

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-38815

(P2010-38815A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.

G01K 7/18 (2006.01)

F1

G01K 7/18

Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-204146 (P2008-204146)
 (22) 出願日 平成20年8月7日 (2008.8.7)

(71) 出願人 390007744
 山里産業株式会社
 大阪府高槻市三島江一丁目5番4号
 (71) 出願人 000006666
 株式会社山武
 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
 (74) 代理人 100074561
 弁理士 柳野 隆生
 (74) 代理人 100124925
 弁理士 森岡 則夫
 (74) 代理人 100141874
 弁理士 関口 久由
 (72) 発明者 木村 秀雄
 大阪府高槻市三島江一丁目5番4号 山里
 産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】白金の酸化により再現性の低かった300 - 500 以下の温度領域での使用において、抵抗値変化が少なく安定しており、高い再現性が得られ、且つ効率よく使用できる白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子の製造方法を提供せんとする。

【解決手段】感温部2を設けた保護管3内にパージガスGを封入するガス封入工程S1と、パージガスG中の酸素の分圧における白金の還元状態の温度領域に保護管3の内部温度を設定し、感温部2をPtに還元する還元工程S2と、 T_A 以下の温度に内部温度を設定し、感温部2をPtO₂に酸化させる第1の酸化工程S3と、 T_A と T_B の間の温度に内部温度を設定し、前記生成した感温部2のPtO₂をPtOに変化させる第2の酸化工程S4と、 T_B が使用温度領域の最高温度以上の温度となるように、パージガス中の酸素分圧を調整して保護管を封止する封止工程S5とを備えた。

【選択図】図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を保護管内に設けてなる白金抵抗温度計の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B としたとき、以下の[1]～[4]の工程を順次実施することを特徴とする白金抵抗温度計の製造方法。

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A 以下の温度で、前記感温部を PtO_2 に酸化させる工程

[3] T_A と T_B の間の温度で、前記感温部の PtO_2 を PtO に変化させる工程

[4] 不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程

10

【請求項 2】

白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を保護管内に設けてなる白金抵抗温度計の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B 、 PtO_2 の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_C としたとき、以下の[1]～[3]の工程を順次実施することを特徴とする白金抵抗温度計の製造方法。

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A と T_C の間の温度で、前記感温部の Pt を PtO に変化させる工程

[3] 不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程

20

【請求項 3】

前記不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程において、温度 T_B が使用温度領域の最高温度以上となるように、前記混合気体の酸素分圧を調整して封止する請求項 1 又は 2 記載の白金抵抗温度計の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の製造方法により作製してなる白金抵抗温度計。

【請求項 5】

白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を有する白金測温抵抗素子の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B としたとき、以下の[1]～[3]の工程を順次実施することを特徴とする白金測温抵抗素子の製造方法。

30

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A 以下の温度で、前記感温部を PtO_2 に酸化させる工程

[3] T_A と T_B の間の温度で、前記感温部の PtO_2 を PtO に変化させる工程

【請求項 6】

白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を有する白金測温抵抗素子の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B 、 PtO_2 の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_C としたとき、以下の[1]、[2]の工程を順次実施することを特徴とする白金測温抵抗素子の製造方法。

40

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A と T_C の間の温度で、前記感温部の Pt を PtO に変化させる工程

【請求項 7】

上記工程の順次実施の後、さらに前記感温部を不活性ガスと酸素の混合気体の雰囲気下で封止材により封止する工程を備える請求項 5 又は 6 記載の白金測温抵抗素子の製造方法であって、温度 T_B が使用温度領域の最高温度以上となるように、前記混合気体の酸素分圧を調整して封止する白金測温抵抗素子の製造方法。

50

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法により作製してなる白金測温抵抗素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抵抗値変化が少なく極めて安定な特性をもつ白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

標準用白金抵抗温度計は、0.001 以下の再現性や精度が要求される温度標準の研究又は国際温度目盛 (ITS - 90) において抵抗値から温度を定める二次温度計として 80 年来使用されている。図 9 は、特許文献 1 に記載されている従来の標準用白金抵抗温度計 1 の基本構造を示している。通常、感温部 2 を構成する高純度白金線 20 の汚染を防止するために、石英やサファイアなどのガス不透過性の保護管 3 が使用され、該保護管 3 の内部にアルゴン 85% - 酸素 15% などの意図的に酸素を添加した混合ガスがパージされている。このパージガス G 中の少量の酸素は、感温部 2 の白金線 20 を汚染から守るために存在し、その量について明解な基準は無く、メーカーごとに過去の経験に基づいて定められ、それぞれ異なるものであった。

【0003】

しかしながら、この酸素の添加により、特に 300 - 500 以下の温度領域において繰り返し使用する場合、パージガス中の酸素による白金抵抗線の酸化で抵抗値が徐々に増加 (0.3 mK / day 以上) し、抵抗値と温度との関係に再現性がないという問題があった。これらの対策として、各温度計ごとに特性 (抵抗値ドリフト) を確認しながらその使用条件とメンテナンス (再アニールなど) をしながら使用していたが根本的な解決にはなっておらず、効率も悪いが、この白金の酸化による不確かさは白金抵抗温度計を使った温度測定分野では議論されてこなかったし、ITS - 90 の白金抵抗温度計領域の補間式では完全に無視されているが、とくに精密な温度測定では無視できない。

【0004】

また、白金測温抵抗素子は、従来、白金抵抗線をコイル状にしてセラミックなどの絶縁碍子に封入したものや、白金抵抗膜を成膜して硝子等を盛り付けて封じるもの等が一般的である。具体的には、コイル状にした白金抵抗線を U 字形に折り曲げ、複数の縦孔を有する円柱状の保持体の縦孔に挿通して引き出し、コイル状の部分を縦孔内に保持するとともに、保持体の一端面に釉薬を塗って白金抵抗線を仮止めし、次いで各縦孔に絶縁用の粉体を充填した後、保持体の他端面にも釉薬を塗り、炉内で加熱して封止することにより製造する (例えば、特許文献 2 参照。)。また、白金抵抗膜を成膜して構成するものとしては、アルミナ基板に白金薄膜をスパッタやエレクトロンビーム装置を用いて着膜するとともに、レジストを塗布して所定パターンをもったマスクで露光・現像して、不要なレジストを除去した後、ドライエッチングまたはウェットエッチングでパターン以外の白金薄膜を除去し、レジストを除去して所定パターンの白金抵抗膜を形成し、ガラス等の保護膜を被覆形成して薄膜型白金測温抵抗素子を得る (例えば、特許文献 3 参照。)。

【0005】

通常、これら白金測温抵抗素子を作製する際には、炉内で白金抵抗線や白金抵抗膜をアニールした後に釉薬やガラス等のフリットで封止するが、白金抵抗線や抵抗膜の汚染を防止するために、炉内には酸素を含んだ混合ガス又は空気がパージされる。このパージガス中の少量の酸素は、白金抵抗線や抵抗膜を汚染から守るために存在し、その量について明解な基準はなかった。しかしながら、この酸素を含むパージガスは封止の際に上記保持体や白金抵抗膜と保護膜の間に残留することとなり、白金抵抗線や抵抗膜が酸化されることで、上述した白金抵抗温度計の場合と同様、特に 300 - 500 以下の使用温度領域において抵抗値と温度との関係に再現性がないこととなる。

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 4 3 2 9 1 号公報

【特許文献 2】特許第 2 5 1 7 5 8 7 号公報、第 2 図

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 7 9 2 7 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

そこで、本発明が前述の状況に鑑み、解決しようとするところは、特に従来、白金の酸化により再現性の低かった 3 0 0 - 5 0 0 以下の温度領域での使用において、抵抗値変化が少なく安定しており、高い再現性が得られ、且つ効率よく使用できる白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子の製造方法を提供する点にある。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明は、上記製造方法について鋭意検討した結果、以下に述べるとおり白金酸化の不可逆性が不安定な抵抗値変化を招くこと、そして酸化白金 PtO 膜を表面に施すことで当該温度領域での繰り返しの使用による抵抗値変化を少なくすることができ、再現性の高い安定した白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0 0 0 9】

図 1 は、酸素分圧が 2 kPa (室温下での分圧) のときの酸化白金 PtO , PtO_2 の生成自由エネルギー曲線であり (Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Outokumpu HSC Chemistry for Window, Ver. 5.0 により計算)、横軸は温度、縦軸は白金・酸素系のギブスの自由エネルギーと酸化白金のギブスの自由エネルギーとの差で酸化白金の生成自由エネルギーをそれぞれ示す。 PtO_2 がより安定な低温状態から温度を上げていくと、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線との交点 (A 点) の温度 T_A で、 PtO_2 から PtO に転移し始め、 PtO がより安定な領域に入る。さらに温度を上げていくと PtO の生成自由エネルギー曲線が零 ($\Delta G = 0$) となる点 (B 点) の温度 T_B で、酸化白金 PtO が Pt に還元される。なお、 PtO_2 の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点 (C 点) は、 Pt に還元した高温状態から温度を下げていくとき PtO_2 が生成され始める特異な転移点である。

20

30

【0 0 1 0】

図 2 は、3 本の白金抵抗温度計 Y 0 0 2、Y 0 0 3、S 4 7 4 2 を、それぞれ低温から一定温度に 2 4 時間から 3 2 時間の間保持し、その都度水の三重点での抵抗値を測定しながら、約 1 0 づつ階段状に上昇させたときの抵抗値の変化を示すグラフである。各白金抵抗温度計のパージガス中の酸素分圧は、それぞれ略 2 kPa (Y 0 0 2)、2 kPa (Y 0 0 3)、略 8 kPa (S 4 7 4 2) に設定されている。図 2 のグラフから、4 2 0 では抵抗変化が大きく酸化しやすい状態であることが分かる。また、図 1 からこの温度は T_A と T_B の間の温度であり、 PtO が安定な温度領域であるので、白金の酸化反応が可逆的であるとすれば、高温側で Pt に還元された白金抵抗温度計を 4 2 0 に保持すると PtO が生成され、抵抗値が増加するであろうことが予想される。

40

【0 0 1 1】

図 3 は、この酸化の可逆性を確認するために、2 本の温度計 Y 0 0 2、Y 0 0 3 を 5 5 0 で保持して Pt に還元した後、4 2 0 に保持して抵抗値の変化を測定したグラフである。結果、抵抗値の増加は 2 週間では観測されていない。これにより、上記予想に反し、還元した白金線は 4 2 0 では PtO として酸化していない。図 4 は、さらに温度を 1 0 おきに 3 6 0 まで冷却した時の酸化による抵抗値の変化を測定したグラフである。この温度領域も T_A と T_B の間の温度であり、 PtO が安定な温度領域であるが、酸化による抵抗値の増加が観測されていない。但し、3 6 0 では抵抗値の上昇が観測された。

【0 0 1 2】

図 5 は、さらに温度を 1 0 下げて 3 5 0 で保持した後、2 5 0 に保持し、さらに

50

410 に保持した時の抵抗値の変化を示すグラフである。350 では抵抗値の増加が観測された。酸化が進行していることが確認できる。250 では抵抗値の変化は小さくなり、410 では抵抗値の急激な増加がみられた。図4のグラフでは410 で抵抗値の増加はみられなかったが、図5のグラフでは同じ410 で抵抗値の増加が観測された。このことから、PtOの温度領域 (T_A と T_B の間の温度領域) では酸化が単純な可逆反応ではないことが分かる。

【0013】

すなわち、還元状態から温度を420 に降下させた状態では、図3に示すように抵抗値の増加がみられず、白金線が酸化しないか酸化の反応速度が非常に遅いことが分かる。さらに温度を370 まで降下させても、図4に示すように抵抗値の増加はみられず、Ptのまま酸化が進行していないが、360 まで降下した状態では抵抗値の増加が生じた。この360 は図1から T_c 点である。さらに350 にすると抵抗値の増加がみられたが、250 では抵抗値の増加が緩やかになっている。350 は、図1から T_a と T_c の間の温度であり、250 は、 T_a 以下の温度である。この250 の状態から、次に410 に升温すると、還元状態から降下させた場合とは異なり、抵抗値の急激な増加がみられた。

【0014】

また図6は、PtO₂とPtOの抵抗値の違いを確認するべく、150 と410 での抵抗値変化、つまり明確にPtO₂の安定領域とPtOの安定領域での熱サイクルを行い、抵抗値の違いを確認したグラフである。まず、温度計を550 で還元し、410 で1日間保持した。その後、150 にして2日間保持した。さらに再び410 で約1日保持し、150 と410 を繰り返して熱サイクルをかけた。結果、まず還元した白金線は410 では酸化が確認されず、抵抗値の変化がない。150 では酸化が進行していることが分かる。この状態で410 にすると抵抗値が急激に下がる。さらに150 にすると抵抗値は再び上昇する。この状態で410 にすると、抵抗値は再び減少する。しかし、410 の最初の抵抗値より増加している。図6では410 で抵抗値が減少しており、図5のように410 での抵抗値の急激な増加がみられない。このことから、図5における処理、すなわち350 ($T_A - T_c$ 間) に長時間おいた温度計は表面等にPtO₂が多くできており、これが410 で急激にPtOに変化するため抵抗値が増加するが、図6では150 (T_A 以下) × 1サイクル(2日間)で生成するPtO₂が少ないためと考えられる。

【0015】

そして、300 - 500 以下の温度領域において、白金の酸化・還元反応は不可逆であり、当該温度領域での繰り返しの使用による抵抗値変化を複雑なものとしているが、図4、図5が示すように還元状態から温度を下げて T_c 点以下では、PtO₂ができて、同時にPtOが表面に生成されていると考えられ、その状態から更に250 に下げても抵抗値は安定していることから、上記図6の結果も考慮すると、白金表面をPtO₂が少ない状態で、且つPtO膜が厚い状態の表面とすることにより、当該温度領域での繰り返しの使用による抵抗値変化を少なくすることができると考え、以下のような熱処理を施すことを着想するに至った。

【0016】

すなわち本発明は、白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を保護管内に設けてなる白金抵抗温度計の製造方法であって、PtO₂の生成自由エネルギー曲線とPtOの生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、PtOの生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B としたとき、以下の[1] ~ [4]の工程を順次実施することを特徴とする白金抵抗温度計の製造方法を提供する。

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A 以下の温度で、前記感温部をPtO₂に酸化させる工程

[3] T_A と T_B の間の温度で、前記感温部のPtO₂をPtOに変化させる工程

[4] 不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

また本発明は、白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を保護管内に設けてなる白金抵抗温度計の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B 、 PtO_2 の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_C としたとき、以下の[1] ~ [3]の工程を順次実施することを特徴とする白金抵抗温度計の製造方法をも提供する。

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A と T_C の間の温度で、前記感温部の Pt を PtO に変化させる工程

[3] 不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程

10

【 0 0 1 8 】

ここで、前記不活性ガスと酸素の混合気体で上記保護管を封止する工程において、温度 T_B が使用温度領域の最高温度以上となるように、前記混合気体の酸素分圧を調整して封止することが好ましい。

【 0 0 1 9 】

また本発明は、上記の製造方法により作製してなる白金抵抗温度計をも提供する。

【 0 0 2 0 】

また本発明は、白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を有する白金測温抵抗素子の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B としたとき、以下の[1] ~ [3]の工程を順次実施することを特徴とする白金測温抵抗素子の製造方法をも提供する。

20

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A 以下の温度で、前記感温部を PtO_2 に酸化させる工程

[3] T_A と T_B の間の温度で、前記感温部の PtO_2 を PtO に変化させる工程

【 0 0 2 1 】

さらに本発明は、白金抵抗線又は白金抵抗膜よりなる感温部を有する白金測温抵抗素子の製造方法であって、 PtO_2 の生成自由エネルギー曲線と PtO の生成自由エネルギー曲線の交点における温度を T_A 、 PtO の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_B 、 PtO_2 の生成自由エネルギーが零 ($\Delta G = 0$) となる点における温度を T_C としたとき、以下の[1]、[2]の工程を順次実施することを特徴とする白金測温抵抗素子の製造方法をも提供する。

30

[1] 前記感温部を還元させる工程

[2] T_A と T_C の間の温度で、前記感温部の Pt を PtO に変化させる工程

【 0 0 2 2 】

ここで、上記工程の順次実施の後、さらに前記感温部を不活性ガスと酸素の混合気体の雰囲気下で封止材により封止する工程を備え、温度 T_B が使用温度領域の最高温度以上となるように、前記混合気体の酸素分圧を調整して封止することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

また本発明は、上記の製造方法により作製してなる白金測温抵抗素子をも提供する。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

以上にしてなる本願発明によれば、300 - 500 以下の温度領域での使用において、抵抗値変化が少なく高い再現性が得られ、効率よく使用できる白金抵抗温度計および白金測温抵抗素子が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 5 】

次に、本発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。

【 0 0 2 6 】

第1、第2実施形態は、本発明の白金抵抗温度計の製造に係り、第3、第4実施形態は

50

、本発明の白金測温抵抗素子の製造に係るものである。

図 7 は第 1 実施形態の製造手順を示すステップ図、図 8 は第 2 実施形態の製造手順を示すステップ図、図 10 は第 3 実施形態の製造手順を示すステップ図、図 11 は第 4 実施形態の製造手順を示すステップ図であり、図 9 は従来からと同じ代表的な白金抵抗温度計の構造を示している。

【0027】

尚、第 1、第 2 実施形態においては、図 9 に示したように十字状の巻棒 4 に直状の白金抵抗線 20 を巻き付けることによりコイル状に形成した単コイル巻きで感温部を構成した構造の白金抵抗温度計を例にして説明するが、本発明の白金抵抗温度計の構造については何ら限定されず、例えばスパイラル状にした 2 本の石英細管内に白金線をコイル状に挿入したもののや、コイル状にした白金抵抗線を十字状の石英製巻棒に形成した溝にコイル状に巻き込んだ二重コイル型の感温部を有するものなど、従来から公知の種々の構造を採用できる。

10

【0028】

また白金抵抗線を設ける代わりに、白金抵抗膜を蒸着形成したもので感温部を構成したものなど、白金抵抗線または白金抵抗膜からなる感温部を保護管内に備えてパージガスを封止する構造のものであれば、どのような構造でもよく、その構成部材（保護管等）の素材についても従来から用いられている素材を広く適用でき、標準用、準標準用、工業用などその用途も特に限定されない。パージガスに用いる不活性ガスとしては、アルゴンや窒素、ヘリウム、ネオンなどが好適に用いられるが特に限定されない。

20

【0029】

また図 12 は、第 3、第 4 実施形態で使用するガスパージ可能な加熱炉（チャンバー装着型）の例を示している。本発明に係る白金測温抵抗素子は、白金抵抗線または白金抵抗膜からなる感温部を有するものであれば、どのような構造でもよく、その構成部材（保持体、基板、フリット等）の素材についても従来から用いられている素材を広く適用できる。また、チャンバー内のパージガスに用いる不活性ガスとしては、同じくアルゴンや窒素、ヘリウム、ネオンなどが好適に用いられるが特に限定されない。

【0030】

まず、図 7 に基づき、第 1 実施形態に係る白金抵抗温度計の製造方法を説明する。

【0031】

本実施形態の製造方法は、白金抵抗線 20 よりなる感温部 2 を設けた保護管 3 内に、不活性ガスと酸素とを含むパージガス G を封入するガス封入工程 S1 と、前記パージガス G 中の酸素の分圧における白金の還元状態の温度領域（ T_B 以上の温度領域）に保護管 3 の内部温度を設定し、感温部 2 を Pt に還元する還元工程 S2 と、 T_A 以下の温度に内部温度を設定し、感温部 2 を PtO_2 に酸化させる第 1 の酸化工程 S3 と、 T_A と T_B の間の温度に内部温度を設定し、前記生成した感温部 2 の PtO_2 を PtO に変化させる第 2 の酸化工程 S4 と、 T_B が使用温度領域の最高温度以上の温度となるように、パージガス中の酸素分圧を調整して保護管を封止する封止工程 S5 とを少なくとも備えており、これにより 300 - 500 以下の白金酸化温度領域での使用において、抵抗値変化が少なく、高い再現性が得られることを特徴としている。

40

【0032】

還元工程 S2 は、白金の還元状態の温度領域まで昇温し、酸素を含んだ清浄な高温雰囲気下で上記不純物の除去とともに感温部 2 表面の酸化物から酸素を除去還元し、クリアな白金線にすると同時に、白金抵抗線の残留歪取りアニールとしての効果により白金抵抗線の抵抗比を上げ、いわゆる白金線の「純度」をアップさせるために行われる。このガス封入工程 S1 から還元工程 S2 は複数回、繰り返し行ってもよい。また、還元工程 S2 のためのガス封入工程 S1 よりも以前の段階で、より高温でのアニールやガス置換を繰り返して前処理を行っておくことがより好ましい実施例である。

【0033】

第 1 の酸化工程 S3 は、還元状態の感温部 2 の表面に PtO 膜を多く生成させるために

50

その下地となる PtO_2 を生成する工程であり、好ましくは酸素の多いガス、より好ましくは酸素ほぼ 100% のガスに置換した状態で工程 S3 の酸化を行い、感温部 2 の表面を PtO_2 に十分に酸化させる。そして、第 2 の酸化工程 S4 では、 T_A と T_B の間の温度に昇温することで表面に生成されている PtO_2 を効率よく PtO に変化させることができる。ここで、 T_A と T_B の間の温度のうち、特に T_C と T_B の間の温度に昇温すれば、 PtO により確実に変化させることができ、より安定した温度計を製造することができる。この工程 S4 でも事前に最適なガスに置換することが好ましい。本例では工程 S5 で封止しているが、最初または途中で保護管を封止してもよい。また、上記封止工程 S5 で最終調整するパージガスの酸素分圧は、使用温度が T_B を超えない条件のもと、 PtO_2 が生成しにくくするためにできるだけ酸素濃度が低くなる分圧に設定することが好ましい。なお、 T_A と T_B などの温度は、その際のパージガスの酸素分圧から決まる酸化白金の生成自由エネルギー曲線で求められる温度である。

10

【0034】

次に、図 8 に基づき、第 2 実施形態に係る白金抵抗温度計の製造方法を説明する。

【0035】

本実施形態の製造方法は、白金抵抗線 20 よりなる感温部 2 を設けた保護管 3 内に、不活性ガスと酸素とを含むパージガス G を封入するガス封入工程 S11 と、前記パージガス G 中の酸素の分圧における白金の還元状態の温度領域 (T_B 以上の温度領域) に保護管 3 の内部温度を設定し、感温部 2 を Pt に還元する還元工程 S12 と、 T_A と T_C の間の温度に内部温度を設定し、感温部 2 の Pt を PtO に変化させる第 3 の酸化工程 S13 と、 T_B が使用温度領域の最高温度以上の温度となるように、パージガス中の酸素分圧を調整して保護管を封止する封止工程 S14 とを少なくとも備えている。

20

【0036】

本実施形態では、上記第 1 実施形態と同様、酸素を含むガス雰囲気中で白金の還元状態の温度領域まで昇温を行い、感温部 2 に付着している不純物の除去、 PtO などの表面の還元、残留歪取りアニールによる純度アップをさせた後、余分な PtO_2 を生成しないように T_A と T_C の間の温度まで内部温度を下降させ、 Pt から PtO に変化させるといった手順を採用している。この T_A と T_C の間の温度では PtO_2 と PtO の混在した状態であり、 PtO がより安定であるため、 PtO_2 が生成してもそのまま PtO に酸化され则认为られる。このように PtO_2 を介した反応もここでは Pt から PtO に変化させることに含まれる。これにより PtO_2 の酸化状態を最小限に抑え、表面はほぼ PtO に変化していると考えられる。

30

【0037】

本実施形態においても、第 3 の酸化工程 S13 においては、 T_A と T_C の間の温度まで内部温度を下降させた状態で、酸素濃度の高いパージガスに置換して白金線表面を十分に酸化させることが好ましく、ほぼ 100% の酸素濃度のガスを用いることがより好ましい。その他、封止工程のタイミングの変形例など、上記第 1 実施形態と同じであるので説明を省略する。

【0038】

次に、図 10 及び図 12 に基づき、第 3 実施形態に係る白金測温抵抗素子の製造方法を説明する。

40

【0039】

チャンパー装着型加熱炉 10 は、図 12 に示すように、真空・ガス置換装置 90 に接続され、パージガスの酸素濃度 (分圧) を調整可能な透明石英製のチャンパー 12 と、その内部に設置されたサセプター (ガイド) 50 に案内されてチャンパー内に進退可能に装着される透明石英製のトレイ 40 と、該チャンパー 12 を内装し、ランプ加熱装置 60 を備えた炉体 30 とより構成されており、ランプ加熱装置 60 の出力を調節することで急速加熱や徐冷など昇温・降温形態を変えることができる。このチャンパー 12 内に、フリットを加熱熔融する前の素子 110 をトレイ 40 に載せて装着し、ランプ加熱装置 60 で加熱することにより封止することができる。

50

【 0 0 4 0 】

なお、本実施形態では、図 1 2 に示すようにチャンバーを構成した例を示したが、このチャンバーと加熱炉を兼ねたものとしてもよいし、その他の構成部材についても、従来から使用されている加熱装置を広く使用することができる。また、本例では、パージガスが素子内に通気できる状態で予め熔融前のフリットを設けたものをトレイに載せてチャンバー内に入れているが、このようなフリット等を予め設けるのではなく、ロボットハンド等により封止の工程の際に取り付けて熔融させるようにしても勿論よい。

【 0 0 4 1 】

本実施形態の製造方法の手順は、図 1 0 に示すとおり、封止部にガラス等のフリット又は釉薬を塗膜した状態の感温部を作製するフリット付設工程 S 2 1 と、熱を加えて封止する前の素子 1 1 0 をトレイ 4 0 に載せて炉内に設けた石英チャンバー 1 2 内にトレイ 4 0 ごと挿入してチャンバー 1 2 をシールする炉内設置工程 S 2 2 と、炉内のチャンバー 1 2 に不活性ガスと酸素とを含むパージガスを封入するガス封入工程 S 2 3 と、前記パージガス中の酸素の分圧における白金の還元状態の温度領域 (T_B 以上の温度領域) にチャンバー 1 2 の内部温度を設定し、前記素子の感温部を Pt に還元する還元工程 S 2 4 と、 T_A 以下の温度にチャンバー内部温度を設定し、感温部を PtO_2 に酸化させる第 1 の酸化工程 S 2 5 と、 T_A と T_B の間の温度にチャンバー内部温度を設定し、前記生成した感温部の PtO_2 を PtO に変化させる第 2 の酸化工程 S 2 6 と、炉内のパージガスを、 T_B が使用温度領域の最高温度以上の温度となるような酸素分圧に調整するガス調整工程 S 2 7 と、このガス調整した状態でフリット熔融温度までランプ加熱装置 6 0 で炉内 (チャンバー内) を急速に加熱し、感温部の封止部を封止するフリット熔融工程 S 2 8 とを少なくとも備えており、これにより最終調整されたガスが感温部の保持体や基板上に残存し、前記使用温度領域で安定して使用可能となる。

【 0 0 4 2 】

ガス封入工程 S 2 3 から還元工程 S 2 4 までのパージガスには、素子の保持体や基板等の各部、特に感温部の白金抵抗線や白金抵抗膜の表面などに付着している不純物を酸化除去するために適量量の酸素が含まれている。この酸素量は還元工程 S 2 4 の際にフリットや釉薬が溶けない程度の温度に抑えることができるように、その酸素分圧を酸化白金の生成自由エネルギー曲線を用いて調整されることとなる。還元工程 S 2 4 は、上記のとおり、白金の還元状態の温度領域まで昇温を行い、酸素を含んだ清浄な高温雰囲気下で上記不純物の除去とともに白金抵抗線や抵抗膜の表面の酸化物から酸素を除去還元し、クリアな白金線にすると同時に、白金抵抗線や抵抗膜の残留歪取りアニールとしての効果により白金抵抗線や抵抗膜の抵抗比を上げ、いわゆる「純度」をアップさせるために行われる。

このガス封入工程 S 2 3 から還元工程 S 2 4 は複数回、繰り返し行ってもよい。また、還元工程 S 2 4 のためのガス封入工程 S 2 3 よりも以前の段階で、より高温でのアニールやガス置換を繰り返して前処理を行っておくことがより好ましい実施例である。

【 0 0 4 3 】

そして、その後の第 1 の酸化工程 S 2 5 からガス調整工程 S 2 7 までについても、上述の第 1 実施形態の白金抵抗温度計の製造手順と基本的には同様の処理であり、各酸化工程の際には酸素の多いパージガス、望ましくは酸素が約 1 0 0 % のパージガスに置換しておくことが好ましい。なお、本例及び後述の第 4 実施形態では、フリットを設けて熔融工程 S 2 8 において感温部を封止する例について説明したが、このような感温部の封止は必ずしも必要ではなく、封止しない感温部を有する白金測温抵抗素子を保護管内に装着した白金抵抗温度計において、保護管内にパージするガスの酸素分圧を上記のとおり最終調整するガス (S 2 7) の酸素分圧と同様に設定しておけば安定して使用できる白金測温抵抗素子を提供できるのである。

【 0 0 4 4 】

次に、図 1 1 及び図 1 2 に基づき、第 4 実施形態に係る白金測温抵抗素子の製造方法を説明する。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

チャンバー装着型加熱炉 10 は、上記第 3 実施形態と同様のものを例示して説明する。本実施形態の製造方法の手順は、図 11 に示すように、封止部にガラス等のフリット又は釉薬を塗膜した状態の感温部を作製するフリット付設工程 S 3 1 と、熱を加えて封止する前の素子 110 をトレイ 40 に載せて炉内に設けた石英チャンバー 12 内にトレイ 40 ごと挿入してチャンバー 12 をシールする炉内設置工程 S 3 2 と、炉内のチャンバー 12 に不活性ガスと酸素とを含むパージガスを封入するガス封入工程 S 3 3 と、前記パージガス中の酸素の分圧における白金の還元状態の温度領域 (T_B 以上の温度領域) にチャンバー 12 の内部温度を設定し、前記素子の感温部を Pt に還元する還元工程 S 3 4 と、 T_A 点と T_C 点の間の温度にチャンバー内部温度を設定し、感温部の Pt を PtO に変化させる第 3 の酸化工程 S 3 5 と、炉内のパージガスを、 T_B が使用温度領域の最高温度以上の温度となるような酸素分圧に調整するガス調整工程 S 3 6 と、このガス調整した状態でフリット熔融温度までランプ加熱装置 60 で炉内 (チャンバー内) を急速に加熱し、感温部の封止部を封止するフリット熔融工程 S 3 7 とを少なくとも備えており、これにより最終調整されたガスが感温部の保持体や基板上に残存し、前記使用温度領域で安定して使用可能となる。ここでの酸化工程 S 3 5 など上記第 2 実施形態と基本的に同様の処理であり、酸化工程の際には酸素の多いパージガス、望ましくは酸素が約 100% のパージガスに置換しておくことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこうした実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

【実施例】

【0047】

(実験 1)

上記第 1 実施形態に沿った熱履歴の製造方法で白金抵抗温度計 (実施例 1) を処理し、抵抗値変化を測定した。温度計の保護管には、最初の還元工程の前にあらかじめ酸素分圧が室温 2 kPa のパージガスを入れて封止しており、その後、酸化工程等においてもパージガスの置換は行わない。まず、500 以上で還元・アニールした後、130、425 を繰り返し、その間に 0.01 を測定する。その際の各温度での抵抗値の変化は大きく、特に 420 にした後の 0.01 の抵抗値は不安定であった。その後、6 時間ほど、290 ~ 320 に維持して PtO₂ を生成し、その後、425 まで上昇させて、10 日間ほど維持し、PtO を生成させた。その後は、130、425 の繰り返しにより抵抗値は徐々に増加するが、130、425 にした後の 0.01 の抵抗値の差は小さくなった。これにより、繰り返し温度計を使用する際の再現性が向上し、安定した温度測定ができることが分かる。

【0048】

(実験 2)

次に、上記第 2 実施形態に沿った熱履歴の製造方法で 2 本の白金抵抗温度計 (実施例 2、3) を処理し、抵抗値変化を測定した。各温度計の保護管には、最初の還元工程の前にあらかじめ酸素分圧が室温で略 2 kPa のパージガスを入れて封止しており、その後、酸化工程等においてもパージガスの置換は行わない。まず 550 で還元した温度計を 340 ($T_A - T_C$ 間の温度) で 2 日ほど保持し、その後、410 (T_B 以下の使用温度) に維持した。測定結果を図 14 に示す。いずれも 340 で抵抗値が多少増加しており、Pt から PtO への酸化が進行していることが分かる。その後、410 にすると抵抗値が下がり、その後、多少抵抗値が増加しているが、急激な増加は見られず、酸化の進行が認められない安定した温度計となることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図 1】酸化白金の生成自由エネルギー曲線を示す図。

【図 2】ある温度における酸化還元による抵抗白金抵抗温度計の抵抗値ドリフト量を計測

した図。

【図 3】Pt に還元した後 420 に保持して抵抗値の変化を測定した図。

【図 4】360 まで冷却した時の酸化による抵抗値変化を示す図。

【図 5】350、250、410 に保持した時の抵抗値変化を示す図。

【図 6】150 と 410 での抵抗値変化を示す図。

【図 7】第 1 実施形態の製造手順を示すフロー図。

【図 8】第 2 実施形態の製造手順を示すフロー図。

【図 9】白金抵抗温度計の構造を示す説明図。

【図 10】第 3 実施形態の製造手順を示すフロー図。

【図 11】第 4 実施形態の製造手順を示すフロー図。

【図 12】ガスパージ可能な加熱炉（チャンバー装着型）の例を示す説明図。

【図 13】実施例 1 の熱処理温度および抵抗値変化を測定した結果を示す図。

【図 14】実施例 2、3 の抵抗値変化を測定した結果を示す図。

【符号の説明】

【0050】

1 白金抵抗温度計

2 感温部

3 保護管

4 巻棒

10 加熱炉

12 チャンバー

20 白金線

30 炉体

40 トレイ

50 サセプター（ガイド材）

60 ランプ加熱装置

70 反射鏡

80 シール

90 真空・ガス置換装置

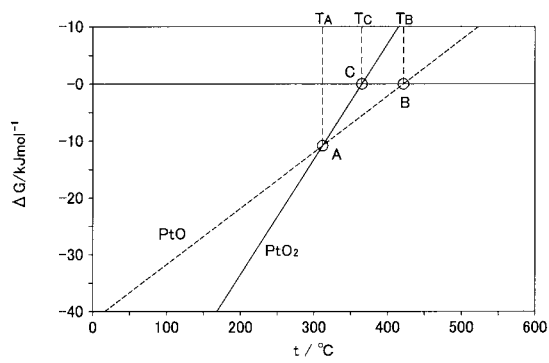
110 素子

10

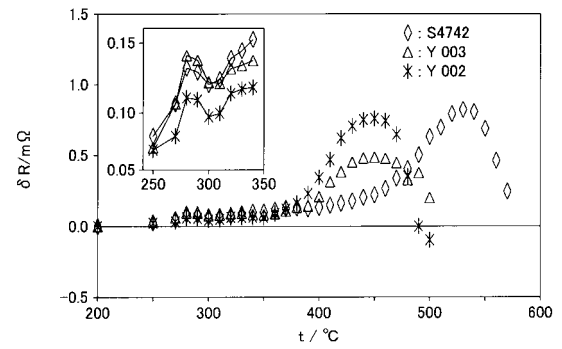
20

30

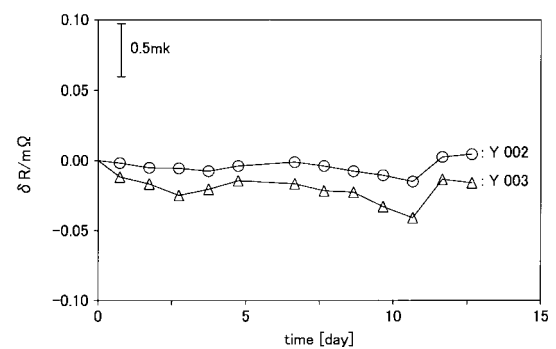
【図 1】



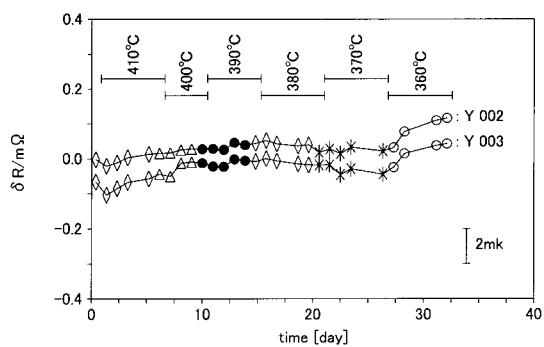
【図 2】



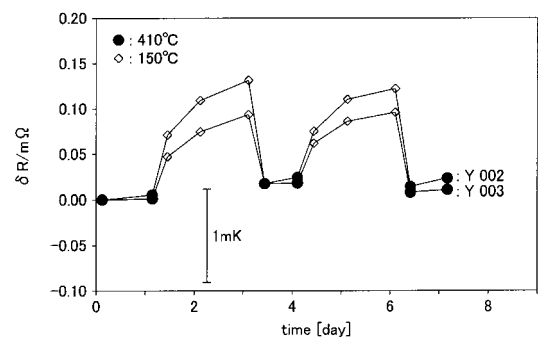
【図 3】



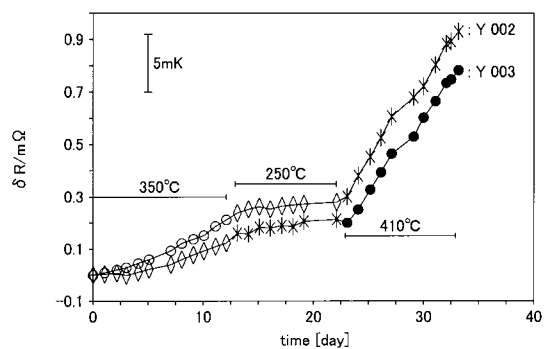
【図 4】



【図 6】



【図 5】



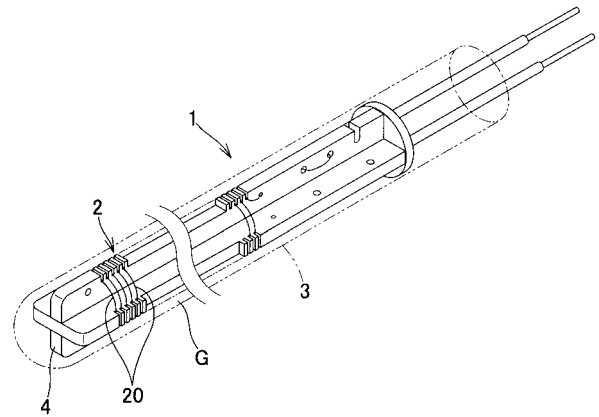
【図 7】



【図 8】



【図 9】



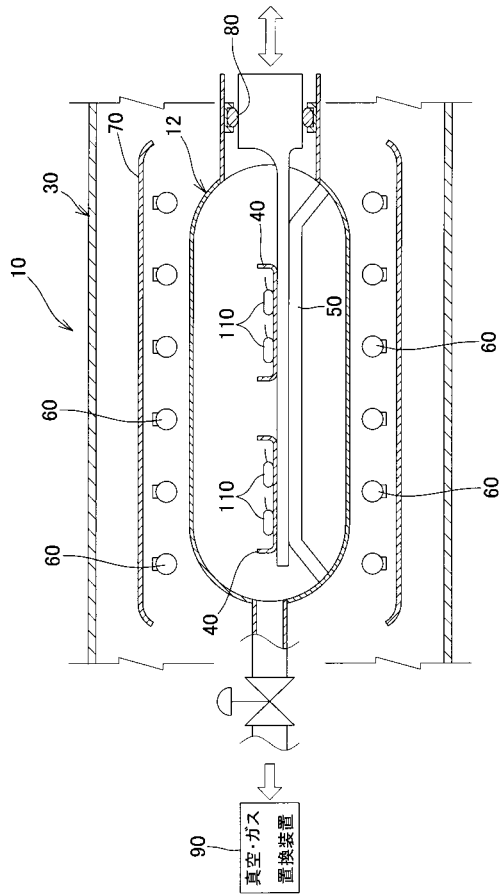
【図 10】



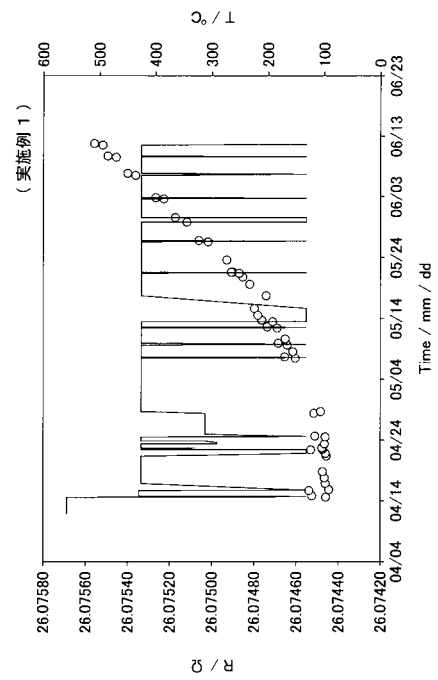
【図 11】



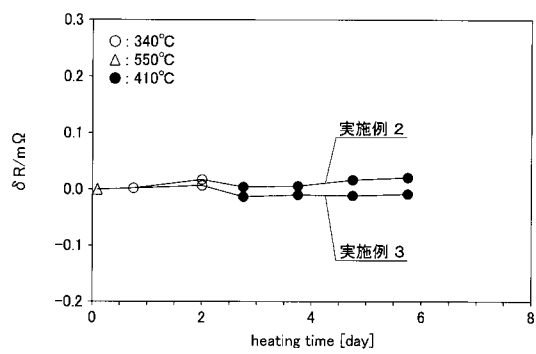
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 米下 一也
大阪府高槻市三島江一丁目5番4号 山里産業株式会社内
- (72)発明者 山口 徹
神奈川県藤沢市川名一丁目12番2号 株式会社山武内