
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7901863**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Weerstandsmateriaal.**

⑤1 Int.CP.: H01B1/08, H01C7/00.

⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octroobureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

②1 Aanvraag Nr. 7901863.

②2 Ingediend 8 maart 1979.

③2 --

③3 --

③1 --

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 10 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

PHN 9376

N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN te EINDHOVEN

"Weerstandsmateriaal".

De uitvinding heeft betrekking op weerstandsmateriaal bestaande uit een mengsel van één of meer metaaloxidische verbindingen, een permanent en een tijdelijk bindmiddel, één of meer metaaloxiden en eventueel een metaal, in welk materiaal een metaalrhodaat als weerstandsbe-
5 standsbepalende component aanwezig is, en een weerstand bestaande uit het op een substraat aangebrachte, door verwarming van het tijdelijk bindmiddel ontdane, van aansluitdraden voorziene weerstandsmateriaal.

Een dergelijk weerstandsmateriaal is in het Duitse Offenlegungsschrift 27 10 199 beschreven, waarin de weerstandsbe-
10 standsbepalende component een metaalrhodaat van de samenstelling $M_3Rh_7O_{15}$ met bij voorkeur $M = Pb$ of Sr is.

Het voordeel van deze verbinding ten opzichte van vele eerder voorgestelde oxidische verbindingen voor
15 toepassing als weerstandsbe- standsbepalende component in weerstandsmateriaal is, dat het een uitgereageerd produkt is, dat met een permanent bindmiddel en eventueel tezamen met een andere weerstandsbe-
20 standsbepalende component met een afwijkende temperatuurafhankelijk op eenvoudige wijze op een geschikt substraat tot een weerstandslichaam samengesteld kan worden. Tot daarvoor gebruikte men veelal weerstandspasta's waarbij de weerstandsbe-
25 standsbepalende component pas bij het uitstoken ervan op een substraat door reactie met een glasachtig bindmiddel, bijvoorbeeld een loodoxideglas, ontstond. Dit betekende vrij lange stooktijden (bijvoorbeeld 1/2 h) op een relatief hoge temperatuur ($\approx 800^\circ C$).

Een verder voordeel is de kleine negatieve temperatuurcoefficient van de weerstand (TCR) van dit
30 materiaal, een weinig voorkomend temperatuurgedrag.

7901863

PHN 9376

Dit maakt het mogelijk, door combinatie van dit materiaal met het veel frequenter voorkomende materiaal met een lineaire, positieve temperatuurcoëfficiënt te komen tot weerstanden met een zeer lage $(/TCR/ < 100 \times 10^{-6} / ^\circ C)$ temperatuurtraject (-100- + 200°C).

5

De uitvinding verschaft nu een weerstandsbepalend materiaal met een lineaire positieve TCR, eveneens van het rhodaatype, dat tezamen met materiaal met lineaire negatieve TCR tot weerstanden met kleine TCR kan worden samengesteld $(/TCR/ < 100 \times 10^{-6} / ^\circ C)$. Tevens verschaft het materiaal van dezelfde kristalstructuur met een lineaire negatieve TCR, dat het aantal mutatiemogelijkheden verruimt.

10

Het weerstandsmateriaal volgens de uitvinding is daardoor gekenmerkt, dat de weerstandsbepalende component in hoofdzaak bestaat uit een lood-strontiumrhodaat en/of een bismuth-strontiumrhodaat van de samenstelling $Pb_x Sr_{1-x} Rh_2 O_{4-4,5}$ respectievelijk $Bi_x Sr_{1-x} Rh_2 O_{4-4,5}$, waarin $\frac{1}{2} > x > 0$.

15

20

De twee verbindingen hebben beide een hexagonale structuur met een a-as van 20,2 Å en een c-as van 3,1 Å.

Het zuurstofgehalte van de verbinding ligt tussen 4 en 4,5, afhankelijk van de verhouding Pb:Sr, respectievelijk Bi:Sr, waarin verschillende waardigheden in het spel zijn.

25

Bij voorkeur voldoet x in de bovenstaande formule aan $0,45 > x > 0,05$.

Verrassenderwijze bleek, dat het Pb-Sr-rhodaat, dat een geheel andere kristalstructuur en een geheel andere elementaircel bezit dan de bovenstaande bekende metaalrhodaten, een positieve, lineaire TCR bezit, terwijl het Bi-Sr-rhodaat een lineaire negatieve TCR bezit.

30

35

Een verder voordeel is, dat zij lange, naaldvormige kristallen vormen. Bij het samenstellen van het weerstandslichaam hiermede zullen deze naalden kris-kras verspreid zijn. Het aantal contactpunten van materiaal met een dergelijke structuur is veel kleiner dan bijvoor-

7901863

PHN 9376

beeld van deeltjes met kubische structuur met een ribbe van de dimensie van de assen van het hexagonale kristal, in willekeurige verdeling. Het totale contact van de weerstandsbepalende component bepaalt de weerstandswaarde. In dit geval zal de weerstandswaarde aldus laag zijn, hetgeen betekent dat voor het maken van een weerstandslichaam met een bepaalde weerstandswaarde relatief weinig van het rhodaat nodig is.

Zoals boven reeds is aangeduid, kan men met het lood-strontiumrhodaat weerstandslichamen met kleine TCR-waarde samenstellen met als tweede weerstandsbepalende component een met een negatieve lineaire TCR.

Volgens een nadere uitwerking van de uitvinding kiest men hiertoe een metaalrhodaat $M_3Rh_7O_{15}$, waarin M bij voorkeur Pb of Sr is, volgens het bovengenoemde DE-OS.

Het vervaardigen van het weerstandslichaam met materiaal volgens de uitvinding wordt uitgevoerd door mengen van de weerstandsbepalende component(en) met een permanent bindmiddel en een organisch, uitstookbaar, tijdelijk bindmiddel. Na aanbrengen van dit mengsel op een substraat wordt het tijdelijk bindmiddel vervluchtigt en/of ontleed door verhitting, waarbij het permanent bindmiddel door smelten, verweking, of sinteren voor de samenhang zorgt. Het permanente bindmiddel kan een bij voorkeur laagsmeltend glas, doch ook een kunststof zijn.

Aan de hand van de volgende serie voorbeelden zal de uitvinding nader worden toegelicht.

Lood-strontiumrhodaat $Pb_xSr_{1-x}Rh_2O_{4-4,5}$ wordt bereid door een mengsel van PbO , $Sr(NO_3)_2$ en Rh_2O_3 in een mol.verhouding 1:1:1 in lucht gedurende 2 uur op een temperatuur van $900^\circ C$ te verhitten. De overmaat van PbO en SrO wordt opgelost in HNO_3 . Het verkregen reactieproduct bestaat uit naaldvormige deeltjes met een lengte van ongeveer $10 \mu m$ en een dikte van $0,1 \mu m$. Het specifiek oppervlak van het poeder bedraagt dan ongeveer $8 m^2/g$. Voor dit preparaat bedraagt de waarde van $x:0,20$ in de formule. Naaldvormig Bi-Sr-rhodaat

7901863

PHN 9376

($a=20,2 \text{ \AA}$ en $c=3,1 \text{ \AA}$) wordt verkregen door een mengsel van Bi_2O_3 , SrCl_2 en Rh_2O_3 in een mol.verhouding van 3:9:2 gedurende 3 uur in lucht op een temperatuur van 1050°C te verhitten. De niet-gereageerde overmaat aan

5 Bi- en Sr-verbindingen wordt na afkoelen opgelost in HNO_3 . De waarde van x in de formule voor het Bi-Sr-rhodaat be- draagt 0,30.

Dit poeder wordt in verschillende verhoudingen met glaspoeder met een gemiddelde deeltjesgrootte van 10 1 μm gemengd en vervolgens tot pasta verwerkt met behulp van benzylnbenzoaat en ethylcellulose.

De samenstellingen van de gebruikte glaspoeders zijn de volgende, in gew.% uitgedrukt:

	1	2	3	4
PbO	72,0	54,8	44,4	36,0
SrO	-	12,7	20,5	-
SiO ₂	20,6	24,2	26,1	20,6
20 B ₂ O ₃	5,0	5,6	6,1	5,0
Al ₂ O ₃	2,4	2,7	2,9	2,4
Bi ₂ O ₃	-	-	-	36,0

25 De pasta's worden uitgestreken op alundum plaatjes, die aan de lucht worden gedroogd en vervolgens gedurende 15 minuten in lucht gestookt worden. De verkregen laagdikte is 15 μm na stoken.

30 In tabel I zijn enige mengverhoudingen met de verkregen resultaten weergegeven. Hierin stelt m het gehalte aan $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_{4-4,5}$ in het totale oxidische mengsel voor, zonder tijdelijk bindmiddel.

35

PHN 9376

T A B E L I

glassoort	m gew. %	stooktemp. °C	R ₂₅ (Ohm)	TCR 10 ⁻⁶ /°C
1	50	700	18	+220
1	33	700	22	+160
1	25	700	40	+110
1	20	700	85	+170
1	14	700	340	+40
1	12	700	790	+10
1	9	700	1200	-80
2	33	850	52	+200
2	12	850	400	+110
3	20	850	210	+150
3	14	850	300	+75
3	12	850	760	-50

In tabel II zijn enkele gemengde samenstellingen gegeven.

T A B E L II

glas- soort	gew. % glas	weerstandsmateri- aal (gew.verh.)	stook- temp (°C)	R ₂₅ (Ohm)	TCR 10 ⁻⁶ /°C
1	75	PbSr-rhodaat : Pb ₃ Rh ₇ O ₁₅ 4:1	750	75	-100
4	50	PbSr-rhodaat : BiSr-rhodaat 1:1	750	29	+ 30
4	50	Bi-Sr-rhodaat alleen	750	92	-390

7901863

PHN 9376

CONCLUSIES:

1. Weerstandsmateriaal bestaande uit een mengsel van één of meer metaaloxidische verbindingen, een permanent en een tijdelijk bindmiddel, één of meer metaaloxiden en eventueel een metaal, in welk materiaal een metaalrhodaat als weerstandsbepalende component aanwezig is, met het kenmerk, dat deze weerstandsbepalende component in hoofdzaak bestaat uit een lood-strontiumrhodaat en/of een bismuth-strontiumrhodaat van de samenstelling $Pb_x Sr_{1-x} Rh_2 O_{4-4,5}$, respectievelijk $Bi_x Sr_{1-x} Rh_2 O_{4-4,5}$ waarin $\frac{1}{2} > x > 0$.

2. Weerstandsmateriaal volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in de samenstelling $0,45 > x > 0,05$ bedraagt.

3. Materiaal volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een component met een negatieve temperatuurcoëfficiënt van de weerstand (TCR) met een component met een positieve TCR wordt gemengd in een zodanige verhouding dat daarmee een gewenst niveau van de TCR wordt bereikt.

4. Materiaal van de samenstelling $Pb_x Sr_{1-x} Rh_2 O_{4-4,5}$ volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de component met negatieve TCR een metaalrhodaat van de samenstelling $M_3 Rh_7 O_{15}$ is, waarin $M = Pb$ of Sr .

5. Weerstand, bestaand uit het op een substraat aangebrachte, door verwarming van het tijdelijk bindmiddel ontdane en door het permanente bindmiddel tot een samenhangend lichaam gemaakte en van aansluitdraden voorziene, weerstandsmateriaal volgens een van de conclusies 1 tot en met 4.

7901863