(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 046 900 C5** 2018.07.26

(12) # Geänderte Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 046 900.6**
(22) Anmeldetag: **28.09.2007**
(43) Offenlegungstag: **30.04.2009**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **21.07.2011**
(45) Veröffentlichungstag der geänderten Patentschrift: **26.07.2018**

(51) Int Cl.: ***G01K 7/18*** (2006.01)
G01K 1/12 (2006.01)
H01C 13/00 (2006.01)

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

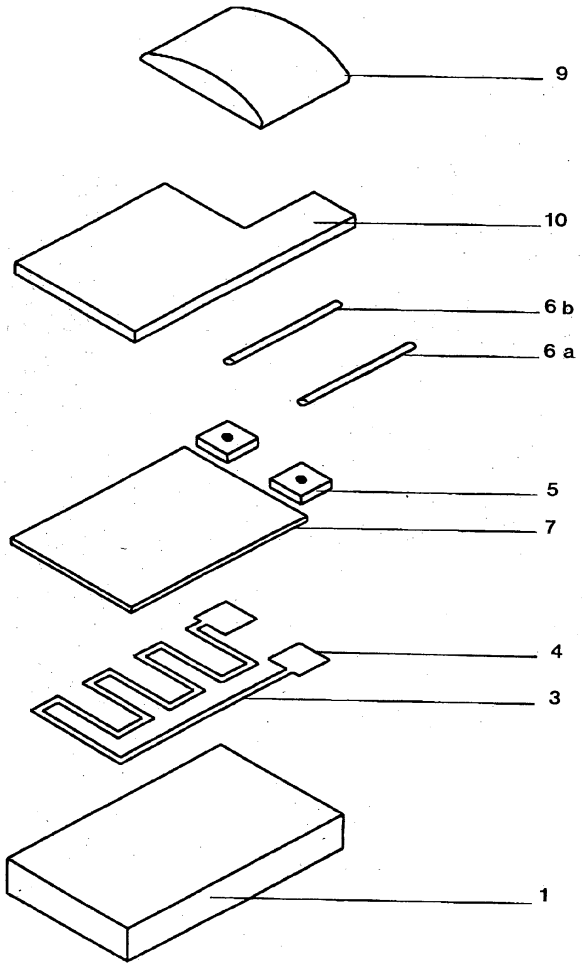
(73) Patentinhaber:
Heraeus Sensor Technology GmbH, 63450 Hanau, DE

(74) Vertreter:
Schultheiss & Sterzel Patentanwälte PartG mbB, 60437 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Wienand, Karlheinz, Dr., 63741 Aschaffenburg, DE; Loose, Thomas, 63589 Linsengericht, DE; Sander, Margit, 63791 Karlstein, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Hochtemperatursensor und ein Verfahren zu dessen Herstellung**



(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatursensors, bei dem eine Platin-Widerstandsschicht (3) auf einem metalloxidischen Substrat (1) und auf der Widerstandsschicht (3) eine keramische Zwischenschicht (7) aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein selbsttragender keramischer Deckel (11) mit einer Glaskeramik (10) auf die keramische Zwischenschicht (7) aufgeklebt wird, wobei die Glaskeramik (10) kathodisches Potenzial aufweist

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**25 27 739**	**C3**
DE	**40 26 061**	**C1**
DE	**195 40 194**	**C1**
DE	**199 01 183**	**C2**
DE	**10 2004 034 185**	**B3**
DE	**100 16 415**	**A1**
DE	**101 04 493**	**A1**
DE	**103 58 282**	**A1**
DE	**197 50 123**	**A1**
DE	**10 2007 038 680**	**A1**
US	**4 050 052**	**A**
US	**5 202 665**	**A**
EP	**0 327 535**	**B1**
EP	**0 471 138**	**B1**
EP	**0 543 413**	**A1**
EP	**0 973 020**	**A1**
EP	**1 619 485**	**A1**
WO	**92/ 15 101**	**A1**
WO	**00/ 04 356**	**A1**
WO	**00/ 42 402**	**A1**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hochtemperatursensor und ein Verfahren zu dessen Herstellung, und zwar speziell einen elektrischen Temperatursensor mit einer Widerstandsschicht als mit elektrischen Anschlüssen versehener Messwiderstand auf einer elektrisch isolierenden Oberfläche eines Substrats, insbesondere aus Keramik, wobei die Widerstandsschicht mit einer Diffusionssperrschicht abgedeckt ist.

[0002] Aus WO 92/15101 A1 ist ein schneller Platinmetall-Temperatursensor mit einer auf einem Keramiksubstrat aufgebrachten Platin-Widerstandsschicht und einer darüber aufgebrachten Passivierungsschicht bekannt, wobei die Passivierungsschicht als eine Doppelschicht aus einer Keramikschicht und einer Glasschicht ausgebildet ist.

[0003] Zur Herstellung eines solchen temperaturabhängigen Widerstandes als Temperatursensor wird auf ein Substrat mit einer Oberfläche aus elektrisch isolierendem Werkstoff die Widerstandsschicht (Pt-Mäander) als Dickschicht aufgebracht, wobei die äußere Oberfläche der Widerstandsschicht durch eine Schicht aus elektrisch isolierendem Werkstoff abgedeckt wird, die als Passivierungsschicht dient.

[0004] Weiterhin ist aus EP 0 543 413 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines temperaturabhängigen Platin aufweisenden Widerstandes als Temperatursensor bekannt, wobei im Abstand zu der Widerstandsschicht eine Elektrode aufgebracht wird; dabei soll eine durch Stromleitung verursachte Ionenmigration zur Widerstandsschicht vermieden werden, die Elektrode ist mit der Widerstandsschicht elektrisch leitend verbunden.

[0005] Aus US 5,202,665 A ist ein Verfahren zur Herstellung eines Temperatursensors bekannt, wobei eine Platinschicht auf ein Substrat in Dickschichttechnologie aufgebracht wird. Dabei wird Platinpulver mit Oxiden und Bindemitteln gemischt und durch Siebdruck aufgebracht. Anschließend findet eine Temperung im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1350°C statt.

[0006] Ein solchermaßen hergestellter Temperatursensor mit einer Platin aufweisenden Schicht auf einem Substrat enthält fein unterteiltes metallisches Platin in einer Oxidkeramik und weist einen metallischen Platingehalt im Bereich von 60 bis 90 Gew.-% auf.

[0007] Aus EP 0 327 535 B1 ist ein Temperatursensor mit einem Dünnschicht-Platinwiderstand als Messelement bekannt. Ein Temperaturmesswiderstand aus Platin ist auf einer Oberfläche eines elektrisch isolierenden Substrats gebildet, wobei das Widerstandselement mit einer dielektrischen Schutzschicht abgedeckt ist, welche vorzugsweise aus Siliziumdioxid besteht und eine Dicke im Bereich von 2000-4000 Angström aufweist. Weiterhin ist als Deckschicht eine Diffusionssperrschicht vorgesehen, die durch Niederschlag von Titan in Sauerstoffatmosphäre zur Bildung von Titanoxid aufgebracht wird. Diese Sperrschicht weist eine Dicke im Bereich von 6000 von 12000 Angström auf. Auch wenn die Diffusionssperrschicht den Zutritt von Sauerstoff zur dielektrischen Schicht ermöglicht und damit einen Angriff frei werdender Metall-Ionen aus der Glasschicht auf die Platinschicht weitgehend verhindert, kann es bei extremen Umgebungsbedingungen trotzdem zu einem Angriff auf die Platinschicht führen, so dass ihr physikalisches Verhalten als Temperaturmesselement gestört wird.

[0008] Weiterhin ist ein elektrischer Messwiderstand für Widerstandsthermometer sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen elektrischen Messwiderstandes aus US 4,050,052 A bzw. der entsprechenden DE 25 27 739 C3 bekannt.

[0009] Derartige Temperatursensoren können gemäß EP 0 973 020 A1 mit einer Opferkathode ausgestattet sein und Temperaturen bis zu 1100°C standhalten. Diese Technik schützt den Messwiderstand gegen chemische oder mechanische Angriffe. Bei diesem Sensor ist jedoch stets zu beachten, dass die Kathode elektrisch richtig angeschlossen ist, denn eine Verwechslung der elektrischen Anschlüsse führt zur Zerstörung des Sensors. Im Übrigen unterliegt der Sensor bei Temperaturen ab 700°C einer Drift.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, einen Sensor bereitzustellen, dessen Drift im Anwendungsbereich von 750°C bis 1200°C reduziert ist und der vorzugsweise hinsichtlich des Stromanschlusses unempfindlich ist.

[0011] Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1, 6 und 8 und mit den Merkmalen des A 13.In den abhängigen Ansprüchen und vorteilhafte Zugstaltungen angegeben.

[0012] Es wird ein Deckel auf die die Widerstandsschicht bedeckende Keramikschicht geklebt. Insbesondere wird eine Glaskeramik oder ein keramischer Deckel mit Glaskeramik auf die die Widerstandsschicht bedeckenden Keramikschicht geklebt.

[0013] Vorzugsweise ist das Glas der Glaskeramik hochreines Quarzglas, oder die Glaskeramikschicht ist an der keramischen Zwischenschicht vorbei mit der Kathode der Widerstandsschicht verbunden.

[0014] Die die Widerstandsschicht bedeckende Keramikschicht befindet sich auf der der Substratoberfläche abgewandten Seite der Widerstandsschicht.

[0015] Vorzugsweise besteht das Substrat aus einem Metalloxid, insbesondere aus Saphir oder einer Keramik.

[0016] In einer besonders hochwertigen Ausführung wird auf einem Saphir mit epitaktisch aufgetragener Pt-Widerstandsstruktur die Pt-Widerstandsstruktur mit einer keramischen Schicht, insbesondere einer Dünnschicht aus Al_2O_3 beschichtet und hierauf eine Quarzglaskeramik oder ein keramischer Deckel, insbesondere aus Al_2O_3 mit Quarzglaskeramik geklebt. Insbesondere besteht die Quarzglaskeramik aus hochreinem Quarzglas und Keramikkomponenten.

[0017] In einer besonders einfachen Ausführung wird eine mit Metall dotierte Glaskeramik oder eine Glaskeramik verwendet, welche über 750°C elektrisch leitend ist oder ein Ionenleiter ist, wobei die gegebenenfalls mit Metall dotierte Glaskeramik auf der die Widerstandsschicht bedeckenden Keramikschicht an der Keramikschicht vorbei mit der Kathode der Widerstandsschicht verbunden wird. Die auf diese Weise mit einem Kathodenpotenzial versehene oder geerdete Glaskeramik verhindert die Wanderung von Kationen zum Pt-Messwiderstand. Insbesondere erfolgt eine Benetzung des kathodisch angeschlossenen Anschlussfeldes (Pad) mit Glaskeramik. Dabei trägt die Glaskeramik, die gegebenenfalls mit Metall dotiert ist, zur Zugentlastung des an dem Anschlussfeld befestigten Anschlussdrahtes bei.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform wird eine sich am oder um den Messwiderstand erstreckende Kathode mit der Glaskeramik auf der Keramikschicht verbunden.

[0019] Damit wird erfindungsgemäß ein temperaturabhängiger Kationenfänger (Getter), der insbesondere erst ab 750°C wirkt, auf der den Messwiderstand abdeckenden keramischen Schicht angeordnet. Vorzugsweise erfolgt der Kontakt mit der Kathode mit einem kathodisch induzierten Schalterflecken. Der Kationenfängerweist vorzugsweise Zirkonoxid auf. Der Schaltflecken weist vorzugsweise ein Oxid auf, das unter dem Potential der Kathode elektrochemisch reagiert.

[0020] Die vorliegende Erfindung ermöglicht somit die Steuerung der Wirksamkeit eines Ionenfängers über einen temperaturabhängigen Ionenfänger oder einen Schaltflecken.

[0021] Der Schaltflecken kann sowohl herkömmliche Ionenfänger, wie auch den erfindungsgemäß temperaturabhängigen Ionenfänger schalten. Bevorzugte Ionenfänger wirken erst über 700°C, insbesondere erst über 750°C. Erfindungsgemäß werden keramische oder glasige Ionenfänger verwendet. Bewährt hat sich Zirkoniumoxid.

[0022] Als Schaltflecken eignen sich Materialien die unter dem Kathodenpotential oder den gewünschten Temperaturbedingungen oder dem Kathodenpotential und den gewünschten Temperaturbedingungen zu elektrochemischen Reaktionen führen.

[0023] Bevorzugt werden ebenfalls Oxide, insbesondere von Gläsern oder Keramiken.

[0024] Insbesondere bei kommerziell erhältlichen Keramiksubstraten ist es vorteilhaft, auch diese mit dem Ionenfänger auf der der Widerstandsschicht abgewandten Seite zu beschichten. Vorzugsweise wird der Rohling nach dem Anbringen der Anschlussdrähte in einen Glaskeramikschlicker getaucht oder mit einer Glaskeramikpaste umhüllt. Vorzugsweise werden keramische Substrate gemäß DE 10 2007 038 680 A1 oberflächenbehandelt. Insbesondere wird die Brennhaut des keramischen Substrats entfernt oder die Substratoberfläche vor dem Auftrag der Widerstandsschicht mit rein keramischem Material beschichtet.

[0025] Eine besonders preiswerte Fertigung ergibt sich beim Aufbringen eines Deckels aus elektrisch isolierendem Werkstoff mit einem Glaskeramikkleber, der geerdet wird. Der Deckel bietet einen sehr effizienten

Schutz zum Erhalt der funktionellen Eigenschaften des Sensors und fördert eine langzeitige Betriebsdauer von hoher Qualität.

[0026] Verfahrensgemäß wird auf der der Substratoberfläche abgewandten Seite der Widerstandsschicht im Abstand dazu eine Glaskeramikschicht auf die die Widerstandsschicht bedeckende Keramikschicht aufgeklebt wird. Es hat sich bewährt, die Glaskeramik als Deckel auszubilden oder mit der Glaskeramik ein keramisches Plättchen anzukleben oder die Glaskeramik bis an die Kathode zu erstrecken. Insbesondere besteht die Glaskeramik aus Quarzglas und einer keramischen Komponente.

[0027] Verfahrensgemäß wird auch auf der die Widerstandsschicht bedeckenden Diffusionssperrschicht eine mit Metall dotierte Glaskeramik als Deckel ausgebildet oder mit einer derartigen Passivierungsschicht ein keramisches Plättchen angeklebt oder diese Passivierungsschicht bis an die Kathode erstreckt. Besonders hochwertige Glaskeramiken enthalten Quarzglas als Glaskomponente und sind mit Platin dotiert.

[0028] In einer bevorzugten Ausgestaltung wird die Widerstandsschicht auf eine keramische Masse - vorzugsweise Aluminiumoxid - aufgebracht und anschließend mit einer keramischen Masse (ebenfalls Aluminiumoxid) als Diffusionsbarriere bzw. als Passivierungsschicht abgedeckt. Dabei kann die Widerstandsschicht auf ein gebranntes Keramiksubstrat aufgebracht werden, wobei sich der Vorteil ergibt, dass die Geometrie der Struktur der Widerstandsschicht unverändert bleibt. Die Diffusionsbarriere wird vorzugsweise als Zwischenschicht aufgebracht.

[0029] Es ist jedoch auch möglich, die Widerstandsschicht auf eine sogenannte „grüne“ Keramik als Träger aufzubringen, wobei nach dem Aufbringen der Schicht aus elektrisch isolierendem Werkstoff als Passivierungsschicht oder als Diffusionsbarriere diese zusammen mit dem Träger gesintert wird. Dabei ist es für ein Mehrfachschichtsystem weiterhin möglich, als Diffusionsbarriere bzw. als Passivierungsschicht auch eine auflaminierte, „grüne“ Keramik aufzubringen, die anschließend mittels Sinterprozess mit Träger und Widerstandsschicht verbunden wird. Hierbei erweist sich die Verwendung eines identischen bzw. gleichartigen Werkstoffs für Träger und Abdeckung der Widerstandsschicht (Passivierungsschicht bzw. Diffusionsbarriere) als besonders vorteilhaft, da somit eine hermetisch dichte Einbettung der Widerstandsschicht- bzw. Widerstandsstruktur möglich ist.

[0030] Zur Bildung der Diffusionsbarriere bzw. der Passivierungsschicht kann auch Keramikpulver mittels Dickschichtverfahren auf die Widerstandsschicht aufgebracht und anschließend gesintert werden. Als Vorteil ergibt sich dabei, dass dieses Verfahren sehr kostengünstig ist.

[0031] Weiterhin ist es möglich, zur Bildung der Diffusionsbarriere bzw. der Passivierungsschicht Keramikpulver auf die Widerstandsschicht eines gebrannten Substrats im Plasma-Spray-Verfahren aufzubringen. Dies hat den Vorteil, dass die resultierende Schicht aufgrund der hohen Abscheidungstemperaturen auch bei später im Einsatz auftretenden hohen Temperaturen ihre Stabilität beibehält.

[0032] Darüber hinaus können die Diffusionsbarriere bzw. die Passivierungsschicht im Dünnschichtverfahren mittels PVD (Physical Vapour Deposition), IAD (Ion Assisted Deposition), IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), PIAD (Plasma Ion Assisted Deposition) oder CVD (Chemical Vapour Depostion) oder Magnetron-Sputter-Verfahren aufgebracht werden.

[0033] Die Aufgabe wird vorrichtungsgemäß mit einem Deckel gelöst, der auf der keramischen Zwischenschicht befestigt ist. Ein elektrischer Temperatursensor mit einer Widerstandsschicht, welche als ein mit elektrischen Anschlüssen versehener Messwiderstand auf einer elektrisch isolierenden Oberfläche eines als Keramik-Substrat ausgebildeten Trägers angeordnet ist, wobei die Widerstandsschicht zum Schutz gegen Kontamination oder Beschädigung von wenigstens einer Schicht aus elektrisch isolierendem Werkstoff abgedeckt ist, die als Passivierungsschicht und/oder als Diffusionsbarriere ausgebildet ist, ist erfindungsgemäß mit einem Deckel geschützt, um Temperaturen über 1000°C standzuhalten.

[0034] Der Messwiderstand ist vorzugsweise eine Platin aufweisende Widerstandsschicht, insbesondere in Dünn- oder Dickschichttechnik ausgeführt. Die Diffusionsbarriere ist in Form einer Zwischenschicht ausgebildet.

[0035] Als vorteilhaft erweist sich, eine kostengünstige Fertigung sowie eine hohe Lebensdauer des temperaturabhängigen Widerstandes.

[0036] In einer praxisgerechten Ausführungsform liegt die Dicke der Zwischenschicht im Bereich von 0,2 µm bis 50 µm.

[0037] In einer weiteren Ausgestaltung ist die Kathode mit einem elektrischen Anschluss versehen; dabei ist es möglich, die Kathode gegenüber beiden Anschlüssen der Widerstandsschicht bzw. des Messwiderstandes elektrisch negativ vorzuspannen. Die Glaskeramik auf der Zwischenschicht, die mit der Kathode verbunden ist, zieht bei extremen Umgebungsbedingungen positive Ionen (Platingifte wie Metallionen) zur negativen Glasschicht.

[0038] In einer bevorzugten Ausgestaltung gemäß der Erfindung besteht der Träger aus Al_2O_3. Weiterhin besteht auch die Diffusionsbarriere bzw. die Zwischenschicht vorzugsweise aus Al_2O_3, MgO oder einer Mischung aus beiden Materialien, wobei der Gewichtsanteil von Al_2O_3 im Bereich von 20% bis 70% liegt.

[0039] Weiterhin ist es möglich, die Diffusionsbarriere bzw. Zwischenschicht aus einem Schichtsystem mit einer Schichtfolge von mindestens zwei Schichten aufzubauen, die jeweils aus mindestens einem Oxid aus der Gruppe Al_2O_3, MgO, Ta_2O_5 gebildet sind; dabei kann wenigstens eine Schicht aus zwei der genannten Oxide gebildet sein, wobei vorzugsweise eine physikalische Mischung von Oxiden eingesetzt wird; es ist jedoch auch möglich, Mischoxide zu verwenden.

[0040] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die aus Al_2O_3, MgO, Ta_2O_5 bestehende Gruppe der Oxide um Hafniumoxid erweitert werden.

[0041] Vorzugsweise besteht die Diffusionsbarriere bzw. die Passivierungsschicht aus einem Einschichtsystem gemäß Tabelle 1 mit den in den Positionen 1 bis 6 angegebenen Werkstoffen oder aus einem Mehrschichtsystem gemäß Tabelle 2, das wenigstens zwei Schichten 1 und 2 aufweist, wobei sich an Schicht 2 jedoch eine weitere Schicht bzw. mehrere Schichten anschließen können. Die unterschiedlichen Schichtwerkstoffe sind in den einzelnen Positionen bzw. Zeilen mit Ziffern 7 bis 30 bezeichnet.

Tabelle 1: Einschichtsystem

1	nur Al_2O_3
2	nur MgO
3	nur Ta_2O_5
4	Mischung Al_2O_3/MgO
5	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5
6	Mischung MgO/Ta_2O_5

Tabelle 2: Mehrschichtsystem

	Schicht 1	Schicht 2
7	nur Al_2O_3	nur Al_2O_3
8	nur Al_2O_3	nur MgO
9	nur MgO	nur MgO
10	nur Ta_2O_5	nur Ta_2O_5
11	nur Ta_2O_5	nur Al_2O_3
12	nur Ta_2O_5	nur MgO
13	Mischung Al_2O_3/MgO	nur Al_2O_3
14	nur Al_2O_3	Mischung Al_2O_3/MgO
15	Mischung Al_2O_3/MgO	Mischung Al_2O_3/MgO
16	Mischung Ta_2O_5/MgO	nur Al_2O_3
17	nur Ta_2O_5	Mischung Al_2O_3/MgO
18	Mischung Ta_2O_5/MgO	Mischung Al_2O_3/MgO

	Schicht 1	Schicht 2
19	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5	nur Al_2O_3
20	nur Al_2O_3	Mischung Ta_2O_5/MgO
21	Mischung Al_2O_3/MgO	nur Ta_2O_5
22	nur Ta_2O_5	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5
23	nur Al_2O_3	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5
24	Mischung Al_2O_3/MgO	Mischung Ta_2O_5/MgO
25	Mischung Ta_2O_5/MgO	Mischung Ta_2O_5/MgO
26	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5	nur Ta_2O_5
27	nur MgO	Mischung Al_2O_3/MgO
28	nur MgO	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5
29	Mischung Al_2O_3/MgO	nur MgO
30	Mischung Al_2O_3/Ta_2O_5	nur MgO

[0042] Der Einsatz dieser Materialien erweist sich als besonders vorteilhaft, da diese Metalloxide auch noch bei hohen Temperaturen stabil sind. Die Zwischenschicht bzw. Passivierungsschicht wird vorzugsweise mittels PVD-, IAD-, IBAD-, PAD- oder Magnetron-Sputter-Verfahren hergestellt.

[0043] Weiterhin weist die Passivierungsschicht gemäß beiden Ausführungsformen eine Mischung aus SiO_2, BaO und Al_2O_3 auf, wobei der Gewichts-Anteil von SiO_2 im Bereich von 20% bis 50% liegt.

[0044] Als vorteilhaft erweist sich dabei, dass diese Mischung einen hohen Isolationswiderstand aufweist.

[0045] Im Folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der **Fig. 1** bis Fig. 6 näher erläutert.

Fig. 1 zeigt in Explosionsdarstellung einen Messwiderstand mit Anschlussflächen auf einem Saphir, wobei der Widerstand als Mäanderstruktur ausgebildet ist und durch eine Diffusionssperrschicht und eine Passivierungsschicht abgedeckt ist;

Fig. 2 und **Fig. 3** zeigen ähnliche Ausführungsformen wie **Fig. 1**, wobei eine zusätzliche Passivierung in Form eines Keramikplättchens aufgeklebt ist;

Fig. 4 zeigt schematisch eine Draufsicht einer Ausführungsform nach **Fig. 5** mit den zwei freien Kontaktflächen und dem Kontakt für die Elektroden;

Fig. 5 zeigt im Querschnitt einen Messwiderstand mit Anschlussflächen auf einem Keramiksubstrat, wobei der Widerstand als Mäanderstruktur ausgebildet ist und durch eine Diffusionssperrschicht und eine Passivierungsschicht abgedeckt ist;

Fig. 6 zeigt im Querschnitt einen Messwiderstand mit Anschlussflächen, dessen mäanderförmige Widerstandsstruktur zwischen Träger und Abdeckung hermetisch eingebettet ist, wobei dessen Aufbau durch das Zusammensintern von grüner Keramik entsteht.

Fig. 7 zeigt einen Chip, bei dem auf einem Substrat eine Kathode um einen Messwiderstand angeordnet ist.

[0046] Gemäß **Fig. 1** befindet sich die als Messwiderstand dienende Widerstandsschicht **3** als Dünnschicht auf einer ebenen Oberfläche eines Saphirs **1**. Die Widerstandsschicht **3** ist in Form eines Mäanders mit Anschlusskontaktflächen **4** ausgebildet, wie es beispielsweise aus der DE 40 26 061 C1 bzw. EP 0 471 138 B1 bekannt ist. Die Anschlusskontaktflächen **4** bestehen aus dem gleichen Werkstoff wie die Widerstandsschicht 3. Die Widerstandsschicht **3** ist auf ihrer dem Substrat **1** abgewandten Seite mit einer Diffusionssperrschicht 7 als Zwischenschicht **7** versehen, welche ihrerseits mit einer Passivierungsschicht **10** aus Quarzglaskeramik abgedeckt ist.

[0047] Aufgrund dieser Passivierungsschicht **10** wird die empfindsame Struktur der Platin enthaltenden Widerstandsschicht **3** gegen atmosphärische Vergiftungen der Umgebung wirksam geschützt. In einem solchen Mehrschichtenaufbau werden bei hoher Reinheit der Keramik- und Quarzglaskomponenten der Quarzglaskeramik **10** die für die Widerstandsschicht **3** aus Platin sehr schädlichen Kationen vermieden, welche Platin sehr

rasch bei hohen Temperaturen durch Wanderung im elektrischen Feld kontaminieren würden und damit die Temperatur/Widerstands-Funktion der sich daraus ergebenden Platinlegierung drastisch beeinflussen würden, so dass die Hochtemperaturbeständigkeit der Widerstandsschicht **3** für Temperaturmessungen nicht mehr gegeben wäre. Aufgrund der ersten thermodynamisch stabilen und reinen Aluminiumoxidschicht als Zwischenschicht bzw. Diffusionsbarriere **7** wird der Zutritt von Silizium und anderen das Platin vergiftenden Substanzen bzw. Ionen verhindert. Somit ist die beispielsweise mäanderförmig strukturierte Widerstandsschicht vor Vergiftung geschützt. Die Aufbringung der Zwischenschicht bzw. Diffusionsbarriere **7** kann durch physikalisches Aufdampfen erreicht werden.

[0048] Die Aluminiumoxidschicht **7** wird über-stöchiometrisch in einer Weise so aufgebracht, dass eine sehr stabile Schicht von reinem Aluminiumoxid (Al_2O_3) die Platinstruktur der Widerstandsschicht **3** abdeckt. Die Silizium aufweisende Passivierungsschicht **10** aus Glaskeramik erhält somit keinerlei Kontakt mit der aktiven Platin-Widerstandsschicht **3** und eine Abdichtung der Widerstandsschicht **3** als mechanischer Schutz gegenüber äußeren kontaminierenden Elementen ist damit gewährleistet.

[0049] Gemäß **Fig. 2** und **Fig. 3** wird auf der mit Metall, insbesondere Platin dotierten Glaskeramik **10** ein Keramikplättchen **11** als Deckel **11** aufgeklebt. Das Keramikplättchen **11** stellt eine zusätzliche Passivierung dar und wirkt als mechanischer „Schutzschild“ gegen Abrasion durch Teilchen, wie sie z. B. beim Einsatz als Temperatursensor direkt im Abgasstrom von Verbrennungsmotoren auftreten. Die Hauptfunktion ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Weiterhin ist das Substrat **1** als von seiner Brennhaut entferntes Substrat ausgebildet und mit einer Dünnschicht **2** aus Aluminiumoxid beschichtet.

[0050] In einer Ausführung nach **Fig. 2** ist das mit einem Anschlussdraht **6a** versehene Anschlusspad **5a** der Kathode und die auf dem Messwiderstand **3** angeordnete Dünnschicht **7** aus Aluminiumoxid mit einer mit Metall dotierten Glaskeramik **10** abgedeckt.

[0051] Das negative Potenzial dieser kathodisch geerdeten Passivierungsschicht **10** verhindert eine Kationenwanderung zur Pt-Widerstandsschicht.

[0052] In einer Ausführung nach **Fig. 3** sind die mit Anschlussdrähten **6a** und **6b** versehenen Anschlusspads 5a und 5b mit einem elektrisch isolierenden Fixiertropfen **9** zugentlastet. Die Glaskeramik **10** besteht aus hochreinen Komponenten aus Quarzglas und Al_2O_3. Diese Passivierungsschicht weist lediglich Kationen auf, die in der Keramik fixiert sind, weshalb keine Wanderung von Kationen im elektrischen Feld erfolgt.

[0053] Gemäß **Fig. 4** und **Fig. 5** befindet sich die als Messwiderstand dienende Widerstandsschicht **3** aus Platin auf einer ebenen Oberfläche eines Substrats bzw. Trägers **1** aus Saphir oder Aluminiumoxidkeramik (Al_2O_3). Sie ist vorzugsweise in Form eines Mäanders mit Anschlusskontaktfeldern **4a**, **4b** strukturiert, wie es beispielsweise aus der bereits genannten DE 40 26 061 C1 bekannt ist. Die Widerstandsschicht **3** ist auf der dem Substrat **1** abgewandten Seite von einer Diffusionsbarriere **7** als Zwischenschicht umgeben, wobei diese wiederum von einer äußeren Deckschicht als Passivierungsschicht **10** aus mit Metall dotierter Glaskeramik abgedeckt ist. Die Passivierungsschicht **10** ist an der Zwischenschicht vorbei auf die Platinkathode **8** neben der Widerstandsschicht **3** aufgebracht um aus der Passivierungsschicht **10** eventuell austretende Kationen von der Widerstandschicht **3** aus Platin fernzuhalten, indem sie die Kationen absorbiert. Es ist somit möglich, auch bei aggressiver Hochtemperaturumgebung einen Schutz vor der Wanderung von Kationen im elektrischen Feld zu schaffen. Aus diesem Grund ist es auch vorteilhaft, die Brennhaut eines Keramiksubstrats zu entfernen und das Keramiksubstrat **1** mit einer Al_2O_3-Dünnschicht 2 zu beschichten, um hierauf die Widerstandsstruktur **3** anzuordnen. Auf diese Weise wird die Hochtemperaturbeständigkeit der Widerstandsschicht **1** aus Platin und damit des gesamten Temperatursensors für eine lange Messperiode aufrechterhalten.

[0054] **Fig. 4** zeigt die Draufsicht von **Fig. 5** mit den zwei Anschlussflächen **4a**, **4b** für den Widerstand und einer separaten Kathode **8** für die Glaskeramik **10**, die hier zwecks besserer Übersicht entlang ihres Umfangs durch stark gestrichelte Linien dargestellt ist. In dieser Ausführungsform ist es möglich, die Glaskeramik gegenüber dem Widerstand „elektrisch negativ“ vorzuspannen. Die den Widerstand vergiftenden Kationen werden zu der an der Kathode **8** angeschlossenen und mit Metall dotierten Glaskeramik **10** gezogen. Eine Vergiftung wird somit verhindert. Ein ausreichender Schutz wird schon erreicht, wenn die mit Metall dotierte Glaskeramik **10** an dem elektrisch negativen Anschluss des Widerstandes geerdet wird. Die Diffusionsbarriere **7** ist hier entlang ihres Umfangs durch eine durchgezogene Linie dargestellt. In einer einfachen nicht dargestellten Ausführung ist die mit Metall dotierte Glaskeramik **10** über eine Leiterbahn von der Kathode **8** zum Anschlussfeld **4a** geerdet.

[0055] Auch wenn gemäß Fig. 4eine annähernd quadratische Widerstandsgeometrie dargestellt ist, liegt das Format erfindungsgemäßer Widerstände im Bereich von 1 bis 6 mm für die Breite und im Bereich von 3 bis 50 mm für die Länge.

[0056] Gemäß **Fig. 6** ist ein Widerstand mit Anschlusskontaktflächen **4a**, **4b** auf einen Träger **1** als Substrat aus grüner Keramik aufgebracht und die strukturierte Widerstandsschicht **3** mit einer Passivierung ebenfalls aus grüner Keramik in Form eines Plättchens **7** abgedeckt. Durch einen gemeinsamen Brennprozess werden Träger **1** und Abdeckung **7** zusammengesintert und betten die Widerstandsschicht **3** bzw. Struktur hermetisch ein. Nach dem Sinterprozess bilden Träger **1** und Plättchen **7** als Abdeckung eine sehr beständige mechanische und chemische Passivierung für den Widerstand **3** mit den Eigenschaften einer „gebrannten Keramik". Auf die freiliegenden Anschlussflächen **4**, **5** können Anschlüsse in Form von Drähten **6**, Bändern oder Klammern angeschweißt bzw. gelötet oder angebondet werden, die sich anschließend mit einer Glaskeramik versiegeln lassen.

[0057] In **Fig. 7** umschließt auf einem Substrat **1** die Kathode **8** die Widerstandsstruktur **3**, die als Mäander ausgebildet ist. Die Kathode **8** ist dabei über das Pad **4a**, an dem die Widerstandsstruktur kathodisch angeschlossen ist, verbunden. Die Kathode **8** kann alternativ auch an ein separates kathodisches Potenzial angeschlossen werden. Alternativ kann die Kathode **8** auch als Teil der Widerstandsstruktur **3** ausgeführt werden, indem der kathodische Anschluss der Widerstandsstruktur **3** als Kathode **8** ausgebildet ist, die die Widerstandsstruktur **3** weitgehend umschließt. Die Widerstandsstruktur **3** wird von einer Passivierungsschicht **7** abgedeckt, nicht jedoch der als Kathode **8** dienende Teil der Widerstandsschicht oder die separate Kathode 8. Eine auf der Diffusions-Sperrschicht **7** angeordnete Glaskeramik **10** wird über die Diffusions-Sperrschicht 7 bis auf die Kathode **8** aufgetragen.

[0058] Die Dicke der Widerstandsschicht **3** liegt im Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise bei 1,5 µm; die Dicke der Passivierungsschicht **10** liegt im Bereich von 5 bis 50 µm, vorzugsweise bei 25 µm.

[0059] Die Dicke einer im Dünnschichtverfahren aufgebrachten Kathode **8** liegt im Bereich von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise bei 5 µm; die Dicke einer im Dickschichtverfahren aufgebrachten Kathode **8** liegt im Bereich von 5 bis 30 µm, vorzugsweise bei 15 µm.

[0060] Ergänzend zur eingangs erwähnten Ausführungsform der Zwischensicht als Diffusionsbarriere **7** sei darauf verwiesen, dass diese entweder im Dünnschichtverfahren mit einer Dicke im Bereich von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 5 µm, oder im Dickschichtverfahren mit einer Dicke im Bereich von 5 bis 50 µm, vorzugsweise 15 µm aufgebracht wird.

[0061] Die Dicke der Anschlusskontaktflächen-Pads **5** am Widerstand **3** liegt im Bereich von 20 bis 100 µm, vorzugsweise bei 50 µm; diese Werte gelten auch für die Dicke der Kathode **8**. Der Träger **1** weist als Substrat eine Dicke im Bereich von 0,13 mm bis 1 mm, vorzugsweise bei 0,635 mm auf.

[0062] Die in den meisten Figuren dargestellten Anschlussflächen **4** sind jeweils auf einer Seite angeordnet; es ist darüber hinaus jedoch auch möglich, Ausführungsformen eines erfindungsgemäßen temperaturabhängigen Widerstandes einzusetzen, bei denen beide Anschlussflächen gemäß **Fig. 5** und **Fig. 6** jeweils auf sich gegenüber liegenden Seiten angeordnet sind.

[0063] Die Herstellung eines Temperatursensors gemäß **Fig. 2** erfolgt mit folgenden Verfahrensschritten:

1. Entfernen der Brennhaut des Keramiksubstrates durch Sputter-Ätzen;

2. Aufbringen einer Al_2O_3-Dünnschicht 2;

3. Aufbringen einer Platin-Dünnschicht **3** auf der Al_2O_3-Dünnschicht 2 auf einer als Keramik-Substrat **1** ausgebildeten Träger **2**;

4. Fotolithographisches Strukturieren der Pt-Dünnschicht **3**;

5. Abdecken der Pads **4**;

6. Aufdampfen einer Al_2O_3-Dünnschicht 7 oder Aufbringen der Diffusionsbarriere **7** als Al_2O_3-Sperrschicht mittels Magnetron-Sputtern oder Plasma-Spritzens. Eine Beschichtung der Anschlusskontaktflächen **4** wird durch die Verwendung von Abschattmasken verhindert.

7. Auftrag von Dickschichtpaste auf die Anschlusskontaktflächen **4** und Anbringender Anschlussdrähte **6** auf den Pads **5**;

8. Auftrag von Glaskeramik **10** unter Verwendung von Glaskeramikpaste oder Glaskeramikschlicker;

9. Aufsetzen eines Keramikdeckels **11**;

10. Aufbringen eines Zugentlastungstropfens **9** im Bereich der Anschlusspads **5**;

11. Vereinzeln des Substratnutzens bzw. Mehrfachsubstrats zu einzelnen Widerstandssensoren durch Sägen.

[0064] Gemäß **Fig. 3** erfolgt im Unterschied zu **Fig. 2** nach dem Auftrag der Al_2O_3-Dünnschicht 7 der Auftrag der Glaskeramik **10** und der Keramikabdeckung **11** und dann der Auftrag von Dickschichtpads **5** und daran angeschlossener Anschlussdrähte **6** und eine Fixierung **9** zur Zugentlastung der Anschlussdrähte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatursensors, bei dem eine Platin-Widerstandsschicht (3) auf einem metalloxidischen Substrat (1) und auf der Widerstandsschicht (3) eine keramische Zwischenschicht (7) aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein selbsttragender keramischer Deckel (11) mit einer Glaskeramik (10) auf die keramische Zwischenschicht (7) aufgeklebt wird, wobei die Glaskeramik (10) kathodisches Potenzial aufweist

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der selbsttragende keramische Deckel (11) mit einer Glaskeramik (10) auf der keramischen Zwischenschicht (7) ganzflächig aufgeklebt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der selbsttragende keramische Deckel (11) mit Quarzglaskeramik auf der keramischen Zwischenschicht (7) aufgeklebt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glaskeramik (10) über 750°C elektrisch leitend oder ein Ionenleiter ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Deckel (11) mit einer metalldotierten Glaskeramik geklebt wird, die über die Zwischenschicht (7) hinaus bis auf die Kathode an der Widerstandsschicht (3) aufgetragen wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatursensors, bei dem eine Platin-Widerstandsschicht (3) auf einem metalloxidischen Substrat (1) und auf der Widerstandsschicht (3) eine keramische Zwischenschicht (7) aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Quarzglaskeramik als Deckel (11) mit einer Glaskeramik (10) auf die keramische Zwischenschicht (7) aufgeklebt wird, wobei die Glaskeramik (10) kathodisches Potenzial aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass Kontaktfelder (4, 5) zur Widerstandsschicht (3) von der Zwischenschicht (7) nicht abgedeckt werden und nach dem Auftragen der keramischen Zwischenschicht (7) und vor dem Aufkleben des Deckels (11) Anschlussdrähte (6) an diese Kontaktfelder (4, 5) angeschlossen werden.

8. Hochtemperatur-Sensorchip mit Kontaktfeldern (4, 5) und einer daran anschließenden Pt-Widerstandsschicht (3) auf einem metalloxidischen Substrat (1) und einer keramischen Zwischenschicht (7) auf der Widerstandsschicht (3), **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Deckel (11) aus oxidischem Material oder aus mit Metall dotiertem oxidischem Material mit einer Glaskeramik (10) aufgeklebt ist, wobei die Glaskeramik (10) kathodisches Potenzial aufweist.

9. Hochtemperatur-Sensorchip nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Deckel (11) aus einer Glaskeramik oder einer mit Metall dotierten Glaskeramik und einem Keramikplättchen besteht.

10. Hochtemperatur-Sensorchip nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glaskeramik (10) eine Quarzglaskeramik ist.

11. Hochtemperatur-Sensorchip nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hochtemperatur-Sensorchip ein bedrahteter Schichtwiderstand ist.

12. Hochtemperatur-Sensorchip nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von der Zwischenschicht (7) nicht abgedeckten Kontaktfelder (4, 5) an der Widerstandsschicht (3) mit je einem Anschlussdraht (6) verbunden sind.

13. Hochtemperatur-Sensorchip aus einem Metalloxidsubstrat (1) mit elektrisch isolierender Oberfläche und einem darauf angeordneten Platin-Messwiderstand (3) mit elektrischen Anschlüssen (4, 5, 6) und einer den Platin-Messwiderstand (3), jedoch nicht die elektrischen Anschlüsse (4, 5, 6) abdeckenden keramischen Schicht (7) als elektrisch isolierende Zwischenschicht (7), die mit einer Glaskeramik (10) oder einer mit Metall dotierten Glaskeramik (10) beschichtet ist, welche ab 850°C einen Widerstand von höchstens einem Megaohm pro Quadrat aufweist, wobei die Glaskeramik (10) oder die mit Metall dotierte Glaskeramik einen keramischen Deckel (11) an die keramische Zwischenschicht (7) klebt und kathodisches Potenzial aufweist.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

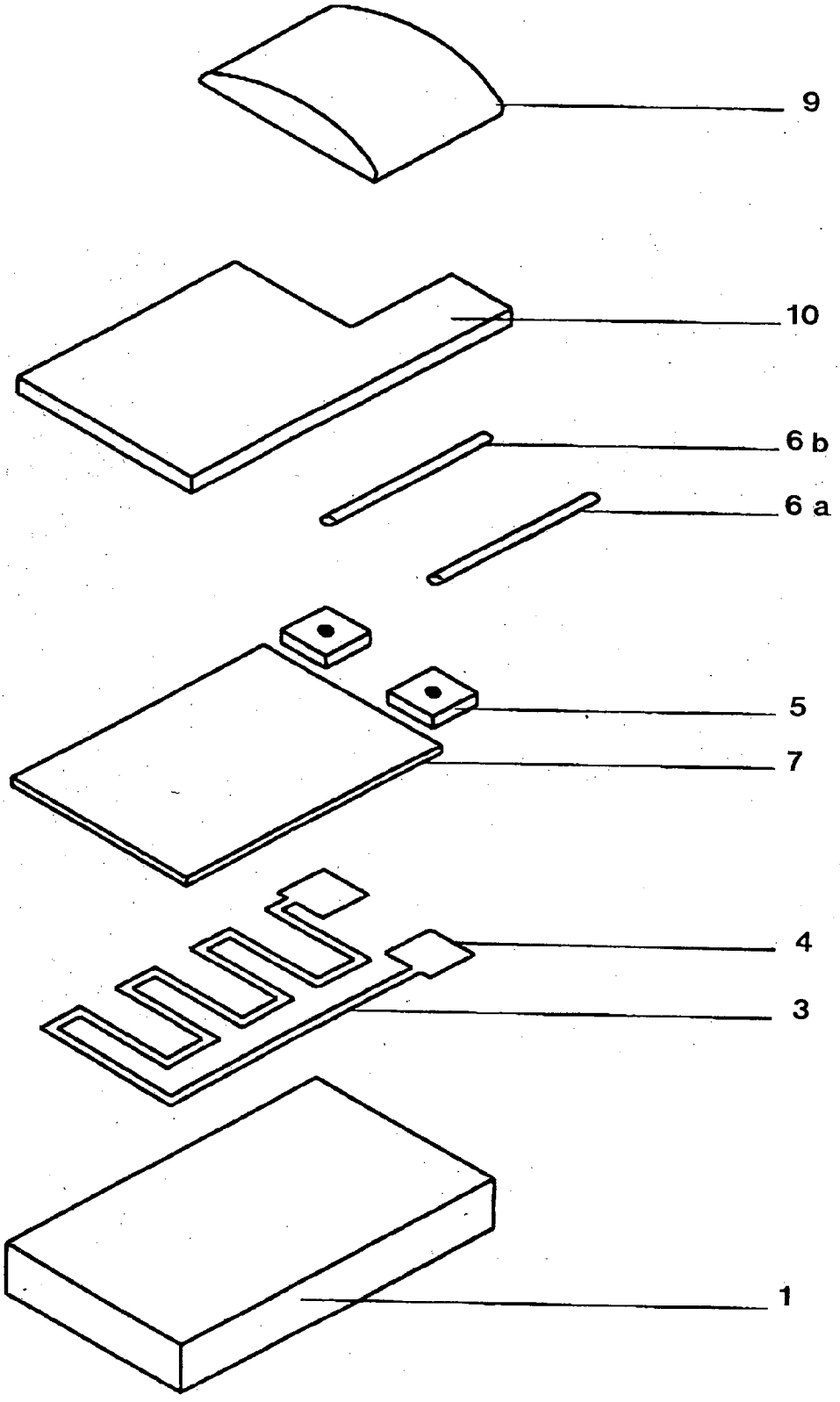


Fig.2

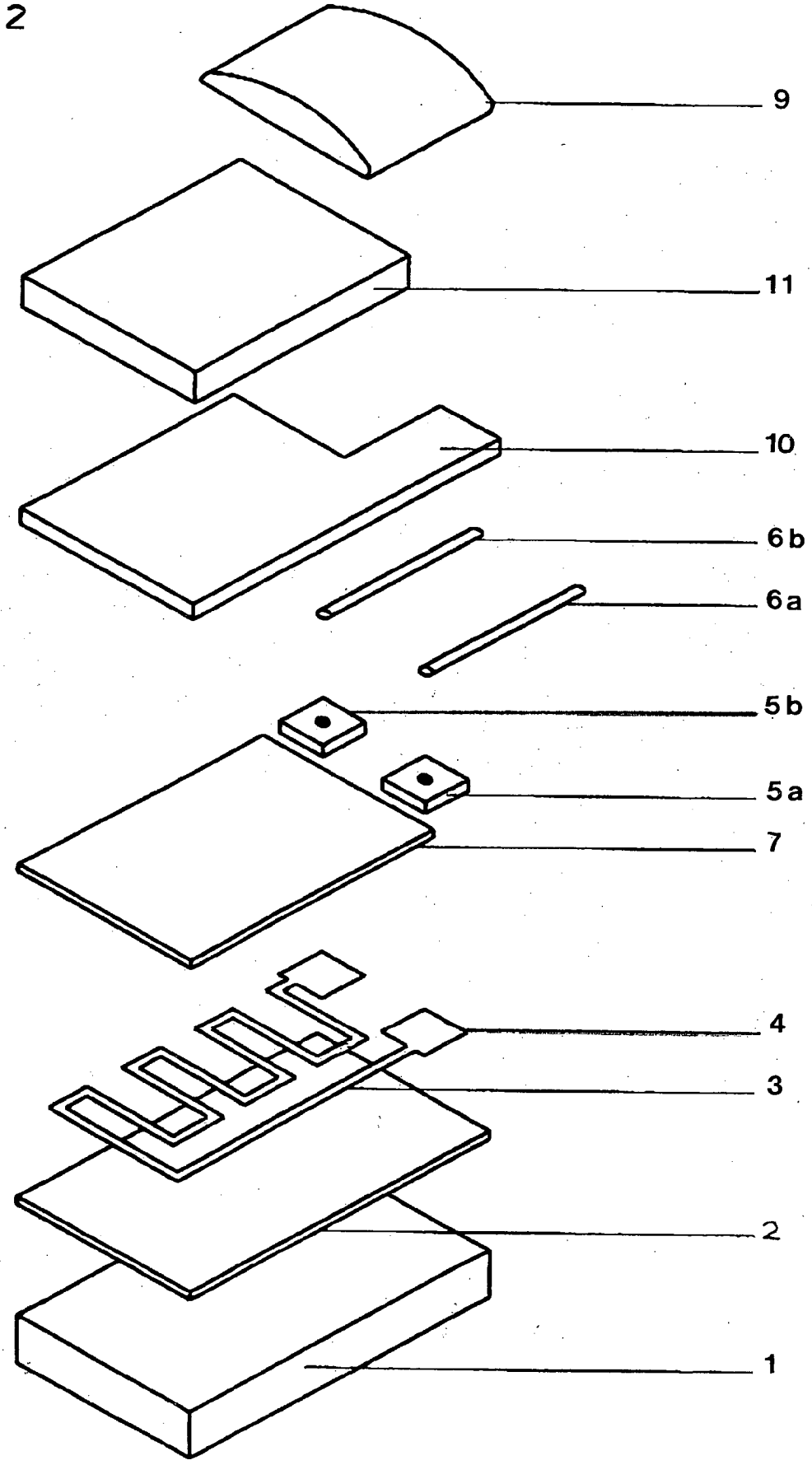
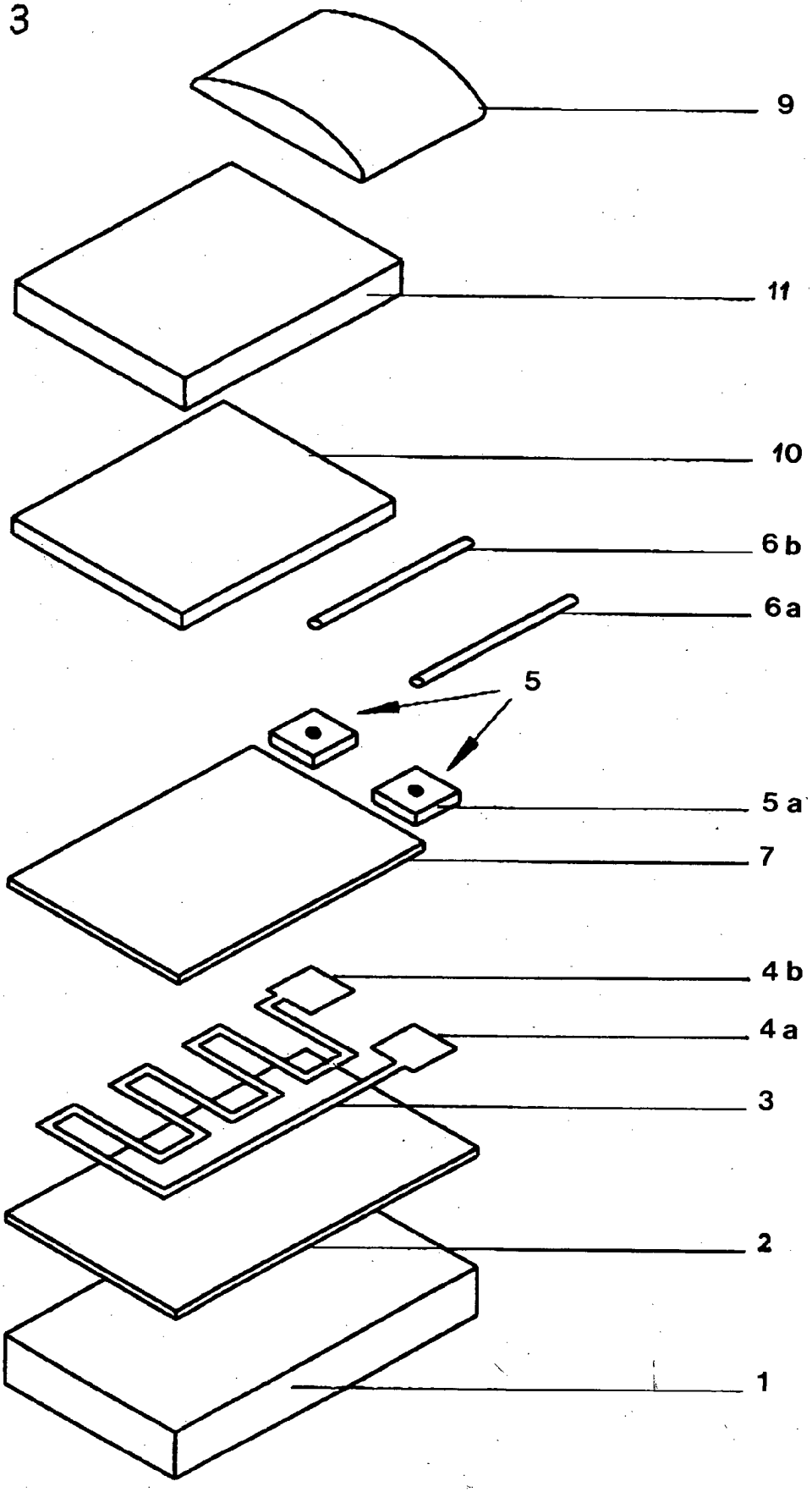


Fig. 3



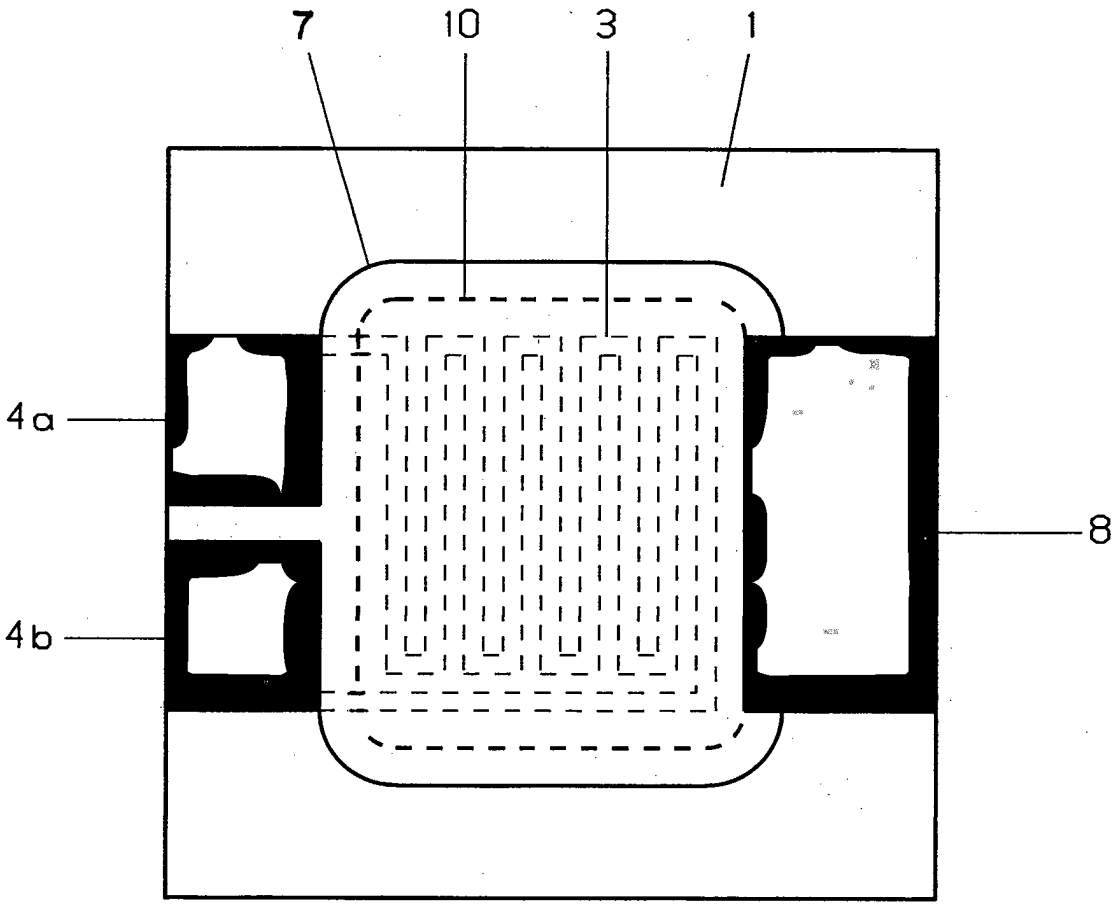


Fig. 4

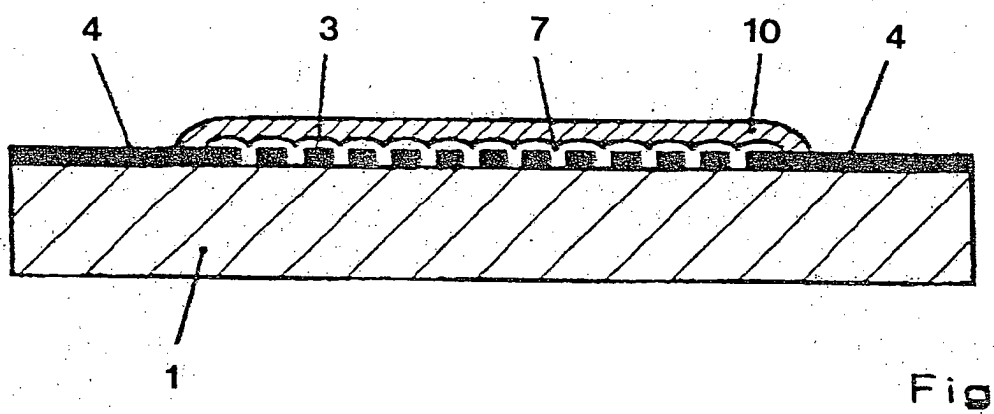


Fig. 5

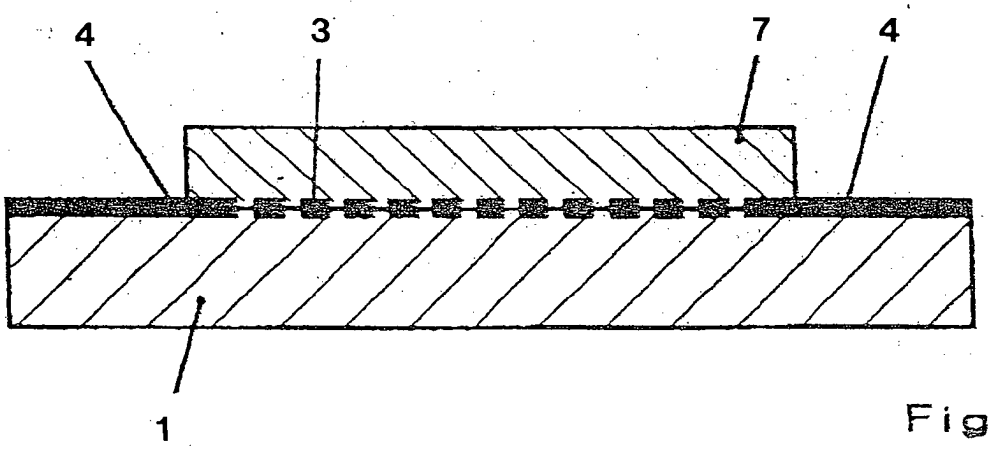


Fig. 6

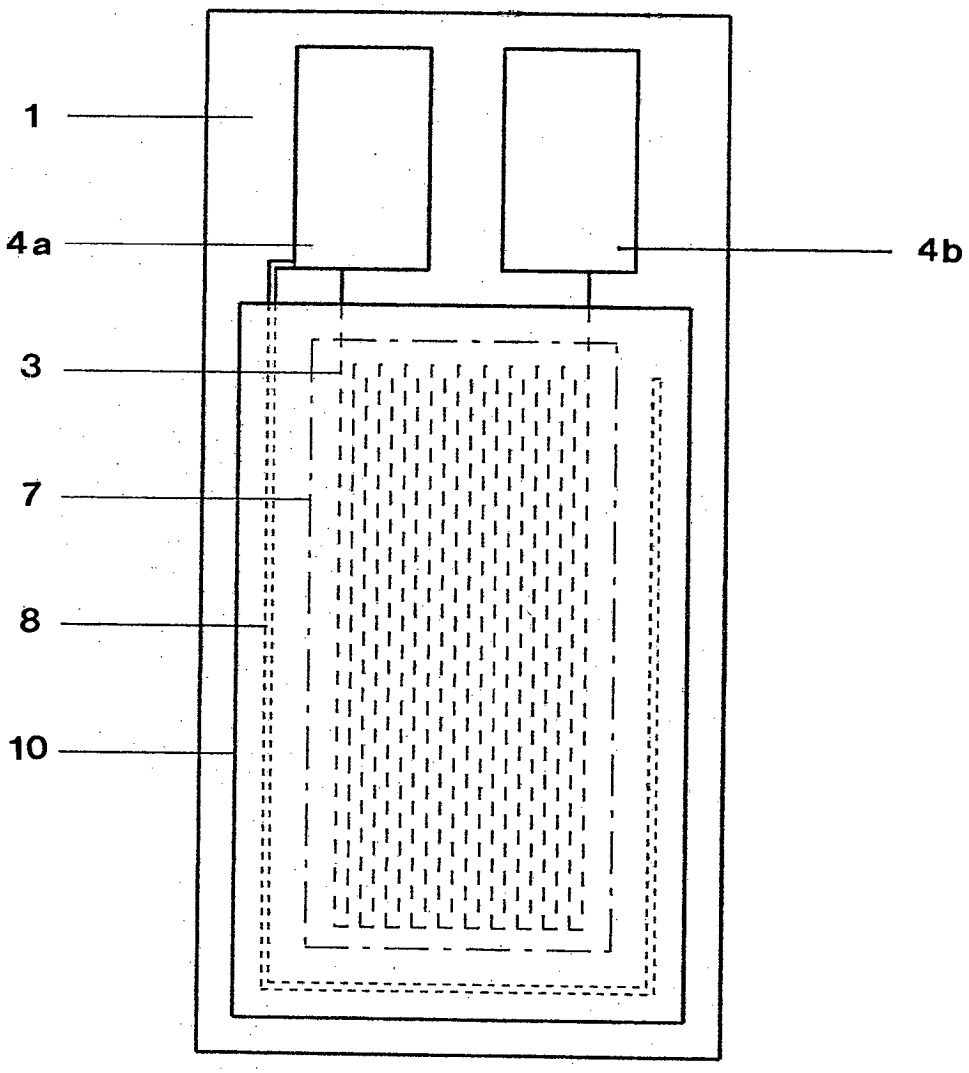


Fig. 7