



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
14.12.94 Patentblatt 94/50

⑤① Int. Cl.⁵ : **H01C 7/02, H01C 17/06,
G01K 7/18**

②① Anmeldenummer : **91102300.0**

②② Anmeldetag : **19.02.91**

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

③⑩ Priorität : **17.08.90 DE 4026061**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.02.92 Patentblatt 92/08

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
14.12.94 Patentblatt 94/50

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 247 685
DE-A- 1 806 756
DE-A- 2 527 739
DE-A- 3 426 804
US-A- 2 693 023
PLATINUM METALS REVIEW Bd. 5, 1961, Sei-
ten 58 - 65; DARLING: 'Rhodium-platinumallo-
ys'

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTA-
TION AND MEASUREMENT. Bd. IM-36, Nr.
3, September 1987, NEW YORK US Seiten 759 -
762; DIAMOND: 'Linear compositeresistance
thermometers'
ELEKTROTECHNIK UND MASCHINENBAU.
Bd. 103, Nr. 1, 1986, WIEN AT Seiten 22 -
26; WALLA ET AL.: 'Dickschichttemperatur-
sensoren'

⑦③ Patentinhaber : **Heraeus Sensor GmbH**
Heraeusstrasse 12-14
D-63450 Hanau (DE)

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

⑦④ Vertreter : **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
D-63450 Hanau (DE)

EP 0 471 138 B1

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).

Beschreibung

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 gewünschten Legierung entsprechend herzustellen ist; die Einstellung eines gewünschten Temperatur-Koeffizienten 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 Präparatschicht,
 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.

5 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
10 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.
15 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.

20 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'.

25 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 einzustellen; 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
30 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
35 ppm/K (Punkt D) erzielen.

Patentansprüche

- 40 1. 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, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der Widerstandsschicht (2') zunächst auf das Substrat (1) ein Platin-Dünnschicht (2) aufgedampft oder aufgestäubt wird, auf
45 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.
- 50 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.
- 55 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 gekennzeichnet, 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.
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 12 % Gew.-%, bezogen auf den Gehalt von Platin und Rhodium im Präparat, liegt.
- 10 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.
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.
- 15 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.
- 20 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.

Claims

- 25 1. A method for the production of an electrical measurement resistance with a given temperature coefficient for a resistance thermometer, which has on a carrier a thin film, containing platinum, as resistance layer, in which the surface of the carrier carrying the resistance layer consists of electrically insulating material, characterised in that for the formation of the resistance layer (2') firstly a platinum thin film (2) is deposited by evaporation or is dusted onto the substrate (1), onto which thin film a layer of a preparation containing platinum resinate and rhodium sulphoresinate is applied by screen printing, having such a rhodium content that after the drying and burning in of this screen printing layer (3) and subsequent thermal treatment of the carrier, which is thus coated, at a temperature in the range of 1000 to 1400°C, the rhodium is uniformly distributed in the resistance layer and is present in a proportion in the range of 0.01 to 10% by weight.
- 30 2. A method according to Claim 1, characterised in that a ceramic is used as substrate (1).
3. A method according to Claim 2, characterised in that aluminium oxide, magnesium oxide, beryllium oxide or glass ceramic is used as ceramic.
- 40 4. A method according to Claim 1, characterised in that as substrate (1) a metal substrate is used, which on the surface facing the platinum thin film (2) has an electrically insulating intermediate layer.
5. A method according to Claim 4, characterised in that the substrate (1) consists of steel and the electrically insulating intermediate layer consists of glass ceramic with 40-65% by weight SiO_2 , 25-40% by weight BaO, 5-20% by weight Al_2O_3 and of an inorganic pigment compound containing cobalt.
- 45 6. A method according to Claim 5, characterised in that ferritic steel is used as steel.
7. A method according to one of Claims 1 to 6, characterised in that a preparation is used, the rhodium content of which lies in the range of 0.1 to 12% by weight, in relation to the content of platinum and rhodium in the preparation.
- 50 8. A method according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the screen printing layer (3) is dried at a temperature in the range of 80 to 120°C.
- 55 9. A method according to one of Claims 1 to 8, characterised in that the screen printing layer (3) is burnt in at a temperature in the range of 800 to 950°C.
10. A method according to one of Claims 1 to 9, characterised in that the platinum thin film (2) is applied in

a thickness of 0.8 to 1.2 μm .

11. A method according to one of Claims 1 to 10, characterised in that a resistance layer (2') with a thickness in the range of 0.85 to 1.3 μm is produced.

5

Revendications

1. Procédé pour la réalisation d'une résistance de mesure électrique, avec un coefficient de température allouée, pour un thermomètre à résistance électrique, qui présente, sur un support, un film mince contenant du platine comme couche de résistance, la surface du support portant la couche de résistance consistant en une matière isolante électriquement, caractérisé en ce que, pour la formation de la couche de résistance (2'), un film mince de platine (2) est tout d'abord vaporisé ou pulvérisé sur le substrat (1), sur lequel, une couche d'une préparation contenant du résinate de platine et du sulforésinate de rhodium est déposée, avec une teneur de rhodium telle, dans le procédé de sérigraphie, qu'après le séchage et le brûlage en profondeur de cette couche de sérigraphie (3) et traitement thermique consécutif du support ainsi enduit, lors d'une température dans la plage de 1000 à 1400 °C, le rhodium est réparti uniformément dans la couche de résistance et est présent dans une quote-part dans la plage de 0,01 à 10 % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme substrat (1), une céramique est employée.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que comme céramique, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de béryllium ou de la vitrocéramique sont employés.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme substrat (1), un substrat de métal est employé, qui, sur la surface orientée vers le film mince de platine (2), présente une couche intermédiaire isolant électriquement.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat (1) consiste en de l'acier, et la couche intermédiaire isolante électriquement en de la vitrocéramique, avec 40 à 65 % en poids de SiO_2 , 25 à 40 % en poids de BaO , 5 à 20 % en poids de Al_2O_3 et un composé de matière colorante contenant du cobalt, inorganique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que comme acier, de l'acier ferritique est mis en oeuvre.
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une préparation est employée, dont la teneur en rhodium se trouve dans la plage de 0,1 à 12 % en poids, rapporté sur la teneur de platine et de rhodium dans la préparation.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche de sérigraphie (3) est séchée, lors d'une température dans la plage de 80 à 120 °C.
9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche de sérigraphie (3) est brûlée intérieurement, lors d'une température dans la plage de 800 à 950 °C.
10. Procédé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le film mince de platine (2) est déposé dans une épaisseur de 0,8 à 1,2 μm .
11. Procédé selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'une couche de résistance électrique (2') est engendrée avec une épaisseur dans la plage de 0,85 à 1,3 μm .

55



