierungsmessungen der Drucksensoren bis 120 °C kam es zu keinen Auffälligkeiten. Es wurden Linearitätsfehler von 0,33-1,6 % bei Empfindlichkeiten von bis zu 12 mV/V (Nenndruck: 250 bar) erreicht. Bei den Stabilitätsmessungen des Nullsignals zeigte sich ein großer Unterschied zwischen den mit AC und den mit DC betriebenen Drucksensoren.

Ab Temperaturen von 150 °C wurde bei den mit DC betriebenen Sensoren eine starke Drift des Nullsignals von mehreren mV/V, sowie starkes Rauschen des Nullsignals festgestellt. Diese Effekte zeigten sich völlig unabhängig von der verwendeten Dünnschicht. Die Ausfälle der Sensoren wurden auch von optischen Veränderungen der Dünnschicht begleitet. In allen Fällen kam es zu einer optischen Veränderung der Dünnschichtbereiche und der Kontaktpads mit dem höchsten elektrischen Potential. In Abb. 3 ist beispielhaft der betroffene Bereich der Dünnschicht dargestellt. Die hier erkennbaren Verfärbungen reichen nur in die Anfangsbereiche der strukturierten Widerstände hinein. In Bereichen mit niedrigerem Potential liegen keine Verfärbungen vor. Zur genauen Analyse der Dünnschicht wurden die ausgefallenen Sensoren mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht. Dabei konnten die optisch veränderten Bereiche der Dünnschicht, wie in Abb. 4 zu sehen, als

Bläschen und damit einhergehende Schichtabplatzungen identifiziert werden.

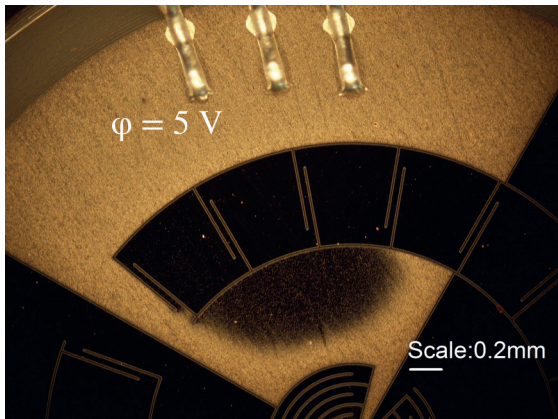


Abb.3: Mittels Dunkelfeldmikroskopie dargestelltes Kontaktpad (5 VDC) eines bei 250 °C mit 5 VDC betriebenen 3Y-TZP-Drucksensors mit kohlenstoffhaltiger Dünnschicht. Die Bereiche des Kontaktpads, die auf Versorgungsspannung liegen sind deutlich verfärbt.

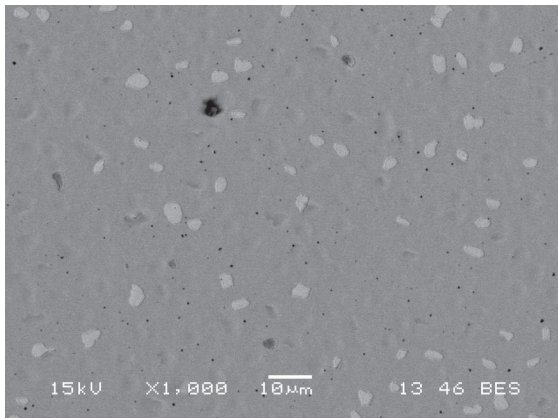


Abb.4: Mittels REM dargestelltes Kontaktpad (5 VDC) eines bei 250 °C mit 5 VDC betriebenen 3Y-TZP-Drucksensors mit kohlenstoffhaltiger Dünnschicht. Die optisch veränderten Bereiche der Dünnschicht können klar als Bläschen und Abplatzungen der Schicht identifiziert werden.

Im Gegensatz zu den geschilderten Beobachtungen bei DC-Speisung, zeigten sich bei den mit AC betriebenen Drucksensoren weder Driften oder Rauschen des Nullsignals, noch optische Veränderungen der Dünnschicht. Das Nullsignal über 90 h eines mit 2,5 VDC betriebenen und eines mit 5 VAC (Trägerfrequenz 4,8 kHz) betriebenen Sensors bei 250 °C sind in Abb. 5 dargestellt. Die

Unterschiede in der Performance der Sensoren sind klar zu erkennen. Das Nullsignal der mit 2,5 VDC versorgten Messbrücke ändert sich in den 90 h um bis zu 3,5 mV/V. Bei der mit 5 VAC versorgten Messbrücke spielen sich die Änderungen des Nullsignals hingegen im $\mu\text{V/V}$ -Bereich ab. Bei den Signalsprüngen dieses Sensors am Anfang und am Ende der Messung handelt es sich um den Temperaturkoeffizienten des Nullpunkts, den sogenannten TK0. Der TK0 gibt die Änderung des Nullsignals pro Änderung der Temperatur an und liegt hier bei $-2,38 \mu\text{V/V/K}$.

In weiteren Messungen zeigte sich, dass das Nullsignal der mit Wechselspannung betriebenen Sensoren auch bei geringeren Frequenzen (600 Hz und 1 kHz) und höheren Frequenzen (10 kHz) äußerst stabil bleibt. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass mit 5 VDC betriebene Sensoren bei hohen Temperaturen deutlich stärkere Nullsignaländerungen zeigen als mit 2,5 VDC betriebene Sensoren.

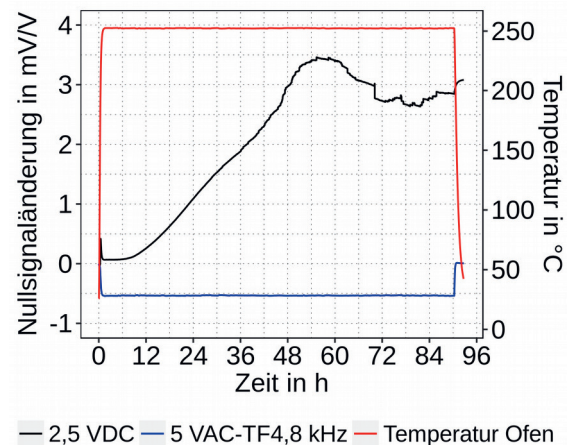


Abb.5: Nullsignaländerung über 90 h eines mit 2,5 VDC und eines mit 5 VAC (4,8 kHz Trägerfrequenz) betriebenen 3Y-TZP-Drucksensors bei 250 °C. Das Nullsignal des mit AC betriebenen Sensors bleibt im Gegensatz zum Nullsignal des mit DC betriebenen Sensors auch bei 250 °C stabil.

Um auch die Sensoreigenschaften der mit Wechselspannung betriebenen Sensoren bei hohen Temperaturen und Druck zu überprüfen wurde ein Sensor im pneumatischen Druckprüfstand bei 205 °C bezüglich Empfindlichkeit, Linearität und Kriechen charakterisiert. Bei diesem Sensor wurde zuvor über mehrere Tage bei 250 °C die

Stabilität des Nullsignals überprüft. Als Sensorschicht wurde in diesem Fall eine kohlenstoffhaltige, hochempfindliche Dünnschicht verwendet. Die ermittelten Kenngrößen des Sensors sind in Tab. 1 aufgeführt. Diese liegen auch bei 205 °C immer noch in einem akzeptablen Bereich. Die Kennlinie des Sensors ist in Abb. 6 dargestellt.

Tab. 1: Kenngrößen eines mit 5 VAC (600 Hz) betriebenen 3Y-TZP-Sensors (Nenndruck: 250 bar) bei 205 °C

Kenngröße	3Y-TZP Sensor
Empfindlichkeit	7,52 mV/V
Linearitätsfehler	0,15 %FS
Hysteresefehler	0,27 %FS
Kriechfehler (10 min)	0,38 %FS
Nullpunktrückkehr	0,08 %FS

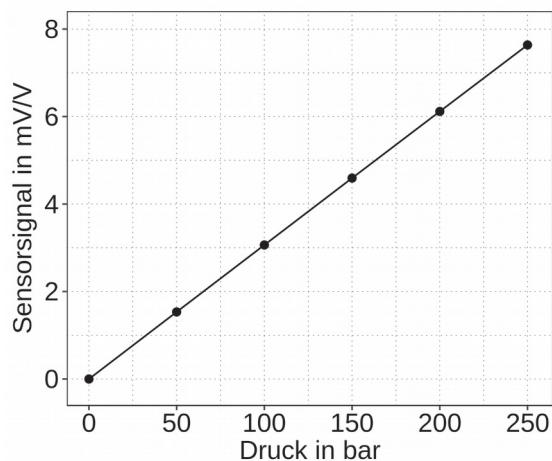


Abb. 6: Kennlinie eines Drucksensors mit 3Y-TZP-Membran bei 205 °C. Der Sensor wurde mit 5 VAC (600 Hz) betrieben.

Diskussion

Die durchgeführten Versuche führten zu folgenden Erkenntnissen:

Die Art der Versorgungsspannung hat bei Drucksensoren mit ZrO₂-Membran einen erheblichen Einfluss auf die Performance der Sensoren bei Temperaturen ab 150 °C. Mit DC

betriebene Sensoren zeigen Ausfallerscheinungen, mit AC betriebene Sensoren hingegen nicht. Die Ausfallerscheinungen verschlimmern sich bei höheren DC-Spannungen, also stärkeren elektrischen Feldern. Daher ist es naheliegend, dass diese Effekte durch die Sauerstoffionenleitfähigkeit von stabilisiertem ZrO₂ hervorgerufen werden. Dotiertes ZrO₂ ermöglicht durch Gitterfehlstellen die Wanderung von Sauerstoffionen durch das Material. Ein an der Wheatstone-Messbrücke anliegendes elektrisches Feld übt Kräfte auf die zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen aus und die Ionen wandern zum Pluspol. Da die Sauerstoffionen nicht durch die dichte Dünnschicht dringen können, kommt es zum Druckaufbau (Bläschenbildung) und schließlich zur Ablösung der Schicht. Je höher die Amplitude der Versorgungsspannung ist, desto stärker werden die Ionen zum Pluspol gezogen. Der Sensor zeigt schnellere und stärkere Ausfallerscheinungen. Wird statt der Gleichspannung eine Wechselspannung ausreichend hoher Frequenz als Versorgungsspannung der Brücke verwendet, können die Sauerstoffionen dem Feld nicht mehr folgen. Der Sensor bleibt intakt.

Das für Drucksensoren mechanisch vorteilhafte Membranmaterial 3Y-TZP kann also auch bei Temperaturen von 150 °C - 250 °C eingesetzt werden, solange als Versorgungsspannung des Sensors eine Wechselspannung mit ausreichend hoher Frequenz verwendet wird. Der hier ausgenutzte Mechanismus könnte ebenso bei der Diffusion von anderen Ionen (z.B. Wasserstoff) durch Membranmaterialien eingesetzt werden.

Literaturnachweis

- [1] G. Schultes, M. Cerino, M. Langosch, T. Kuberczyk, D. Vollberg, D. Göttel, O. Freitag-Weber, A.C. Probst, *tm - Technisches Messen*, 83(3): 147-156 (2016); doi: 10.1515/teme-2015-0096
- [2] R. Ramamoorthy, D. Sundararaman, S. Ramasamy, *Solid State Ionics* 123 (1999) 271-278; doi: 10.1016/S0167-2738(99)00103-4
- [3] R. Koppert, et al., *Diam. Relat. Mater.* (2012), doi: 10.1016/j.diamond.2012.01.031
- [4] G. Schultes, H. Schmid-Engel, S. Schwebke, U. Werner, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7, 1-11, 2018, doi: 10.5194/jsss-7-1-2018