



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301631**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Weerstandspasta voor een weerstandslichaam.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01C 17/06, C01G 1/02, H01C 7/18.
- 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. 8301631.
- ②2 Ingediend 9 mei 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 december 1984.

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

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven
Weerstandspasta voor een weerstandslichaam.

De uitvinding heeft betrekking op een weerstandspasta voor een weerstandslichaam bestaande uit een mengsel van een metaaloxidische verbinding, een permanent en een tijdelijk bindmiddel en een weerstand bestaande uit het op een substraat aangebrachte, door verhitting van
5 het tijdelijke bindmiddel ontdane, van aansluitdraden voorziene, weerstands-
materiaal.

Uit het US-Octrooischrift 3,681,262 zijn metaaloxidische ver-
bindingen bekend die in een dergelijke pasta worden gebruikt om er weer-
standslichamen van te maken. Zij moeten voldoen aan de algemene formule
10 $(M_x Bi_{2-x})(M'_y M''_{2-y})O_{7-z}$
waarin M tenminste één metaal gekozen uit de groep Y, Tl, In, Cd, Pb
en een zeldzaam aardmetaal met atoomnummer van 57 tot en met 71 is,
M' tenminste één metaal gekozen uit de groep Pd, Ti, Sn, Cr, Rh, Re,
Zr, Sb en Ge is,
15 M'' tenminste één van de metalen Ru en Ir is,
x een getal tussen 0 en 2 is,
y een getal tussen 0 en 2 is en
z een getal van 0 tot en met 1 is dat ten hoogste gelijk is aan x/2,
wanneer M een tweewaardig metaal is.

20 Een bezwaar van het merendeel van deze samenstellingen is,
dat de temperatuurcoëfficiënt van de weerstand in het voor praktische
toepassing interessante temperatuurtraject van -55 tot +150°C tamelijk
groot is en binnen dit traject nogal sterk verloopt. Een ander nadeel,
dat zeer vaak optreedt is, dat de weerstandswaarde na verloop van tijd
25 sterk verloopt.

Doel van de uitvinding is een dergelijke pasta en een hier-
mede vervaardigd weerstandslichaam, dat een weerstandswaarde heeft,
die gedurende de gehele levensduur van het weerstandslichaam niet meer
verloopt dan ± 5 o/o. Bovendien moet de temperatuurcoëfficiënt van
30 de weerstand binnen het temperatuurtraject van -55 tot +150°C tussen
 $-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en $+10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ blijven. Onder levensduur wordt hier ver-
staan 25 jaar op een temperatuur van 50°C. Als maatstaf wordt hiervoor
een versnelde duurproef gedurende 100 uur op 200°C genomen.

8301631

De weerstandspasta volgens de uitvinding is daardoor gekenmerkt, dat de metaaloxidische verbinding voldoet aan de formule

$Pb_2Rh_xRu_{2-x}O_{7-y}$
waarin $0,15 \leq x \leq 0,95$ en $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ is.

5 Het verkrijgen van een zo hoge stabiliteit van het na uitstoken verkregen weerstandslichaam gedurende de gebruiksduur ervan is toe te schrijven aan het feit, dat de componenten van de weerstandsbepalende metaaloxidische verbinding een te verwaarlozen migratie in de gebruikelijke, als permanent bindmiddel toegepaste, glazen vertoont.

10 Een in dit opzicht als voorkeurssamenstellingsgebied aan te merken glastype is gekenmerkt door de componenten PbO , SiO_2 en $BO_{1\frac{1}{2}}$ tussen de grenzen in mol.%

SiO_2	10 - 45
PbO	25 - 35
15 $BO_{1\frac{1}{2}}$	20 - 60
$AlO_{1\frac{1}{2}}$	0 - 15.

Bij het instellen van het niveau van de specifieke weerstand beschikt men over de variatiemogelijkheid van de verhouding weerstandsbepalende metaaloxidische verbinding tot het permanente bindmiddel, 20 waarbij de weerstandsbepalende component minder of meer "verdund" wordt. De temperatuurcoëfficiënt van de weerstand wordt door een juiste keuze van x zeer nauwkeurig op de verlangde waarde ingesteld. Ten gevolge van de te verwaarlozen migratie van de componenten van de metaaloxidische verbinding wordt in levensduur een zeer constante temperatuurscoëfficiënt van de weerstand gemeten. 25

Een variatiemogelijkheid ter instelling van de waarde van de specifieke weerstand is toevoeging van een isolerend oxide, zoals aluminiumoxide of titaniumdioxide, dat slecht oplosbaar is in het materiaal.

30 Ter illustratie van de uitvinding volgen hierna enige uitvoeringsvoorbeelden. De in de voorbeelden gebruikte verbindingen $Pb_2Rh_xRu_{2-x}O_{7-y}$ worden als volgt bereid. Er wordt uitgegaan van een basische oplossing van kaliumruthenaat. Aan deze oplossing wordt de door de gewenste waarde van x bepaalde hoeveelheid $Rh(NO_3)_3$ oplossing toegevoegd. De eind-pH van de oplossing moet groter blijven dan 12. 35 Aan het mengsel wordt een drievoudige hoeveelheid (mol.) $Pb(NO_3)_2$ oplossing ten opzichte van de som van ruthenaat en rhodaat toegevoegd. Ook hierbij moet worden gezorgd voor een eind-pH groter dan 8 door zonodig KOH toe te voegen. Het ontstane neerslag wordt afgefiltreerd, twee maal gewassen met water en vervolgens na drogen gedurende 1 uur

8301631

in lucht op 700°C gestookt. Daarna wordt de overmaat PbO verwijderd met verdund HNO₃ en dan het residu op 150°C in lucht gedroogd.

Voorbeeld 1:

- 5 Glaspoeder met een gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer 1 µm en een samenstelling
- | | | |
|-----------------------|------------|----------|
| PbO | 26,1 mol.% | 61 gew.% |
| SiO ₂ | 38,2 mol.% | 24 gew.% |
| BO _{1,5} | 24,5 mol.% | 9 gew.% |
| 10 AlO _{1,5} | 11,2 mol.% | 6 gew.% |

wordt in de gewichtsverhouding 1:1 gemengd met het weerstandsmateriaal Pb₂Rh_{0,80}Ru_{1,20}O_{6,5} met een deeltjesgrootte kleiner dan 0,2 µm. Vervolgens wordt het met een of meer bindmiddelen en oplosmiddelen, bijvoorbeeld ethylcellulose in benzylbenzoaat, tot een pasta verwerkt.

- 15 De pasta wordt door middel van zeefdrukken op een uit aluminiumoxide bestaand substraat, dat te voren van AgPd contacten is voorzien, aangebracht. De bedrukte substraten worden gedroogd en vervolgens verhit volgens een stookprogramma met 850°C als toptemperatuur.

- 20 Bij een laagdikte van 15 µm hebben de weerstanden een waarde van 2,5 kOhm per vierkant, een TCR van $-8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ in het traject van -55 tot +20°C en een TCR van $+7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ in het traject van +20 tot +150°C.

Voorbeeld 2:

- 25 Er wordt een zeefdrukpasta gemaakt met het glaspoeder van Voorbeeld 1 en het weerstandsmateriaal Pb₂Rh_{0,25}Ru_{1,75}O_{6,5}, dat een deeltjesgrootte beneden 0,2 µm bezit, in een gewichtsverhouding 6:1. De gezeefdrukte weerstandspatronen op een substraat als Voorbeeld 1 worden na drogen aan een stookprogramma onderworpen met een toptem-
- 30 peratuur van 750°C. De verkregen weerstanden hebben een waarde van 0,3 MOhm per vierkant bij een laagdikte van 15 µm, een TCR in het traject van -55 tot +20°C van $-6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ en in het traject van +20 tot +150°C van $+9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

35 Voorbeeld 3:

Glaspoeder met een gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer 1 µm en een samenstelling van

PbO	29,5 mol.%	65	gew.%
SiO ₂	43,0 mol.%	25,5	gew.%
BO _{1,5}	27,5 mol.%	9,5	gew.%

wordt in een gewichtsverhouding van 1:4 met het weerstandsmateriaal
 5 Pb₂Rh_{0,5}Ru_{1,5}O_{6,5} gemengd en verwerkt tot een pasta. Hiervan worden
 op een Al₂O₃-substraat weerstanden gezeefdrukt en het geheel aan een
 stookprogramma met een toptemperatuur van 850°C onderworpen. De
 verkregen weerstanden hebben bij een laagdikte van 15 µm een waarde
 van ongeveer 50 kOhm per vierkant. De TCR bedraagt
 10 $-9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (-55 → +20°C) en
 $+6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (+20 → +150°C).

Voorbeeld 4:

Aan de in Voorbeeld 3 beschreven pasta wordt 2 gew.% TiO₂
 15 toegevoegd. Het substraat met de daarop gezeefdrukte weerstanden
 wordt aan een stookprogramma met een toptemperatuur van 750°C onder-
 worpen. De weerstanden verkrijgen een weerstandswaarde van 0,8 MOhm/
 vierkant bij een laagdikte van 15 µm. De TCR bedraagt
 $-9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (-55 → +20°C)
 20 $+5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (+20 → +150°C).

De weerstanden worden ter beproeving van hun stabiliteit
 onderworpen aan een versnelde duurproef gedurende 200 uur bij
 200°C in lucht.

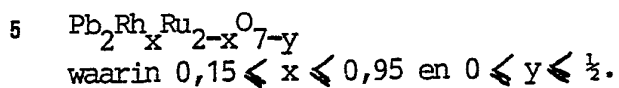
De weerstandswaarde van alle hierboven beschreven weerstanden
 25 bleken na afloop minder dan 5 % te zijn verlopen.

30

35

CONCLUSIES:

1. Weerstandspasta voor een weerstandslichaam bestaande uit een mengsel van een metaaloxidische verbinding, een permanent bindmiddel en een tijdelijk bindmiddel, met het kenmerk, dat de metaaloxidische verbinding voldoet aan de formule:



2. Weerstandspasta volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het permanente bindmiddel een glas is met de samenstelling

SiO ₂	10 - 45
10 PbO	25 - 35
BO _{1,5}	20 - 60
AlO _{1,5}	0 - 15.

3. Weerstandspasta volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat deze tevens een isolerend oxide bevat, dat moeilijk oplost in, respectievelijk reageert met de overige componenten.

4. Weerstandlichaam, bestaande uit een van aansluitdraden voorzien substraat, bedekt met weerstandsmateriaal dat door verhitting van de betreffende pasta van het tijdelijke bindmiddel is ontdaan.

20

25

30

35

8301631