

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 471 138 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91102300.0**

51 Int. Cl.⁵: **H01C 7/02, H01C 17/22,
G01K 7/18**

22 Anmeldetag: **19.02.91**

30 Priorität: **17.08.90 DE 4026061**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.92 Patentblatt 92/08

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Heraeus Sensor GmbH
Heraeusstrasse 12-14
W-6450 Hanau am Main(DE)**

72 Erfinder: **Wienand, Karlheinz, Dr.
Mudweg 4
W-8750 Aschaffenburg(DE)
Erfinder: Englert, Werner
Tannenweg 2
W-8755 Alzenau(DE)**

74 Vertreter: **Grimm, Ekkehard
Heraeus Holding GmbH Zentralbereich
Patente und Lizenzen Heraeusstrasse12-14
W-6450 Hanau/Main(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Messwiderstandes.**

57 Zur Herstellung eines elektrischen Meßwiderstandes mit einem vorgegebenen Temperaturkoeffizienten für ein Widerstandsthermometer wird ein Träger aus Aluminiumoxid-Keramik mit einem Platin-Dünnsfilm versehen, auf den anschließend im Siebdruckverfahren eine Schicht aus einem Platinresinat und Rhodiumsulforesinat enthaltenden Präparat aufgebracht wird, deren Rhodiumgehalt für den angestrebten Temperaturkoeffizienten maßgeblich ist. Nach Trocknen und Einbrennen dieser Siebdruckschicht wird der so beschichtete Träger einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1400 ° C so lange unterzogen, bis das Rhodium in der bisherigen Platin- bzw. sich bildenden Widerstandsschicht gleichmäßig verteilt ist.

EP 0 471 138 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Meßwiderstandes mit einem vorgegebenen Temperaturkoeffizienten für ein Widerstandsthermometer, der auf einem Träger einen Platin enthaltenden Dünnschicht aufweist, wobei die die Widerstandsschicht tragende Oberfläche des Trägers aus elektrisch isolierendem Werkstoff besteht.

Aus der US-PS 4,375,056 ist ein Dünnschicht-Widerstandsthermometer mit einem vorgegebenen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bekannt, bei dem ein dünner elektrisch leitender Metallfilm auf ein elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht wird, wobei die Dicke des Metallfilms im Bereich von 0,05 und 0,8 μm liegt; im Bereich dieser geringen Schichtstärke ist es möglich einen geringeren Temperaturkoeffizienten zu erzielen als beim Vollmaterial. Das Verhältnis der relativen Änderung des Temperaturkoeffizienten zur relativen Änderung der Schichtstärke ist größer als 0,01. Als Dünnschichtmaterial wird vorzugsweise ein Platinfilm eingesetzt. Ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Meßwiderstandes ist in der US-PS 4,469,717 beschrieben.

Aus der DE-PS 25 27 739 bzw. der entsprechenden US-PS 4,050,052 ist ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischer Meßwiderstandes für ein Widerstandsthermometer bekannt, der auf einem Träger aus keramischem Material einen durch Zerstäubung hergestellten Platin Dünnschicht in einer Dicke von 0,1 bis 10 μm trägt, der einen vorbestimmten Temperaturkoeffizienten aufweist; der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient des Keramiksubstrats unterscheidet sich um weniger als $\pm 30\%$ von demjenigen des Thermometerplatins. Als Substrat werden Aluminiumoxid, Berylliumoxid, Thoriumoxid, Magnesiumoxid oder ein Magnesiumsilikat eingesetzt, wobei das Substrat nach einer Wärmebehandlung weniger als 20 ppm an Metallen enthält, die in mit Platin reaktionsfähiger Form vorliegen.

Aus Figur 3 des Aufsatzes "Rhodium-Platinum Alloys" von A. S. Darling in der Zeitschrift Platinum Metals Review, Seite 60, Vol. 5, 1961 ist die Funktion des Temperaturkoeffizienten einer Platinlegierung in Abhängigkeit vom Rhodiumanteil dargestellt.

Als problematisch erweist es sich nach dem Stand der Technik, eine einfache und rasche Einstellung des gewünschten elektrischen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes je nach Anwendungsfall - beispielsweise im Bereich von 1600 bis 3860 ppm/K-vorzunehmen, da beim Aufdampfen der Widerstandsschicht aufgrund verschiedener Dampfdrücke der aufzubringenden Materialien die gewünschte Legierung nicht mit ausreichender Sicherheit einstellbar ist, bzw. bei der Kathodenzerstäubung das Targetmaterial zuvor in der ge-

wünschten Legierung entsprechend herzustellen ist; die Einstellung eines gewünschten Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes über die Variation der Schichtstärke führt dagegen aufgrund der damit verbundenen Änderung des Leiterquerschnitts der Widerstandsbahn auch zu einer Änderung der Breite oder Länge der Widerstandsbahn zwecks Anpassung an den vorgegebenen Nennwiderstand des Meßwiderstandes, woraus sich eine Änderung der Struktur der Widerstandsbahn ergibt.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren anzugeben, nach dem eine Platin-Dünnschicht-Widerstandsschicht vorgegebener Schichtstärke durch Dotierung mit Fremdatomen so behandelt wird, daß ein gewünschter elektrischer Temperaturkoeffizient im Bereich von 1600 ppm/k bis 3860 ppm/k einstellbar ist.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird als Träger Aluminiumoxid verwendet; es ist jedoch auch möglich, einen Träger aus einem Stahl-Substrat zu verwenden, das auf der zur Aufbringung des Platin-Dünnschicht vorgesehenen Oberfläche eine elektrisch isolierende Zwischenschicht aufweist, die aus SiO_2 , BaO , Al_2O_3 und einer anorganischen, Kobalt enthaltenden Farbstoffverbindung besteht, wie sie beispielsweise in der DE-PS 34 26 804 beschrieben ist. Der Platin-Dünnschicht wird mittels Elektronenstrahlverdampfung auf den Träger aufgebracht. Das im Siebdruckverfahren aufzubringende Präparat weist vorzugsweise einen Rhodiumgehalt im Bereich von 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt von Platin und Rhodium im Präparat, auf. Der nach dem Verfahren hergestellte Meßwiderstand weist eine Dicke im Bereich von 0,85 bis 1,3 μm auf.

Als vorteilhaft erweist es sich, daß in dem Verfahren bisher allgemein übliche Verfahrensschritte wie das Aufdampfen der Platinschicht und das Aufbringen des Präparats im Siebdruckverfahren angewendet werden und somit preiswert und exakt auszuführen sind. Ein weiterer Vorteil ist in der einfachen Variation des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes durch Änderung des Rhodiumanteils im Präparat zu sehen.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren 1 bis 3 näher erläutert.

Figur 1a zeigt im Längsschnitt das Substrat mit der aufgetragenen Platinschicht,
 Figur 1b die Platinschicht gemäß Figur 1a mit der im Siebdruckverfahren aufgetragenen Präparat-Schicht,
 Figur 1c die mit Rhodium legierte Meßwiderstandsschicht im Längsschnitt.

Figur 2 zeigt den Meßwiderstand in einer Draufsicht nach der Strukturierung des Widerstandsmäanders.

Figur 3 zeigt die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Rhodium-Anteil in der Meßwiderstandsschicht.

Gemäß Figur 1a wird auf das aus Aluminiumoxid bestehende Substrat 1 im Elektronenstrahlverfahren oder Kathodenzerstäubungsverfahren ein Platin-Dünnschicht 2 ganzflächig aufgebracht. Nach Aufbringen des Platin-Dünnschichts 2 erfolgt gemäß Figur 1b die Aufbringung eines Präparates aus einer Lösung von Platinresinat und Kunstharz in organischen Lösungsmitteln (12,5 % Pt) und aus einer Lösung von Rhodiumsulforesinat in organischen Lösungsmitteln (5 % Rh) im Siebdruckverfahren; die genannten Lösungen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen RP 10001/145B und MR 4511-L bei der W. C. Heraeus GmbH, Hanau, erhältlich. Nach Auftragung der Siebdruck-Schicht 3 wird diese bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C getrocknet und anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 950 °C eingebrannt, wobei die organischen Lösungsmittel verbrennen oder verdampfen und die Resinate zersetzt werden. Der Rhodiumgehalt der Schicht 3 liegt dabei im Bereich von 0,1 % bis 12 %, bezogen auf den Gehalt von Platin und Rhodium. Nach dem Einbrennen der Schicht 3 wird das Substrat 1 zusammen mit seinen beiden Schichten 2,3 einer Wärmebehandlung unter atmosphärischen Bedingungen in einem Ofen bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1400 °C solange unterzogen, bis das Rhodium in der sich bildenden Widerstandsschicht 2' gleichmäßig verteilt ist, wobei auch zumindest ein teilweiser Austausch der Platin-Atome aus der Schicht 3 mit Platinatomen der Schicht 2 stattfindet.

In einem sich anschließenden Verfahrensschritt wird die Widerstandsschicht 2' beispielsweise durch Sputterätzen in Form eines Mäanders strukturiert.

Gemäß Figur 2 befindet sich auf dem Substrat 1 die Widerstandsschicht 2' in Mäanderform, wobei an den Enden des Widerstands-Streifens Kontaktfelder 4,5 für äußere Anschlüsse vorgesehen sind. Die Kontaktfelder 4 und 5 sind dabei nach dem gleichen Verfahren aufgebracht wie die Widerstandsschicht 2'.

Figur 3 zeigt die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes TCR vom Rhodium-Anteil in der Platinlegierung, wobei der Rhodium-Anteil in Gewichts-% der Platinlegierung angegeben ist. Es ist somit möglich, gemäß Figur 3 durch Variation des Rhodiumanteils der Widerstandsschicht den Temperaturkoeffizienten im Bereich von 1600 bis 3850 ppm/K für Meßwiderstände auf der Basis von Platinlegierungen exakt einzu-

stellen; es wird also lediglich der Rhodiumanteil der Platinlegierung ohne Änderung der Schichtdicke variiert, so daß beispielsweise bei einer konstanten Schichtdicke von 1,1 µm mit einem Rhodiumanteil von 0,01 % ein Temperaturkoeffizient von 3850 ppm/K (Punkt A) erzielt wird; steigt der Rhodiumanteil bei gleicher Schichtdicke auf 0,04 %, so wird ein Temperaturkoeffizient von 3830 ppm/K (Punkt B) erzielt. Eine weitere Erhöhung des Rhodiumgehaltes auf 0,16 % verringert den Temperaturkoeffizienten auf 3750 ppm/K (Punkt C). Bei einer weiteren Zunahme des Rhodiumanteils auf beispielsweise 10 % läßt sich ein Temperaturkoeffizient von 1600 ppm/K (Punkt D) erzielen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Meßwiderstandes mit einem vorgegebenen Temperaturkoeffizienten für ein Widerstandsthermometer, der auf einem Träger einen Platin enthaltenden Dünnschicht als Widerstandsschicht aufweist, wobei die die Widerstandsschicht tragende Oberfläche des Trägers aus elektrisch isolierendem Werkstoff besteht, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der Widerstandsschicht (2') zunächst auf das Substrat (1) ein Platin-Dünnschicht (2) aufgedampft oder aufgestäubt wird, auf den eine Schicht aus einem Platinresinat und Rhodiumsulforesinat enthaltenden Präparat mit einem solchen Rhodium-Gehalt im Siebdruckverfahren aufgebracht wird, daß nach dem Trocknen und Einbrennen dieser Siebdruck-Schicht (3) und anschließender Wärmebehandlung des so beschichteten Trägers bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1400 °C das Rhodium in der Widerstandsschicht gleichmäßig verteilt ist und in einem Anteil im Bereich von 0,01 bis 10 % Gew.-% vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat (1) eine Keramik verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Keramik Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Berylliumoxid oder Glaskeramik verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat (1) ein Metallsubstrat verwendet wird, das auf der dem Platin-Dünnschicht (2) zugewandten Oberfläche eine elektrisch isolierende Zwischenschicht aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Substrat (1) aus Stahl und die elektrisch isolierende Zwischenschicht aus Glaskeramik mit 40-65 Gewichts-% SiO_2 , 25-40 Gewichts-% BaO , 5-20 Gewichts-% Al_2O_3 und einer anorganischen, Kobalt enthaltenden Farbstoffverbindung besteht. 5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Stahl ferritischer Stahl eingesetzt wird. 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Präparat verwendet wird, dessen Rhodium-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 99,9 % Gew.-%, bezogen auf den Gehalt von Platin und Rhodium im Präparat, liegt. 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdruck-Schicht (3) bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120 ° C getrocknet wird. 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdruck-Schicht (3) bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 950 ° C eingebrannt wird. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Platin-Dünnschicht (2) in einer Dicke von 0,8 bis 1,2 μm aufgebracht wird. 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Widerstands-Schicht (2') mit einer Dicke im Bereich von 0,85 bis 1,3 μm erzeugt wird. 35

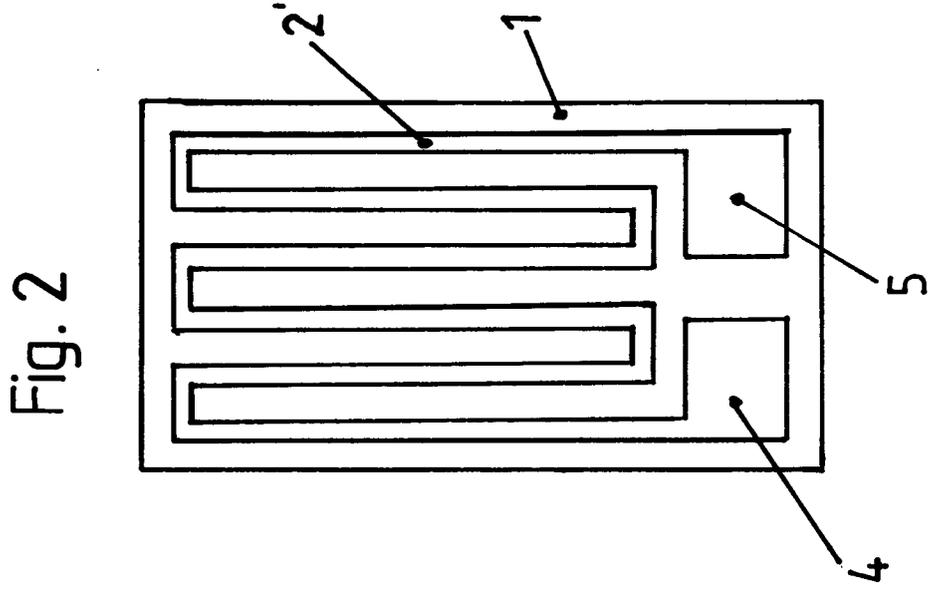
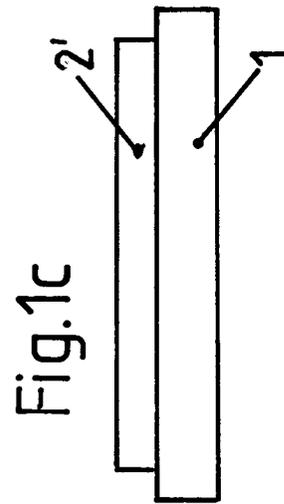
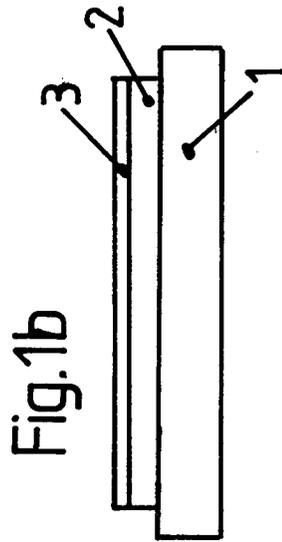
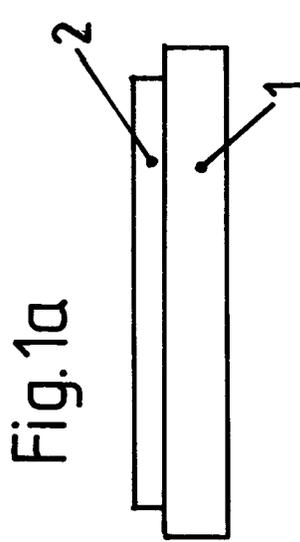
40

45

50

55

4



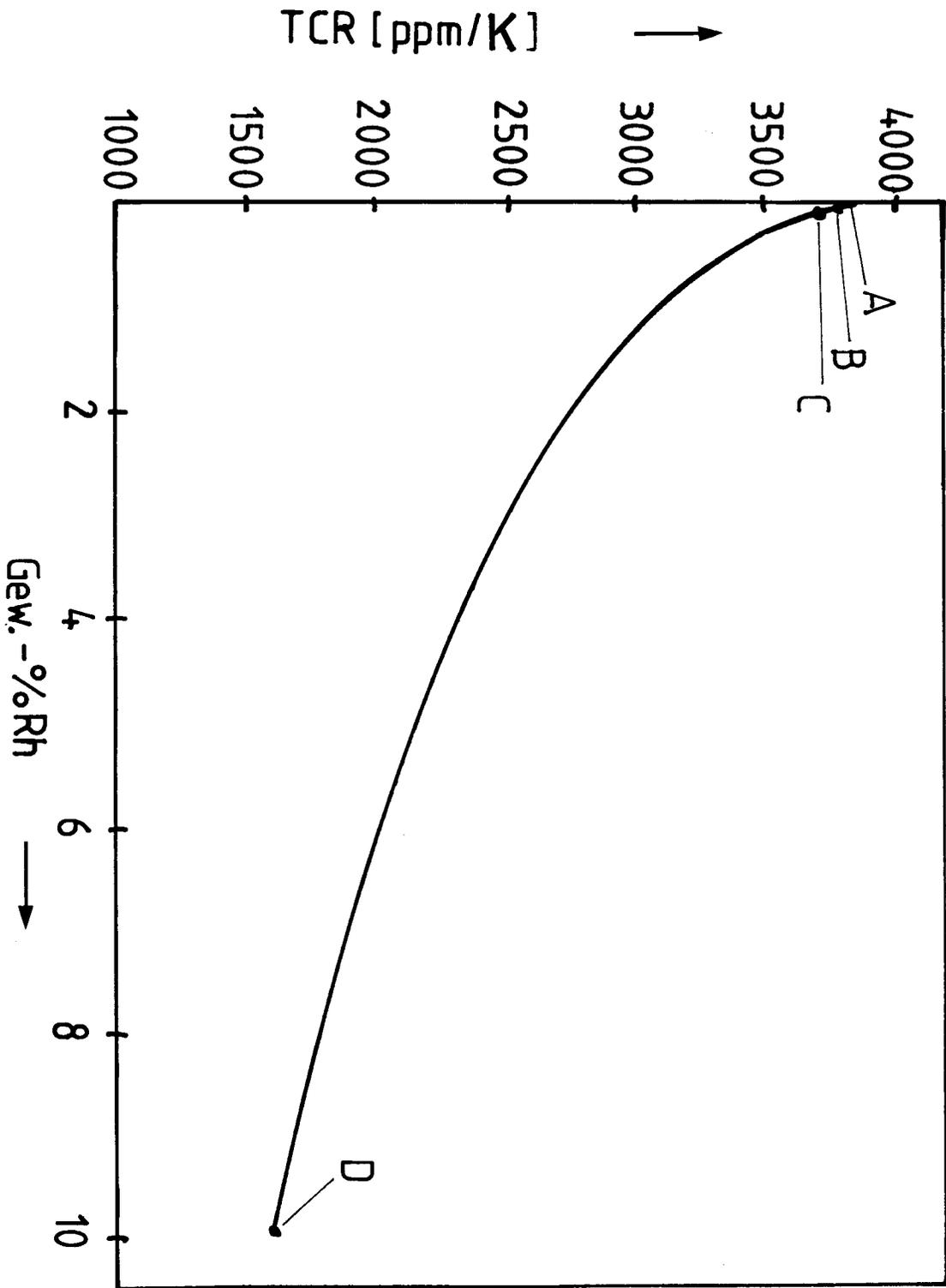


Fig. 3