



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

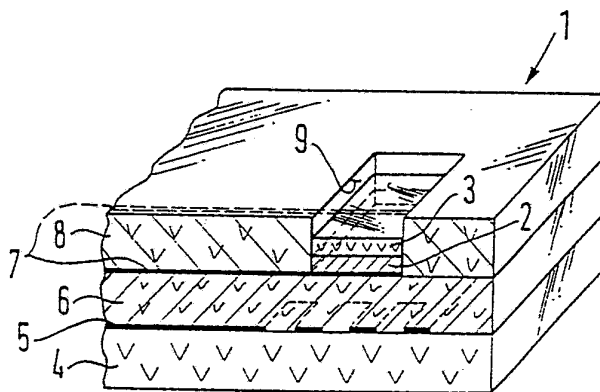
<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>  <b>G01N 27/12</b></p>	<p align="center"><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 91/09301</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 27. Juni 1991 (27.06.91)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE90/00909  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. November 1990 (24.11.90)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 39 41 837.5 19. Dezember 1989 (19.12.89) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> FRIESE, Karl-Hermann [DE/DE]; Strohgäustr. 13, D-7250 Leonberg (DE). GRUENWALD, Werner [DE/DE]; Römerweg 8, D-7016 Gerlingen (DE). WIEDENMANN, Hans-Martin [DE/DE]; Brucknerstr. 20, D-7000 Stuttgart 1 (DE). HOETZEL, Gerhard [DE/DE]; Taubenheimstr. 108, D-7000 Stuttgart 50 (DE).</p>		<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

**(54) Title:** RESISTANCE PROBE FOR MONITORING GAS COMPOSITIONS, AND PROCESS FOR ITS MANUFACTURE

**(54) Bezeichnung:** WIDERSTANDSMESSFÜHLER ZUR ERFASSUNG VON GASZUSAMMENSETZUNGEN UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

**(57) Abstract**

Proposed is an electrical-resistance probe for monitoring gas compositions, in particular exhaust gases from internal-combustion engines. Compared with prior art resistance probes, that described has the advantages of a short response time and significantly greater resistance to ageing. This is due to the fact that the semiconducting electrical-resistance layer is inserted or sintered into recesses or slits provided for this purpose in the prefabricated sensor substrate, and a porous, electrically non-conducting engobe or a protective layer structure in the form of a grid or mesh is then applied. This permits access of the gases being monitored to the semiconductor layer, at the same time protecting the semiconductor layer from corrosive, erosive and/or cavitative attack by the exhaust gases.



**(57) Zusammenfassung**

Es wird ein Widerstandsmeßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren, vorgeschlagen, der gegenüber bekannten Widerstandsmeßfühlern den Vorteil hat, bei kurzer Ansprechzeit beträchtlich alterungsbeständiger zu sein. Erreicht wird dies dadurch, daß die als Halbleiterschicht ausgebildete Widerstandsschicht in dafür vorgesehene Aussparungen oder Schlitze des vorgefertigten Sensor-Trägerkörpers eingebracht oder eingesintert wird, und darüber eine poröse, elektrisch nicht leitende Engobe oder eine Schutzschichtstruktur in Form eines Gitters oder Rasters aufgebracht wird. Durch diese Maßnahmen wird der Zugang des Meßgases zur Halbleiterschicht ermöglicht, die Halbleiterschicht aber gleichzeitig vor korrosiven, erosiven und/oder kavitativen Angriffen aus dem Abgas geschützt.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Widerstandsmeßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen und  
Verfahren zu seiner Herstellung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem gattungsgemäßen Widerstandsmeßfühler. Es sind schon derartige Widerstandsmeßfühler bekannt, z. B. aus der DE-PS 29 08 916, bei denen in Multilayer-Technik auf einem keramischen Trägerplättchen, durch isolierende Schichten getrennt, ein Heizleiter, Elektroden, eine Halbleiterschicht sowie eine gasdurchlässige Deckschicht aufgebracht sind. Im Versuch hat es sich gezeigt, daß derartige Schutzschichten keine befriedigenden Eigenschaften bezüglich Haftung und Reproduzierbarkeit aufweisen.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Widerstandsmeßfühler mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat demgegenüber den Vorteil, daß er eine ausreichende Stabilität der Schichtstruktur bei Dauerbeanspruchung aufweist. Einerseits wird durch den erfindungsgemäßen Aufbau die chemische Alterung der Widerstandsschicht verzögert, indem eine Korrosion der als Halbleiterschicht ausgebildeten Widerstandsschicht durch Schadstoffe aus dem Abgas verhindert werden, zum anderen wird auch die mechanische Alterung verzögert, die auf den Abrieb der Widerstandsschicht durch Partikel in der Strömung zurückzuführen ist. Eine Ablösung der Halbleiterschicht vom Träger ist auch nach langer Betriebsdauer nicht zu beobachten.

...

- 2 -

Zudem sind die Auftragsverfahren der porösen Engobe-Schutzschicht - Siebdruck, Einlegen einer porös sinternden Folie oder Eintropfen einer Suspension - weniger aufwendig als das bisher eingesetzte Plasmaspritzverfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß zunächst ein Sensor-Trägerkörper mit Elektroden und integriertem Heizer vorgefertigt und bei hohen Temperaturen gesintert wird, worauf anschließend eine Halbleiterschicht als Widerstandsschicht aufgebracht wird, die gegebenenfalls eine Engobe-Schutzschicht trägt und zusammen mit dieser bei niedrigeren Temperaturen eingesintert wird. Durch diese Verfahrensweise wird der Vorteil erreicht, daß die Engobe-Schutzschicht beim Einsintern wie auch beim späteren Betrieb des Sensors nicht mit der Halbleiterschicht reagieren kann und daher ausreichend stabil ist.

Ein weiteres vorteilhaftes Verfahren beinhaltet das Aufbringen einer Schutzschichtstruktur, die nur bereichsweise Öffnungen aufweist, die den Zugang des Meßgases zur Halbleiterschicht gewährleisten. Die Haftung der Schutzschichtstruktur kann durch Einpressen in die Halbleiterschicht vor dem Sintern weiter verbessert werden.

#### Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt den Aufbau eines erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers,

Fig. 2 zeigt eine Alternative zum ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 3 zeigt das Layout eines erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers,

...

- 3 -

Fig. 4 stellt das Layout einer weiteren Ausführungsform dar,

Fig. 5A und 5B zeigen die Herstellung einer vorzugten Ausführungsform und

Fig. 6 zeigt eine vorteilhafte Schutzschichtstruktur.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Insofern nicht anders erwähnt, werden alle Schichten des erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers im Siebdruckverfahren aufgebracht.

Der Sensor-Trägerkörper 1 aus Fig. 1 wird in Multilayer-Technik, aus Materialien und nach Verfahrensschritten wie in der DE-PS 29 08 916 beschrieben, vorgefertigt. Dazu werden auf einer Folie 4 aus organischem Material und aus isolierendem keramischem Material, vorzugsweise aus Aluminiumoxid mit mehr als 90 Vol.-%  $Al_2O_3$ , ein mäanderförmiger Heizleiter 5 und hierauf, durch eine zweite Folie 6 getrennt, Elektroden 7 und anschließend mindestens eine aluminiumoxidhaltige keramische Deckschicht 8 aufgebracht. Die Deckschicht 8 weist eine Aussparung 9 auf. Die einzelnen Schichten werden gegebenenfalls zwischengetrocknet und/oder vorgesintert. Der gesamte Trägerkörper 1 wird anschließend bei einer Temperatur von mindestens 1550 °C gesintert.

Die Zwischentrocknung des Trägerkörpers 1 kann auch entfallen, wenn die Schichtenfolge ohne Zwischentrocknung eine ausreichende Stabilität für den Sinterprozeß besitzt.

In einem nächsten Verfahrensschritt wird in die dafür vorgesehene Aussparung 9 der Deckschicht 8 eine Halbleiterschicht 2 in Form einer Suspension oder einer Siebdruckpaste eingebracht. Nach eventuellem Zwischentrocknen der Schicht 2 wird hierauf die poröse Engobe-Schutzschicht 3 aufgetragen. Hierzu sind unterschiedliche

...

- 4 -

Verfahren möglich. Die Schicht 3 kann z. B. durch Eintropfen einer Engobe-Suspension, durch Aufdrucken einer Siebdruckpaste oder durch Einlegen einer porös sinternden Folie erzeugt werden.

Im letzten Verfahrensschritt wird der Widerstandsmeßfühler bei 1150 bis 1400 °C gesintert.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann auf den gesinterten Trägerkörper 1 zunächst eine Halbleiterschicht 2 aufgetragen und bei 1150 bis 1400 °C eingesintert werden. Erst danach wird die Engobe-Schutzschicht 3 aufgetragen und bei 1150 bis 1400 °C eingesintert.

Die Engobe-Schicht enthält im gesinterten Zustand Aluminiumtitanat oder Mischungen desselben mit Metalloxiden. Als solche können z. B. Titandioxid, Zirkondioxid, yttriumstabilisiertes Zirkondioxid, Magnesiumspinnell oder Zirkontitanat eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich Mischungen von Aluminiumtitanat und Titandioxid mit vorzugsweise weniger als 50 Vol.-% Titandioxid erwiesen. Die Engobe-Zusammensetzung ist erfindungsgemäß solchermaßen ausgewählt, daß keine unzulässige Reaktion mit der Halbleiterschicht 2 stattfindet, weder bei der Herstellung noch beim Betrieb des Meßfühlers. Beispielsweise kann das Aluminiumtitanat ATG der Fa. Dynamit Nobel eingesetzt werden, das zusätzlich zu Aluminiumoxid und Titandioxid Stabilisatoren enthält und das z. B. unter der Bezeichnung "Aluminium Titanate ATG-3" in Gew.-% zu 53,8 % aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 32,75 %  $\text{TiO}_2$ , 3,0 %  $\text{ZrO}_2$ , 7,9 %  $\text{SiO}_2$ , 2,1 %  $\text{MgO}$ , 0,2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  und weniger als 0,05 %  $\text{CaO}$  besteht.

Zur Verbesserung der Schichtfestigkeit der erfindungsgemäßen Engobe hat sich der Zusatz geringer Anteile silikatischer Flußmittel, z. B. als  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Glas als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Zugabe der Flußmittel kann auch in Form von metallorganischen Verbindungen erfolgen, wie z. B. Alkoxide, Propyltitanat, Propylzirkonat, Butyltitanat oder Butylzirkonat.

...

- 5 -

Um den Gaszutritt zur Halbleiterschicht zu gewährleisten, muß die Engobe notwendigerweise porös sein. Dies wird durch Zugabe zur Engobe-Suspension bzw. -Paste von Porenbildnern, wie z. B. Ruß, Theobromin, Indanthren oder Polywachsen unterstützt.

In Fig. 2 ist eine Alternative zu der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform gezeigt, mit der Besonderheit, daß zur Aufnahme der Halbleiterschicht 2 bzw. der Engobe-Schutzschicht 3 jeweils eine Deckschicht 8 bzw. 8' mit entsprechenden Aussparungen vorgesehen ist. Wie aus Fig. 1 und Fig. 2 ersichtlich, kann die Deckschicht 8 z. B. eine größere quadratische Aussparung 9 und die Deckschicht 8' mehrere Aussparungen 9' mit quadratischem Querschnitt aufweisen, die über der Aussparung 9 angeordnet sind. Diese Ausführungsform läßt sich im übrigen in derselben Weise herstellen, wie mit Bezug auf Fig. 1 bereits beschrieben.

Gegenüber dem in Fig.1 dargestellten Ausführungsbeispiel weist die Variante gemäß Fig. 2 in vorteilhafter Weise dank der gitterförmigen Ausbildung der Deckschicht 8' eine verbesserte mechanische Festigkeit auf.

Figur 3 zeigt ein Layout eines weiteren Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Widerstandssensors. Ein isolierendes Substrat 4 besteht aus einer Aluminiumfolie mit Durchkontaktierungen, die 90 % Aluminiumoxid enthält, und eine Dicke von 0,5 mm aufweist. Auf der einen Großfläche trägt es Platin-Cermet-Kontakte 4a und auf der anderen Großfläche einen Platin-Cermet-Heizleiter 5. Es folgt eine Siebdruckschicht eines interlaminaeren Binders 6a, die aus 90 % Aluminiumoxid besteht. Auf einer Trennfolie (6) von 0,5 mm Dicke sind Elektroden 7 aufgebracht, die aus 90 % Platin-Cermet bestehen. Auf die Zuleitungen der Elektroden 7 wird eine weitere Schicht eines interlaminaeren Binders 8a, aus 90 % Aluminiumoxid, aufgebracht und hierauf eine oder zwei Deckfolien von 0,5 mm Dicke und aus 90 %

...

- 6 -

Aluminiumoxid aufgebracht oder aufgeklebt. Die Deckfolie 8 weist eine Aussparung 9 auf sowie Kontakte 7a mit Durchkontaktierungslöchern für die Elektroden 7.

Der auf diese Weise vorgefertigte Sensor-Trägerkörper wird bei Temperaturen zwischen 1500 und 1650 °C gesintert und anschließend in die dafür vorgesehene Aussparung 9 der Deckschicht 8 die Halbleiterschicht 2 und gegebenenfalls die Engobe-Schutzschicht 3 eingebracht und eingesintert bei Temperaturen zwischen 1150 und 1400 °C, vorzugsweise bei 1200 bis 1300 °C.

Figur 4 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des Widerstandsmeßfühlers nach Figur 3. Nach dieser Ausführungsform ist eine Zwischenfolie 6 mit einer Aussparung sowie mit Schlitzen versehen, die so ausgebildet sind, daß die Halbleiterschicht 2 gegen korrosive, erosive und/oder kavitative Angriffe aus dem Abgas weitgehend geschützt ist. Die Aussparung kann unterlegt sein mit einer Schicht 10 eines Hohlraumbildner, wie z. B. Theobromin. In den vorgefertigten Sensor-Trägerkörper 1 nach Figur 4 kann die Halbleiterschicht 2 nach unterschiedlichen Verfahren eingebracht werden: Durch Eintropfen einer Suspension, Einsaugen durch Kapillarkräfte, wobei die Substratoberfläche gegebenenfalls vorbehandelt wurde, z. B. durch Reinigung in Alkohol, oder durch Einlegen einer porös sinternen Titandioxid-Folie. Auf die Zwischenfolie 6 ist, mittels eines interlaminaren Binders 8a, eine Deckfolie 8 aufgebracht, die eine Aussparung 9 aufweist. Die Elektroden 7 sind über Durchkontaktierungslöcher mit den Kontakten 7a bzw. 4a verbunden. Eine der Elektroden 7 kann mit dem Heizer 5 kurzgeschlossen sein.

Figur 5A ist ein Schnitt durch eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers. Auf dem isolierenden Substrat 4 sind Elektroden 7, die Halbleiterschicht 2 sowie die

...



- 7 -

Schutzschichtstruktur 11 mit die Halbleiterschicht 2 abdeckenden Bereichen und Öffnungen, die den freien Zugang des Meßgases zur Halbleiterschicht 2 gewährleisten, aufgebracht.

Die Eigenschaften eines solchen Meßfühlers, insbesondere seine Alterungsbeständigkeit lassen sich jedoch weiter verbessern, wenn, wie in Figur 5B dargestellt, die auf die Halbleiterschicht 2 aufgebraute Schutzschichtstruktur 11 vor dem Sinterprozeß in die Halbleiterschicht 2, z. B. mittels eines Preßstempels 12, unter Verwendung einer Trennfolie 13, z. B. einer silikonisierten Polyesterfolie, eingepaßt wird. Dabei können z. B. Drücke von 20 bis 80 bar und vorteilhaft Temperaturen von Raumtemperatur bis zur Trocknungstemperatur der Druckschichten angewendet werden.

Figur 6 zeigt eine gitter- und rasterförmige Schutzschichtstruktur vor dem Einpressen.

Abgesehen von der in Figur 6 dargestellten Schutzschichtstruktur sind die verschiedensten anderen Strukturen möglich, d. h. die Öffnungen, die einen direkten Zugang des Meßgases zur Halbleiterschicht 2 ermöglichen, können z. B. auch aus Schlitzten oder runden oder ovalen Öffnungen bestehen.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers wird am Beispiel eines Titandioxid-Sensors erläutert. Sie beruht auf dem chemischen Gleichgewicht zwischen Gitterdefekten im Titandioxid und gasförmigem Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre. Eine niedrige Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, wie zum Beispiel für den Fall eines fetten Gemisches oder im Vakuum, bedingt durch den großen Unterschied der Sauerstoffaktivität zwischen Titandioxid und Atmosphäre den Übergang des Sauerstoffions aus dem Titandioxid in die Atmosphäre. Innerhalb des Titandioxids entstehen somit sauerstoffbedingte Gitterdefekte und freie Elektronen. Infolge der Bildung freier Elektronen fällt somit im fetten Bereich der Widerstand des Sensor. Im Magerbereich findet die entgegengesetzte Reaktion statt, der Widerstand des Sensors nimmt daher zu.

...

- 8 -

Allgemein gilt die Beziehung:

$$R_t = A \cdot \exp(E/kT) \cdot (pO_2)^{1/n},$$

worin A eine Konstante ist, E die Aktivierungsenergie für die Bildung des Gitterdefektes, k die Boltzmann-Konstante und n eine Konstante ist, die von der Natur der Gitterdefekte abhängt. Ihr Wert beträgt im Temperaturbereich der Sauerstoffkonzentrationsmessung ungefähr 4 und ist auf die Leitfähigkeit über  $Ti^{3+}$ -Stellen zurückzuführen.

Diese Gleichung zeigt, daß, bei konstanter Umgebungstemperatur, der Widerstand des Sensors ausschließlich von der Sauerstoffkonzentration abhängt. Dabei darf jedoch keine chemische oder mechanische Veränderung der Halbleiterschicht stattfinden, die eine Widerstandsänderung bewirkt.

Beispiel:

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Widerstandsmeßfühlers wurden auf einen Träger aus einer vorgesinterten  $Al_2O_3$ -Folie einer Schichtstärke von 0,5 mm nach dem Siebdruckverfahren zunächst zwei Platinenelektroden aufgedruckt. Dazu wurde eine übliche Pt-Cermetpaste aus 85 Gew.-Teilen Pt-Pulver und 15 Gew.-Teilen YSZ-Pulver verwendet.

Nach dem Aufdrucken der Elektroden wurde laminiert und gesintert bei 1500 - 1550 °C. Auf diesen vorgefertigten Sensor-Trägerkörper wurde eine Halbleiterschicht, ausgehend von einer pastenförmigen Zubereitung mit  $TiO_2$  mittlerer Korngröße ca. 0,5 µm aufgedruckt.

Auf die Halbleiterschicht wurde dann die Schutzschichtstruktur in Form eines Gitters oder Rasters, wie in Fig. 2 dargestellt,

...

- 9 -

aufgedruckt. Verwendet wurde eine pastenförmige Zubereitung folgender Zusammensetzung: 70 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ , mittlerer Korndurchmesser 2,5  $\mu\text{m}$ , 30 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  wie oben, und katalytisch aktiver Zusatz von 1 Gew.-% Pt-Pulver, spez. Oberfläche 15  $\text{m}^2/\text{g}$  gemäß der DE-PS 22 65 309.

Es wurden 70 % der Oberfläche der Halbleiterschicht mit der pastenförmigen Zubereitung bedeckt. Die Kantenlänge der praktisch quadratischen Öffnung betrug 0,1 bis 0,2 mm.

Die noch feuchte Schutzschichtstruktur wurde dann mittels eines Preßstempels in die Halbleiterschicht eingepreßt.

Im Anschluß an den Preßvorgang wurde das Material 3 Stunden lang bei einer Temperatur im Bereich von 1250 bis 1300 °C gesintert. Der auf diese Weise erhaltene Widerstandsmeßfühler wurde in ein Gehäuse des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten Typs eingesetzt und zur Steuerung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses eines Verbrennungsmotors verwendet.

### Ansprüche

1. Widerstandsmeßfühler zur Erfassung des Sauerstoffgehaltes in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einem Sensor-Trägerkörper (1), der auf einem isolierenden keramischen Substrat (4) schichtweise übereinander Elektroden (7), eine Halbleiterschicht (2) zwischen den Elektroden (7) gegebenenfalls einen Heizer (5) und eine Zwischenfolie (6), sowie mindestens eine Deckfolie (8), trägt, gekennzeichnet durch eine keramische Abdeckung der Halbleiterschicht (2), wobei die Abdeckung eine oder mehrere Öffnungen aufweist, die durch eine oder mehrere geometrische Aussparungen und/oder durch die Poren einer Engobe-Schutzschicht (3) gebildet sind.
2. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Halbleiterschicht (2) nur bereichsweise und/oder indirekt dem Meßgas ausgesetzt ist.
3. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht (2) in dafür vorgesehene Aussparungen (9) oder Schlitze des vorgefertigten Sensor-Trägerkörpers (1) eingebracht und eingesintert ist.
4. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Halbleiterschicht (2) in Dickschichttechnik eine Schutzschichtstruktur (11) in Form eines Musters auf die Halbleiterschicht bedeckenden Bereichen und Öffnungen, die den Zugang des Meßgases zur Halbleiterschicht gewährleisten, aufgebracht wird.

- 11 -

5. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschichtstruktur (11) die Form eines Gitters oder Rasters aufweist.

6. Widerstandsmeßfühler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschichtstruktur (11) Aluminiumtitanat oder Zirkoniumtitanat oder hochsinteraktives Titandioxid oder Magnesium-Spinell oder Aluminiumoxid oder Mischungen dieser Stoffe sowie gegebenenfalls katalytisch aktive Stoffe und/oder Füllstoffe enthält.

7. Widerstandsmeßfühler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht (2) eine poröse Engobe-Schutzschicht (3) trägt.

8. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe-Schutzschicht (3) als anorganische Bestandteile Aluminiumtitanat oder Mischungen hiervon mit Titandioxid, mit Zirkoniumdioxid, mit yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid, mit Magnesium-Spinell oder mit Zirkoniumtitanat, vorzugsweise eine Mischung aus Aluminiumtitanat mit weniger als 50 Vol.-% Titandioxid, enthält.

9. Widerstandsmeßfühler nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe-Schutzschicht (3) als anorganische Bestandteile Stabilisatorzusätze, insbesondere Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid, Natriumoxid oder Calciumoxid, enthält.

10. Widerstandsmeßfühler nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Engobe-Schutzschicht (3) als anorganische Bestandteile Flußmittelphasen, vorzugsweise entsprechend den Flußmittelphasen des Keramiksubstrates, enthält.

...

- 12 -

11. Widerstandsmeßfühler nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Porenbildner Ruß und/oder organische Stoffe, vorzugsweise Theobromin, Indanthren oder Polywachse, eingesetzt werden.

12. Verfahren zur Herstellung eines Widerstandsmeßfühlers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Sensor-Trägerkörper (1) gebildet wird durch schichtweises Aufbringen von Elektroden (7) auf einem isolierenden keramischen Substrat (4), mindestens einer Deckschicht (8) sowie gegebenenfalls eines Heizers (5) und einer Zwischenschicht (6), und daß danach das solchermaßen erhaltene Schichtsystem durch Sintern vorgefertigt wird und daß anschließend in wenigstens eine dafür vorgesehene Aussparung (9, 9') der Deckschicht (8) eine Halbleiterschicht (2) sowie eine Engobe-Schutzschicht (3) eingebracht und zusammen mit der Halbleiterschicht (2) oder nach dem Einsintern derselben bei einer niedrigeren Temperatur als der Sintertemperatur des Schichtsystems des Trägers eingesintert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht (2) durch Einsaugen durch Kapillarkräfte oder gegebenenfalls durch Einsaugen durch seitliche Entlüftungsöffnungen in den vorgefertigten Sensor-Trägerkörper eingebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Aussparung (9), die zur Aufnahme der Halbleiterschicht (2) nach Fertigstellung des Sensor-Trägerkörpers (1) dient, vor dem Sintern mit einem Hohlraumbildner, vorzugsweise Theobromin, weitgehend gefüllt wird.

...

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in Aussparungen (9, 9') der Deckschichten (8, 8') die Halbleiterschicht (2) sowie gegebenenfalls die poröse Engobe-Schutzschicht (3) durch Eintropfen einer Suspension aufgebracht und gemeinsam oder nacheinander eingesintert werden.

16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in Aussparungen (9, 9') der Deckschichten (8, 8') die Halbleiterschicht (2) sowie gegebenenfalls die poröse Engobe-Schutzschicht (3) in Form von Siebdruckpasten aufgebracht und gemeinsam oder nacheinander eingesintert werden.

17. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in Aussparungen (9, 9') der Deckschichten (8, 8') die Halbleiterschicht (2) sowie gegebenenfalls die poröse Engobe-Schutzschicht (3) in Form von porös sinternden Folien aufgebracht und gemeinsam oder nacheinander eingesintert werden.

18. Verfahren zur Herstellung eines Widerstandsmeßfühlers nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Sensor-Trägerkörper (1) durch Aufbringen von Elektroden (7) und gegebenenfalls eines Heizers (5) auf ein isolierendes keramisches Substrat (4), Zusammenlaminiert und Sintern vorgefertigt wird, daß anschließend die Halbleiterschicht (2) und schließlich auf die Halbleiterschicht (2) eine Schutzschichtstruktur aufgebracht wird in Form eines Musters aus die Halbleiterschicht bedeckenden Bereichen und Öffnungen, die den Zugang des Gasgemisches zur Halbleiterschicht (2) gewährleisten.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf die Halbleiterschicht (2) aufgebrachte Schutzschichtstruktur (2) einpreßt.

FIG. 1

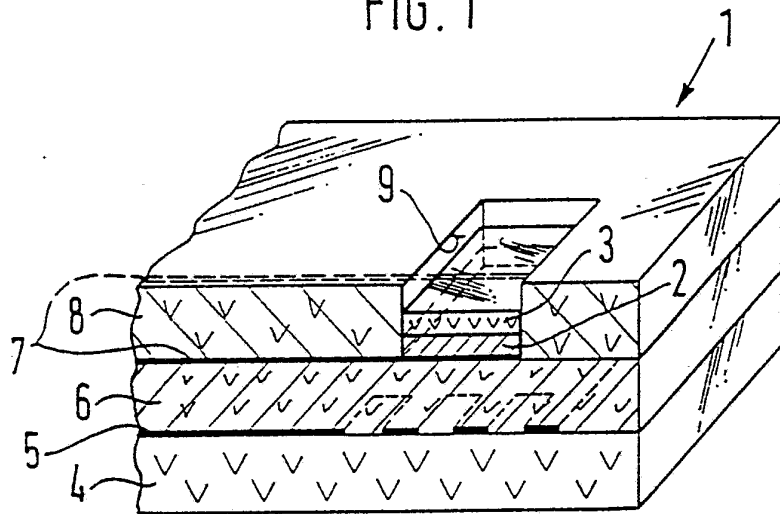


FIG. 2

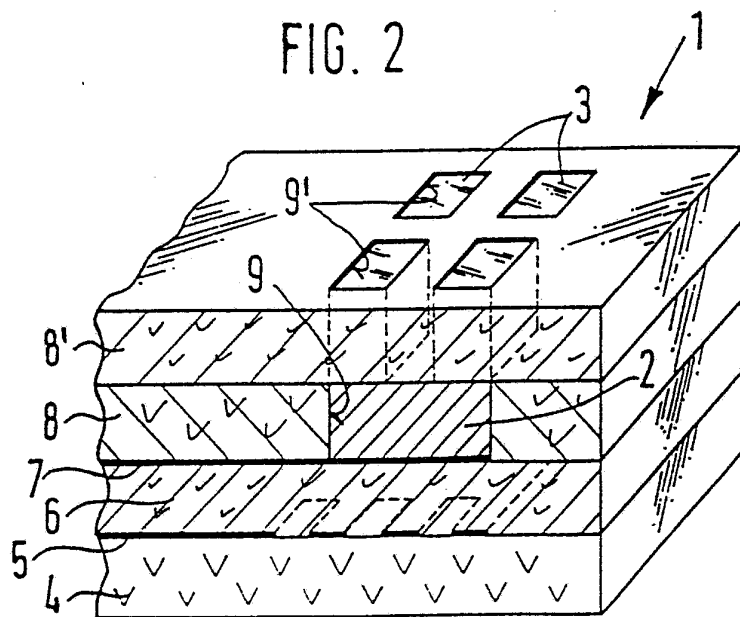




FIG. 3

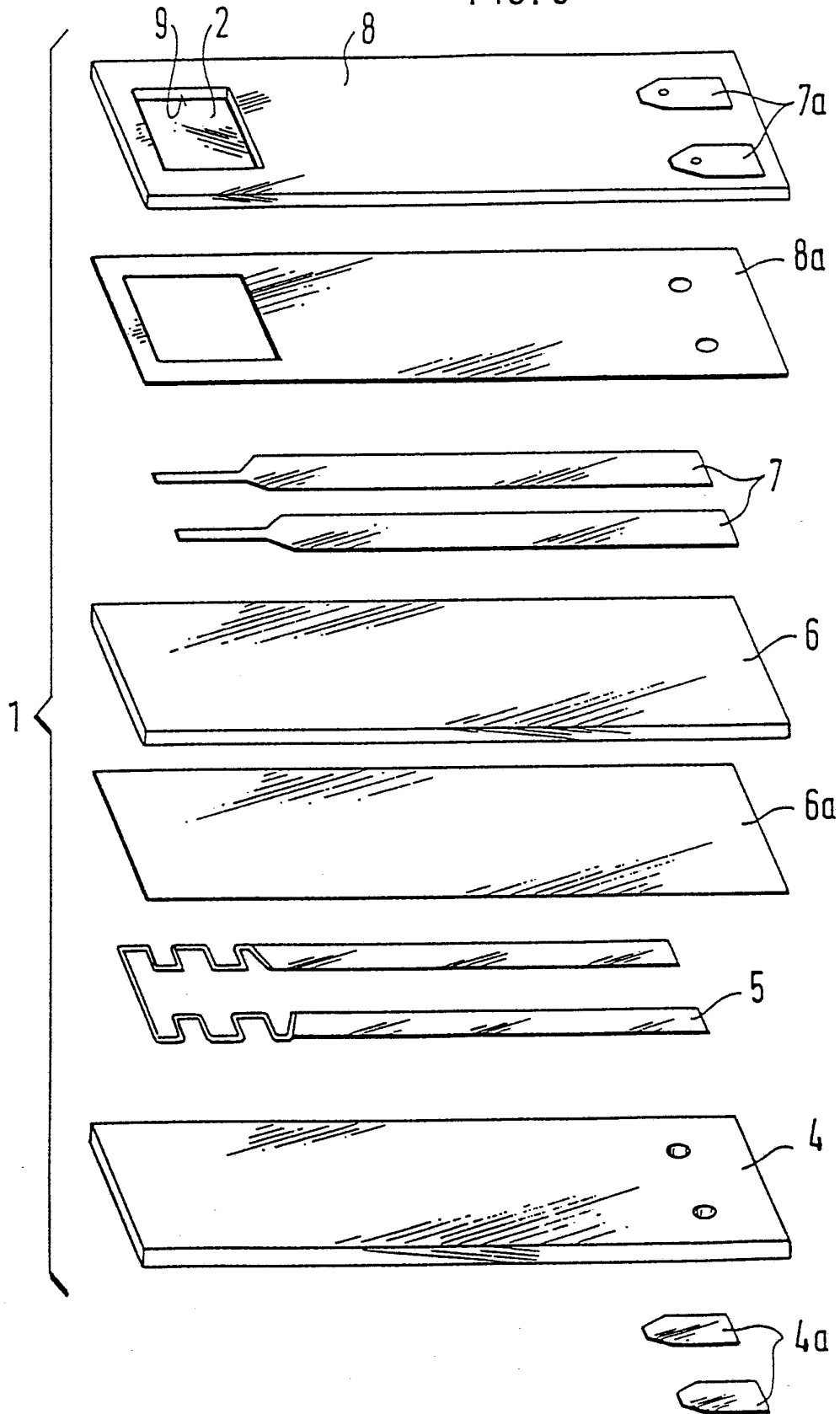


FIG. 4

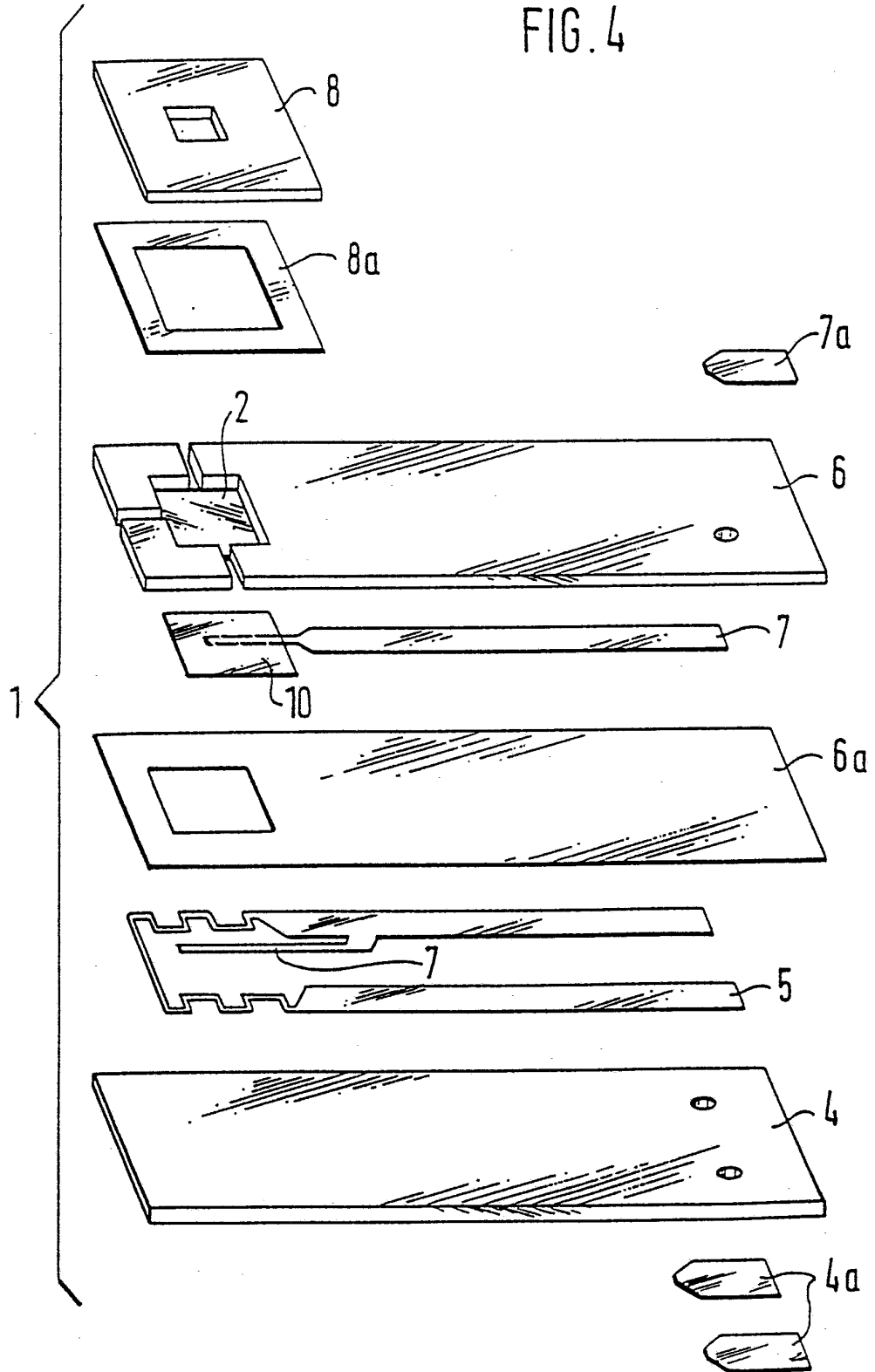


FIG. 5A

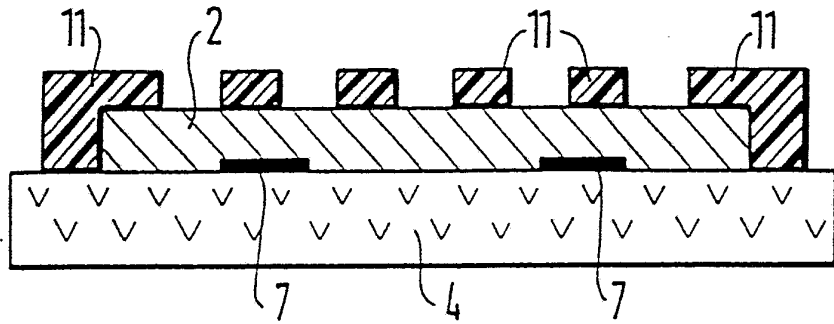


FIG. 5 B

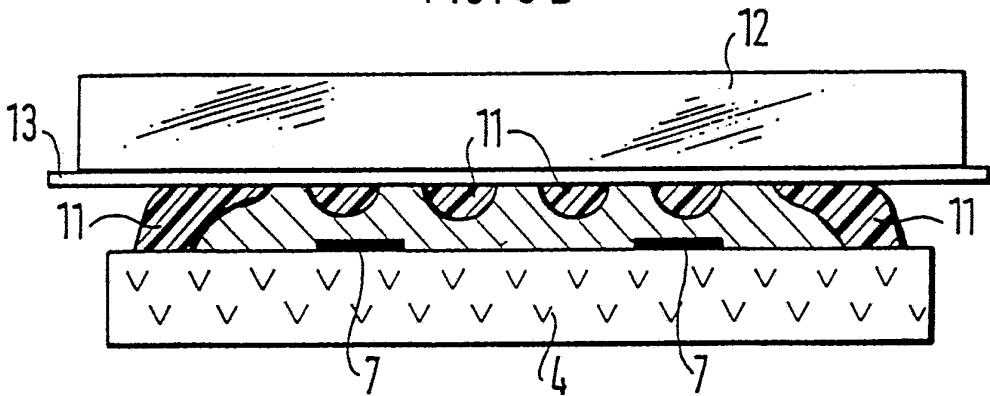
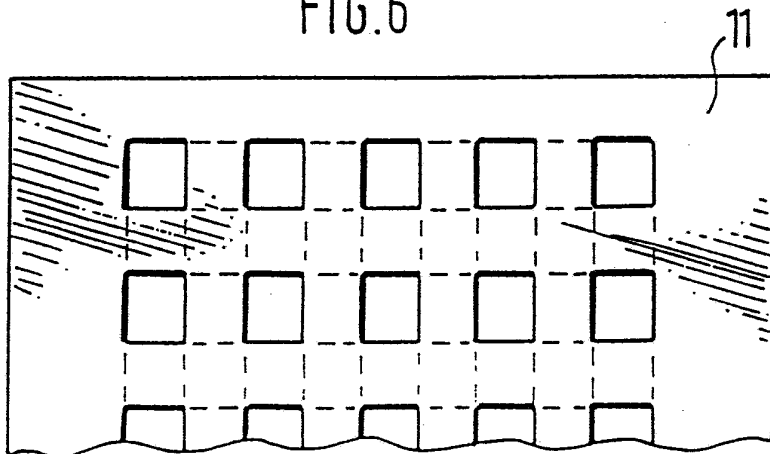


FIG. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 90/00909

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. <sup>5</sup> G01N27/12				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System <sup>1</sup>	Classification Symbols			
Int.Cl. <sup>5</sup> G01N				
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>				
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
A	DE,A,2908916 (BOSCH) 18 September 1980 see the whole document (cited in the application) ---	1, 2, 12, 18		
A	EP,A,7621 (FUJI ELECTRIC) 06 February 1980, see page 6, line 1 - page 9, line 6, see abstract, figure 1 ---	1, 2, 6-8, 12		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 10, No. 127 (P-455) (2184) 13 May 1986, & JP-A-60 253858 (DOUDENSEI MUKI KAGOBUTSU GIJUTSU KENKIYUU KUMIA) 14 December 1985, see the whole document ---	1, 2, 12		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 6, No. 46 (P-107) (924) 24 March 1982, & JP-A-56 160648 (FUJI DENKI SEIZO K.K.) December 1981, see the whole document ---	1, 2, 6, 12		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
28 February 1991 (28.02.91)	5 April 1991 (05.04.91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPEAN PATENT OFFICE				

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 9, No. 269 (P-400) (1992) 26 October 1985, & JP-A-60 115837 (NIPPON TOKUSHU TOGYO K.K.) 22 June 1985, see the whole document -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

PCT/DE 90/0090

SA 41865

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/02/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2908916	18-09-80	JP-A- 55124059	24-09-80
EP-A-7621	06-02-80	JP-A, B, C55018922	09-02-80
		AT-T- 3168	15-05-83
		WO-A- 8300739	03-03-83
		US-A- 4335369	15-06-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/DE 90/00909

Internationales Aktenzeichen

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5                      G01N27/12		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	G01N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE,A,2908916 (BOSCH) 18 September 1980 siehe das ganze Dokument (in der Anmeldung erwähnt)	1, 2, 12, 18
A	EP,A,7621 (FUJI ELECTRIC) 06 Februar 1980 siehe Seite 6, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 6 siehe Zusammenfassung; Figur 1	1, 2, 6-8, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 127 (P-455)(2184) 13 Mai 1986, & JP-A-60 253858 (DOUDENSEI MUKI KAGOBUTSU GIJUTSU KENKIYUU KUMIA) 14 Dezember 1985, siehe das ganze Dokument	1, 2, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 46 (P-107)(924) 24 März 1982, & JP-A-56 160648 (FUJI DENKI SEIZO K.K.) 10 Dezember 1981, siehe das ganze Dokument	1, 2, 6, 12
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
28. FEBRUAR 1991	05. 04. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des beauftragten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	BOSMA RJA/P.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 269 (P-400)(1992) 26 Oktober 1985, & JP-A-60 115837 (NIPPON TOKUSHU TOGYO K.K.) 22 Juni 1985, siehe das ganze Dokument ---	1



**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

PCT/DE 90/0090

SA 41865

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/02/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2908916	18-09-80	JP-A- 55124059	24-09-80
EP-A-7621	06-02-80	JP-A, B, C55018922	09-02-80
		AT-T- 3168	15-05-83
		WO-A- 8300739	03-03-83
		US-A- 4335369	15-06-82

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82