

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 280 362 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.05.94**

(51) Int. Cl.⁵: **H05B 3/14**, H05B 3/16,
H01C 7/00, H01C 7/02,
H01C 17/20

(21) Anmeldenummer: **88200279.3**

(22) Anmeldetag: **16.02.88**

(54) **Dünnschicht-Heizelement.**

(30) Priorität: **21.02.87 DE 3705639**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 642 161
US-A- 2 564 709
US-A- 3 044 903
US-A- 3 108 019

**J. ELECTROCHEM. SOC.: SOLID-STATE
SCIENCE AND TECHNOLOGY, Band 123, Nr.
2, 1976, Seiten 270-277, US; J. KANE et al.:
"Chemical vapor deposition of antimony-do-
ped tin oxide films formed from dibutyl tin
diacetate"**

(73) Patentinhaber: **Philips Patentverwaltung**

**GmbH
Wendenstrasse 35c
D-20097 Hamburg(DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(73) Patentinhaber: **N.V. Philips' Gloeilampenfa-
brieken
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT NL SE

(72) Erfinder: **Auding, Hans
Luisenstrasse 39
D-5100 Aachen(DE)**
Erfinder: **Frank, Günter, Dipl.-Phys.
Lohmühlenstrasse 14a
D-5100 Aachen(DE)**
Erfinder: **Köstlin, Heiner, Dr. rer. nat.
Kroitzheider Weg 48
D-5100 Aachen(DE)**
Erfinder: **Vitt, Bruno, Dr. rer. nat.
Hofenburger Strasse 48
D-5100 Aachen(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 280 362 B1

⁽⁷⁴⁾ Vertreter: **Kupfermann, Fritz-Joachim,**
Dipl.-Ing. et al
Philips Patentverwaltung GmbH
Wendenstrasse 35
Postfach 10 51 49
D-20035 Hamburg (DE)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Dünnschicht-Heizelement, bestehend aus einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen, mit einander paarweise kompensierenden Fremdatomen aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und je mindestens einem Donatoren bildenden Element dotierten Metalloxidschicht, die mit Anschlußelektroden versehen ist.

Ein Akzeptor stellt eine lokale Störstelle in einem Halbleiter dar, die ein Elektron aufnehmen oder äquivalent damit ein Defektelektron abgeben kann. Das zugehörige elektronische Energieniveau liegt im verbotenen Band, wobei die genaue Lage zusammen mit dem Einfangquerschnitt für Elektronen die Wirkung des Akzeptors bestimmt.

Das Wirtsgitteratom wird bei einer Dotierung mit Akzeptoren durch ein Atom ersetzt, das ein Valenzelektron weniger besitzt als das Wirtsgitteratom.

Ein Donator ist eine Störstelle in einem Halbleiter, die ein bei ihr lokalisiertes Elektron abgeben kann. Das zugehörige elektronische Energieniveau liegt im verbotenen Band, wobei die genaue Lage und der Einfangquerschnitt für Elektronen und Defektelektronen die Wirkung des Donators bestimmt. Bei einer Dotierung mit Donatoren wird ein Wirtsgitteratom durch ein Atom ersetzt, das ein Valenzelektron mehr besitzt als das Wirtsgitteratom.

Es ist bekannt, z.B. aus US-PS 3 108 019, daß elektrisch leitfähige, dünne Metalloxidschichten auf einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat als Widerstandsheizungen in zu beheizenden Vorrichtungen wie z.B. beheizte Glasscheiben (z.B. Autoscheiben) oder Warmhalteplatten oder ähnliche Vorrichtungen eingesetzt werden, wobei diese dünnen Schichten als Beheizungen in einem Temperaturbereich bis zu 500 °C einsetzbar sind. Hierzu werden Glas- oder Keramiksubstrate in einem pyrolytischen Prozeß aus Lösungen beschichtet, die z.B. die Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Nitrate, Oxalate oder Acetate von Zinn, Indium, Cadmium, Zinn und Antimon, Zinn und Indium oder Zinn und Cadmium mit oder ohne Dotierstoffzusatz wie Zinn, Eisen, Kupfer oder Chrom enthalten. Die durch pyrolytische Abscheidung gebildeten Schichten selbst bestehen dann aus dem(den) entsprechenden Metalloxid(en).

Für gewisse Anwendungszwecke ist es erwünscht, Dünnschicht-Heizelemente einzusetzen, die höhere Oberflächentemperaturen als 500 °C erreichen.

Der Vollständigkeit halber wird darauf hingewiesen, daß aus US-PS 2 564 709 dünne elektrisch leitfähige Indiumoxidschichten bekannt sind, die miteinander paarweise kompensierenden Fremdatomen aus je mindestens einem Akzeptoren und je

mindestens einem Donatoren bildenden Element in einer Menge bis zu 10 Atom% dotiert sind, wobei die Mengen der Akzeptoren- und der Donatoren bildenden Elemente jeweils jedoch um mehr als 10% voneinander abweichen. Dieses bekannte Schichtmaterial hat sich als nicht ausreichend stabil bei höheren Oberflächentemperaturen erwiesen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Dünnschicht-Heizelement zu schaffen, das bis zu Temperaturen von über 600 °C stabil und hochhohmig genug ist, um es an Netzspannung zu betreiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metalloxidschicht mit um nicht mehr als 10% voneinander abweichenden Mengen der einander paarweise kompensierenden Fremdatome in einer Menge bis zu je 10 Atom% dotiert ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß mit dünnen, elektrisch leitfähigen Metalloxidschichten auf entsprechend temperaturstabilen Substraten Oberflächentemperaturen von 1000 °C bei Leistungsdichten von mehr als 10 W/cm², entsprechend Stromdichten von mehr als 1000 A/cm² mit einem niedrigen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $\alpha \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ erreicht werden können, wenn die Metalloxidschichten mit sowohl relativ hohen als auch etwa gleichen Mengen einander paarweise kompensierender Fremdatome aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und mindestens einem Donatoren bildenden Element dotiert sind. Die relativ hohe Dotierung führt zu einer erniedrigten Elektronenbeweglichkeit und damit zu relativ hohen Widerstandswerten. Der niedrige positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes und seine Temperaturstabilität der erfindungsgemäßen Schichten wird auf die paarweise Kompensation der Akzeptoren und Donatoren bildenden Elemente zurückgeführt.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung werden als Metalloxidschichten SnO₂-Schichten auf Hartglas-, Quarzglas- oder Glaskeramik-Substraten für den Aufbau des Heizelementes eingesetzt. Die Metalloxidschichten sind nicht unabhängig vom Substrat zu betrachten, wobei insbesondere die thermische Stabilität, der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substratmaterials und auch eine mögliche Diffusion von Fremdstoffen aus dem Substrat in die Metalloxidschicht eine Rolle spielen.

Insofern ist es ein überraschendes Ergebnis der der Herstellung der vorliegenden Heizelemente zugrundeliegenden Versuche, daß sich Quarzgläser und Glaskeramiken mit ihren extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha \text{ } 0/1000 \approx 0,5 \text{ bzw. } 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) für eine Beschichtung mit dotierten SnO₂- oder In₂O₃-Schichten ($\alpha \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als

ebenso geeignete Substrate erwiesen haben, wie z.B. Hartgläser mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha \approx 3$ bis $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung ist eine SnO_2 -Schicht mit Indium, Bor und/oder Aluminium als Akzeptoren bildendem (bildenden) Element(en) und mit Antimon und/oder Fluor als Donatoren- bildendem(bildenden) Element(en) dotiert.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Erfindung ist die Metalloxidschicht mit mindestens je einem Akzeptoren- und Donatoren- bildenden Element in einer Menge von jeweils 3 bis 5 Atom% dotiert.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Heizelemente geschaffen sind, die schlagartig aus- und eingeschaltet werden können, die wegen ihrer geringen Wärmekapazität nach relativ kurzer Dauer (≈ 4 bis 5 min) bereits ihre Endtemperatur erreicht haben, und die nach Abschalten der Stromversorgung ebenso schnell abkühlen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen Metalloxidschichten optisch klar, streufrei, schlierenfrei und rißfrei sind und eine hohe Transparenz aufweisen. Diese Eigenschaften der erfindungsgemäßen Metalloxidschichten wirken sich besonders vorteilhaft aus, wenn transparente Substrate eingesetzt werden; so kann z.B. ein Brotröster mit transparenten Heizelementen ausgerüstet werden, bei dem die Bräunung des Röstgutes leicht visuell kontrolliert werden kann.

Bei Dauerstandsversuchen hat sich erwiesen, daß die erfindungsgemäßen Heizelemente unveränderte Eigenschaften über mehrere 1000 Betriebsstunden und Schaltzyklen an Luft beibehalten. Dies betrifft auch großflächige Heizelemente von mehr als 1 dm^2 .

Ein weiterer Vorteil ist, daß der Flächenwiderstand der erfindungsgemäßen Schichten so gewählt werden kann, daß sie nach Anbringen von Elektroden, z.B. Metallschichtelektroden, direkt an Netzspannung betrieben werden können.

Es ist somit zur Erzielung eines angepaßten elektrischen Widerstandes nicht notwendig, die Schicht z.B. in Mäanderstruktur herzustellen, was technologisch aufwendig ist und obendrein das Risiko birgt, daß bei Anwendungen einer Betriebsspannung von 220 V elektrische Überschlüsse auftreten können.

Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Erfindung in ihrer Wirkungsweise erläutert.

Erfindungsgemäße Schichten wurden durch Sprühpyrolyse aus einer Lösung hergestellt. Hierzu wurden in einer Lösung aus 100 ml SnCl_4 in 500 ml Butylacetat 9,6 g SbCl_3 und 9,3 g InCl_3 als Dotierstoffe gelöst. Dieser Dotierstoffzusatz entspricht einer Dotierung von 4,5 Atom% Sb und 4,5

Atom% In.

Es ist z.B. auch möglich, eine Dotierung mit Zink als Akzeptoren bildendem Element vorzusehen.

SnO_2 -Schichten mit einer Dichte an freien Ladungsträgern von $N \approx 6 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ wurden durch Aufsprühen der oben genannten Lösung als feines Aerosol auf etwa 500°C heiße Substrate einer Abmessung von $15 \times 15 \text{ cm}^2$ aus einem Hartglas, wie es unter den Warenzeichen Pyrex oder Tempax im Handel erhältlich ist, aufgesprüht. Die Schichten hatten eine Schichtdicke von $0,1 \mu\text{m}$ und nach einem Temperprozeß (Formierprozeß) an Luft bei einer Temperatur von 600°C über eine Dauer von 1 h einen Flächenwiderstand von 160Ω . Der tatsächliche Endwiderstand der erfindungsgemäßen Schichten, ausgedrückt als Flächenwiderstand $R = \rho/d$ (ρ = spezifischer Widerstand der Metalloxidschicht, d = Schichtdicke), wird durch geeignete Wahl der Dotierstoffe und der Schichtdicke festgelegt. Die im Rahmen der Erfindung hergestellten Metalloxidschichten weisen Flächenwiderstände zwischen etwa 20 und 500Ω auf bei Schichtdicken im Bereich von $0,05$ bis $0,5 \mu\text{m}$.

Mit dem wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Substrat wurde nach Anbringen von Metallschichtelektroden, z.B. aus Silber, ein transparenter Brotröster gebaut. Die Bräunung von Brotscheiben war bei einer Oberflächentemperatur von 520°C nach etwa 3 min zu beobachten.

Mit der oben angegebenen Lösung zur Herstellung von dotierten SnO_2 -Schichten wurden weiterhin Substrate einer Abmessung von $15 \times 15 \text{ cm}^2$ aus Glaskeramik mit SnO_2 -Schichten einer Dicke von $0,3 \mu\text{m}$ beschichtet. Diese Schichten hatten, ebenfalls nach einem Formierungsprozeß bei einer Temperatur von $\approx 600^\circ \text{C}$ über eine Dauer von ≈ 1 h einen stabilen Flächenwiderstand von $\approx 60 \Omega$. An den so beschichteten Substraten wurden ebenfalls Metallschichtelektroden angebracht und aus diesen Heizelementen wurden elektrisch beheizte Kochplatten gebaut, die bei einer Netzspannung von 220 V mit einer Leistung von 800 W mit einer Oberflächentemperatur von 600°C betrieben wurden. Nach einem 200-maligen An- und Abschaltzyklus war der elektrische Widerstand der Schichten unverändert. Dieses Heizelement war auch bei einer Leistung von 1,1 kW noch betriebsfähig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es z.B. auch möglich, Quarzglasrohre, Quarzglasstäbe oder Quarzglasplatten mit den erfindungsgemäßen Metalloxidschichten zu versehen. Quarzglasrohre lassen sich z.B. als Wärmetauscher in Durchlauferhitzern, in Kaffeemaschinen oder allgemein als Wärmetauscher in professionellen Anwendungen einsetzen.

Während auf Glaskeramik-Substraten ein Dauerbetrieb der Heizelemente bis zur Rekristallisa-

tionstemperatur von etwa 700 °C möglich ist, lassen sich auf Quarzglasrohren, Quarzglasstäben oder Quarzglasplatten Betriebstemperaturen von 1000 °C realisieren.

Beispielsweise wurde eine 1 dm² große Quarzglasplatte mit einem Flächenwiderstand von $R = 37\Omega$ über eine Dauer von 1000 h bei dieser Temperatur betrieben.

Heizelemente mit plattenförmigen Substraten lassen sich als Heizscheiben für Brotröster, Heiz- oder Kochplatten, Warmhalteplatten, Tischbacköfen, Bügeleisen, als Bodenheizung in heizbaren Thermoskannen oder ähnlichen Vorrichtungen verwenden.

Heizelemente mit rohrförmigen Substraten lassen sich als Wärmeaustauscher für Durchlauferhitzer, Kaffeemaschinen, Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Raumluftheizgeräte, Haartrockner oder ähnliche Vorrichtungen verwenden.

Heizelemente mit stabförmigen oder rohrförmigen Substraten lassen sich beispielsweise als Infrarotstrahler oder Strahlungsöfen verwenden.

Patentansprüche

1. Dünnschicht-Heizelement bestehend aus einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen, mit einander paarweise kompensierenden Fremdatomen aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und je mindestens einem Donatoren bildenden Element dotierten Metalloxidschicht, die mit Anschlußelektroden versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit um nicht mehr als 10% voneinander abweichenden Mengen der einander paarweise kompensierenden Fremdatome in einer Menge bis zu je 10 Atom% dotiert ist.
2. Heizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht eine SnO₂-Schicht ist.
3. Heizelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Indium, Bor und/oder Aluminium als Akzeptoren bildendem(bildenden) Element(en) dotiert ist.
4. Heizelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Antimon und/oder Fluor als Donatoren bildendem(bildenden) Element(en) dotiert ist.
5. Heizelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Zink als Akzeptoren bildendem Element dotiert ist.
6. Heizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit mindestens je einem Akzeptoren und Donatoren bildenden Element in einer Menge von jeweils 3 bis 5 Atom% dotiert ist.
7. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht durch Pyrolyse einer die am Schichtaufbau beteiligten Elemente enthaltenden Lösung hergestellt ist.
8. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Hartglas besteht.
9. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Quarzglas besteht.
10. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Glaskeramik besteht.
11. Verwendung des Heizelementes nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Heizscheibe für Brotröster, Heiz- oder Kochplatten, Warmhalteplatten, Tischbacköfen, Bügeleisen oder heizbare Thermoskannen.
12. Verwendung rohrförmiger Heizelemente nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Wärmetauscher für Durchlauferhitzer, Kaffeemaschinen, Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Raumluftheizgeräte oder Haartrockner.
13. Verwendung stabförmiger oder rohrförmiger Heizelemente nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Infrarotstrahler oder Strahlungsöfen.

Claims

1. A thin-film heating element comprising a temperature-stable, electrically insulating substrate having a thin, electrically conductive metal oxide film which is doped with foreign atoms which compensate each other in pairs and

which each consist of at least one acceptor-forming element and one donor-forming element, the metal oxide film being provided with connecting electrodes, characterized in that the metal oxide film is doped with maximally 10 at.% of each of the foreign atoms compensating each other in pairs, the quantity of said atoms differing maximally by 10%.

2. A heating element as claimed in Claim 1, characterized in that the metal oxide film is a SnO_2 -film. 10
3. A heating element as claimed in Claim 2, characterized in that the metal oxide film is doped with indium, boron and/or aluminium as acceptor-forming element(s). 15
4. A heating element as claimed in Claim 2, characterized in that the metal oxide film is doped with antimony and/or fluorine as donor-forming element(s). 20
5. A heating element as claimed in Claim 2, characterized in that the metal oxide film is doped with zinc as the acceptor-forming element. 25
6. A heating element as claimed in Claim 1, characterized in that the metal oxide film is doped with at least one acceptor-forming element and at least one donor-forming element, in a quantity from 3 to 5 at.% each. 30
7. A heating element as claimed in at least one of the preceding Claims, characterized in that the metal oxide film is manufactured by pyrolysis of a solution containing the elements used to produce the layer. 35
8. A heating element as claimed in at least one of the preceding Claims, characterized in that the substrate consists of hard glass. 40
9. A heating element as claimed in at least one of the preceding Claims, characterized in that the substrate consists of quartz glass. 45
10. A heating element as claimed in at least one of the preceding Claims, characterized in that the substrate consists of glass ceramics. 50
11. The use of the heating element as claimed in Claims 1 to 10, as a heating plate for toasters, heater or cook-top elements, hot-plates, table-top broilers, irons or heatable vacuum flasks. 55
12. The use of tubular heating elements as claimed in Claims 1 to 10, as heat exchangers

for flow-heaters, coffee-makers, dish-washers, washing-machines, tumble-dryers, hot air heaters or hair-dryers.

13. The use of rod-like or tubular heating elements as claimed in Claims 1 to 10, as infrared radiators or radiation furnaces.

Revendications

1. Élément de chauffage à couche mince comportant un substrat stable en température électriquement isolant présentant une couche métallique dopée d'atomes étrangers mutuellement compensés par paires, chacun constitué au moins d'un élément constituant un accepteur et d'un élément constituant un donneur, la couche métallique comportant des électrodes de connexion, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est dopée tout au plus de 10% de chacun des atomes étrangers qui se compensent mutuellement par paires, les quantités d'atomes présentant une différence maximale de 10%.
2. Élément de chauffage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est une couche de SnO_2 .
3. Élément de chauffage selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est dopée d'indium, de bore et/ou d'aluminium comme élément(s) formant des accepteurs.
4. Élément de chauffage selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est dopée d'antimoine et/ou de fluor comme élément(s) formant des donneurs.
5. Élément de chauffage selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est dopée de zinc comme élément formant des accepteurs.
6. Élément de chauffage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche en oxyde métallique est dopée d'un élément formant au moins des accepteurs et des donneurs dans une quantité comprise entre 3 et 5% en atomes.
7. Élément de chauffage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche métallique est fabriquée par pyrolyse d'une solution contenant les éléments indispensables pour la fabrication de ladite couche.

8. Élément de chauffage selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est constitué de verre dur.
- 5
9. Élément de chauffage selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est constitué de verre de quartz.
- 10
10. Élément de chauffage selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est constitué de céramique de verre.
- 15
11. Utilisation selon les revendications 1 à 10 de l'élément de chauffage comme élément de chauffage pour grille-pain, plaques de chauffage ou de cuisson, réchauds, fours de table, fers à repasser, ou bouteilles isolantes pouvant être chauffées.
- 20
12. Utilisation selon les revendications 1 à 10 d'éléments de chauffage tubulaires comme échangeur de chaleur pour chauffe-eau instantanés, cafetières, lave-vaisselle, machines à laver, sèche-linge, dispositifs de chauffage à air chaud ou sèche-cheveux.
- 25
13. Utilisation selon les revendications 1 à 10 d'éléments de chauffage en forme de tube ou de tige comme radiateurs aux rayons infra-rouge ou comme fours de rayonnement.
- 30

35

40

45

50

55