



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

620 544

21 Gesuchsnummer: 6446/74

73 Inhaber:  
Globe-Union Inc., Milwaukee/WI (US)

22 Anmeldungsdatum: 10.05.1974

72 Erfinder:  
Clifford Joseph Pukaite, Mequon/WI (US)

24 Patent erteilt: 28.11.1980

74 Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Keramik/Metall-Widerstandsmasse.

57 Zur Erzielung niedriger Widerstandstemperaturkoeffizienten über einen weiten Temperaturbereich bei Cermet- bzw. Keramik/Metall-Widerständen enthält die Widerstandsmasse Rutheniumoxid, das auch Iridium-oxid enthalten kann, in bestimmten Mengenanteilen in Verbindung mit einer speziellen Glasfritte und einem Vanadiumoxid-Additiv. Zur Herstellung von solchen Widerständen wird die Widerstandsmasse mit einem Substrat aus elektrisch nicht-leitendem keramischen Material verschmolzen. Die Ausgangsmaterialzusammensetzung zur Herstellung der Widerstandsmasse enthält Rutheniumresinat, Iridiumresinat, Vanadiumdioxid und eine Glasfritte.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Keramik/Metall- bzw. Cermet-Widerstandsmasse mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten, die mit einem Substrat aus einem hochtemperaturfesten, elektrisch nicht-leitenden Material verschmelzbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine leitfähige Phase aus Vanadiumoxid in einem Mengenanteil von 1,00–10,00 Gew.-% und Rutheniumdioxid in einer Menge von 1,00–30,00 Gew.-% und eine dispergierte bzw. diese Oxide in Dispersion enthaltende Glasphase in einem Mengenanteil von 50,00–98,00 Gew.-% aufweist, und dass die Glasphase aus Bleioxid in einer Menge von 35,00–45,00 Gew.-%, Bortrioxid in einer Menge von 15,00–25,00 Gew.-% und Siliziumdioxid in einer Menge von 30,00–40,00 Gew.-% besteht.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Iridiumdioxid in einer Menge von 1,00–15,00 Gew.-% enthält.

3. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Rutheniumdioxid in einer Menge von 2,00–25,00 Gew.-%, das Iridiumdioxid in einer Menge von 3,00–14,00 Gew.-%, das Vanadiumoxid in einer Menge von 1,00–8,00 Gew.-% und die Glasphase in einer Menge von 63,00–95,00 Gew.-% vorhanden ist.

4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase 38,00–45,00 Gew.-% Bleioxid, 17,00–21,00 Gew.-% Bortrioxid und 33,00–37,00 Gew.-% Siliziumdioxid enthält.

5. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vanadiumoxid Vanadiumpentoxid ist.

6. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Wismuthtrioxid in einer Menge von höchstens 10,00 Gew.-% enthält.

7. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase zugleich Calciumoxid in einer Menge von höchstens 2,00 Gew.-% enthält.

8. Masse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumoxid in einer Menge von 1,00–2,00 Gew.-% vorhanden ist.

9. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase zusätzlich Aluminiumtrioxid in einer Menge von höchstens 10,00 Gew.-% enthält.

10. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumtrioxid in einer Menge von 1,00–7,00 Gew.-% vorhanden ist.

11. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasphase 1,00–2,00 Gew.-% Calciumoxid und 1,00–2,00 Gew.-% Aluminiumtrioxid enthält.

12. Masse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Wismuthtrioxid in einer Menge von höchstens 2,25 Gew.-% enthält.

13. Masse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vanadiumoxid Vanadiumpentoxid enthält.

14. Masse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Calciumoxid und Aluminiumoxid jeweils in einer Menge von 1,00–2,00 Gew.-% enthält.

15. Verfahren zur Herstellung der Masse nach Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Ausgangsmaterialzusammensetzung, die 20,00–85,00 Gew.-% Rutheniumresinat, 5,00–45,00 Gew.-% Iridiumresinat, 0,50–2,50 Gew.-% Vanadiumoxid und 5,00–40,00 Gew.-% Glasfritte, wobei die Glasfritte 35,00–45,00 Gew.-% Bleioxid, 15,00–25,00 Gew.-% Bortrioxid und 30,00–40,00 Gew.-% Siliziumdioxid enthält.

16. Verwendung der Keramik/Metall- bzw. Cermet-Widerstandsmasse nach Anspruch 1, zur Herstellung von Keramik/Metall- bzw. Cermet-Widerständen, dadurch gekennzeichnet, dass die Widerstandsmasse mit einem Substrat aus elektrisch nicht-leitendem keramischen Material verschmolzen wird.

17. Verwendung nach Anspruch 16 der Widerstandsmasse gemäß Anspruch 2.

18. Verwendung nach Anspruch 16 der Widerstandsmasse

gemäß den Ansprüchen 2 und 5.

5

Die Erfindung betrifft eine Keramik/Metall- bzw. Cermet-Widerstandsmasse mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten, die mit einem Substrat aus einem hochtemperaturfesten, elektrisch nicht-leitenden Material verschmelzbar ist, die Ausgangsmaterialzusammensetzung zur Herstellung derselben und die Verwendung derselben zur Herstellung von Widerständen.

Die Mechanismen, welche die Thermostabilität von Cermet-Widerständen steuern oder verändern, sind noch nicht voll bekannt.

Es wurde beobachtet, dass verschiedene Halbleiteroxide einen Einfluss auf das Widerstandstemperaturverhalten von Cermet-Widerständen haben, so dass letztere thermisch stabil werden. Vor der Erfindung zeigten nur die in der Elektronikindustrie als Dünnschichtwiderstände bezeichneten Widerstände einen niedrigen Widerstandstemperaturkoeffizienten. Gemäß den US-PSen 2 950 995, 2 950 996 und 3 516 949 wird Vanadiumoxid in Verbindung mit Edelmetall-Metallisiermas-25 sen in vergleichsweise geringen Mengen verwendet, um die Agglomeration der Metallteilchen zu verhindern und ausserdem die Lötbarkeit, die Leitfähigkeit und/oder die Haftungseigenschaften der Metallisiermaterialien zu verbessern. Die gleiche Verbesserung der Lötbarkeit dieser Massen durch30 Zugabe von Vanadiumpentoxid ist auch in der US-PS 3 440 182 aufgezeigt.

In der US-PS 3 553 109 ist die Verwendung von Vanadiumpentoxid zur Steuerung des Widerstandstemperaturkoeffizienten in einer Widerstandsmasse des Wismuthruthenat-Typs35 beschrieben, die ein Glasfrittenbindemittel aus 80% Bleioxid, 10% Vanadiumoxid und 10% Boroxid verwendet. Nach den Lehren dieser Patentschrift wurde ein Glas zubereitet und mit einer zur Herstellung der Widerstände gemäß der Erfindung dienenden leitfähigen Phase aus Rutheniumdioxid, Vanadium-40 pentoxid und Aluminiumtrioxid, wie in Beispiel 11 beschrieben, vereinigt. Diese Masse besaß einen spezifischen Bahn- oder Schichtwiderstand von 5,49 k  $\Omega$ /sq./mil. sowie einen Widerstandstemperaturkoeffizienten von  $+170 \pm 10$  ppm/ $^{\circ}$ C, gemessen zwischen  $+25^{\circ}$  und  $-55^{\circ}$  C, sowie von  $+270 \pm 10$  ppm/ $^{\circ}$ C,45 gemessen zwischen  $+25^{\circ}$  und  $+150^{\circ}$  C. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass mit Rutheniumdioxid und Vanadiumpentoxid, welche die erfindungsgemäß bevorzugten Werkstoffe darstellen, bei Verwendung in Verbindung mit dem Glas gemäß der genannten Patentschrift kein niedriger Widerstandstemperaturkoeffizient erzielt werden kann. Außerdem wurde versucht, ein Widerstandsmaterial mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten unter Verwendung eines handelsüblichen Glases mit 11% Calciumoxid, 44,1% Bleioxid, 4,0% Aluminiumtrioxid, 5,5% Bortrioxid und 35,4% Siliziumdioxid herzustellen.50 Dieses Glasmaterial wurde mit einem leitfähigen Material aus Rutheniumdioxid in einer Menge von 5,34 Gew.-% hergestellt aus Rutheniumresinat mit 5,26 Gew.-% Rutheniumdioxid, Iridiumdioxid in einer Menge von 7,2 Gew.-%, zubereitet aus Iridiumresinat mit 6,99 Gew.-% Iridiumdioxid, 2,95 Gew.-% Wismuthtrioxid, 4,18 Gew.-% Vanadiumpentoxid und dem vorher beschriebenen Glas in einer Menge von 80,41 Gew.-% vereinigt. Das auf diese Weise gebildete Widerstandsmaterial besaß einen spez. Bahn- oder Schichtwiderstand von 24 000  $\Omega$ /sq./mil. sowie einen Widerstandstemperaturkoeffizienten von  $-160 \pm$ 55  $10$  ppm/ $^{\circ}$ C, gemessen zwischen  $+25^{\circ}$  und  $-55^{\circ}$  C, sowie von  $-50 \pm 10$  ppm/ $^{\circ}$ C, gemessen zwischen  $+25^{\circ}$  und  $+150^{\circ}$  C, was im Vergleich zu den Werten bei den erfindungsgemässen Materialien als schlechter anzusehen ist.

Der Erfindung liegt damit die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Widerstandsmasse zu schaffen, bei welcher der Widerstandstemperaturkoeffizient über einen weiten Temperaturbereich hinweg in einem engen Toleranzbereich gehalten wird. Damit soll ein niedriger Widerstandstemperaturkoeffizient für ein Cermet-Material gewährleistet werden, bei dem ein Vanadiumoxid mit Ruthenium- und Iridiumdioxid in vorbestimmten Mengen kombiniert wird. Insbesondere bezweckt die Erfindung die Schaffung eines Cermet-Widerstands mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten, der durch Verwendung von Vanadiumoxiden in Verbindung mit einer speziellen Glasfritte gewährleistet wird. Diese Widerstandsmasse soll nach üblichen Herstellungsverfahren herstellbar sein und entweder Oxid- oder metallische Resinatvorläufermaterialien sowohl für die Edelmetalloxide als auch für das Vanadiumoxid verwenden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Widerstandsmasse nach dem Kennzeichen des Anspruchs 1 gelöst. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Widerstandsmasse nach Anspruch 15 und die Verwendung der erfindungsgemäßen Widerstandsmasse zur Herstellung von Widerständen nach Anspruch 16.

Im folgenden sind bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung des niedrigen und engen Bereichs des Widerstandstemperaturkoeffizienten in ppm/°C der erfindungsgemäßen Widerstandsmassen über einen Temperaturbereich von -55° bis +150 °C hinweg, wobei die leitfähige Phase aus dem Resinat der Metalle gebildet wurde und wobei die aufgetragenen Daten für die gemäß den Beispielen 2, 3 und 5 hergestellten Materialien gelten, und

Fig. 2 eine Fig. 1 ähnelnde graphische Darstellung der gleichen kritischen Eigenschaften, jedoch für ein Widerstandsmaterial, das aus den in den Beispielen 11, 14 und 15 beschriebenen Oxiden hergestellt worden ist.

Die erfindungsgemäße Keramik/Metall- bzw. Cermet-Widerstandsmasse kann entweder unter Verwendung von Ruthenium- und Iridiumdioxid in Resinatform zur endgültigen Umwandlung in das Dioxid oder unter Verwendung von Ruthenium- und/oder Iridiumdioxid selbst als Ausgangsmaterial hergestellt werden. Im folgenden ist zunächst die aus den Resinaten von Ruthenium und Iridium hergestellte Cermet-Widerstandsmasse beschrieben. Die speziellen Resinate von Ruthenium und Iridium, die gemäß den Beispielen von Tabelle 3 und in Beispielen 20, 21 und 22 verwendet werden, werden durch den Lieferanten, die Firma Engelhard Industries, Inc., Hanovia Liquid Gold Division, East Newark, New Jersey/USA, mit A-1124 und A-1123 bezeichnet. Dabei handelt es sich um Resinatlösungen mit 4,0% Ruthenium oder 5,26% Rutheniumdioxid bzw. 6,0% Iridium oder 6,99% Iridiumdioxid. Die Bereiche der Ausgangsmaterialien für die Massen auf Resinatbasis und für das Glas sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1  
Zusammensetzungsbereich des Widerstandsmaterials  
(Leitfähige Phase)

| Bestandteile     | Gew.-%      | Gew.-%(Oxid) |
|------------------|-------------|--------------|
| Rutheniumresinat | 20,00-85,00 | 1,00-30,00   |
| Iridiumresinat   | 5,00-45,00  | 1,00-15,00   |
| Wismuthtrioxid   | 0,00- 2,25  | 0,00-10,00   |
| Vanadiumpentoxid | 0,50- 2,50  | 1,00-10,00   |
| Glas             | 5,00-40,00  | 50,00-98,00  |

Tabelle 2  
Zusammensetzungsbereich der Glasmatrix  
(Glaphase)

| Bestandteile                   | Gew.-%    | Gew.-%(bevorzugt) |
|--------------------------------|-----------|-------------------|
| PbO                            | 35,0-45,0 | 38,0-45,0         |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15,0-25,0 | 17,0-21,0         |
| SiO <sub>2</sub>               | 30,0-40,0 | 33,0-37,0         |
| CaO                            | 0- 2,0    | 1,0- 2,0          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0- 2,0    | 1,0- 2,0          |

In den folgenden Beispielen 1 bis 10, 20, 21 und 22, in denen die Oxide von den Resinatvorläufern erhalten werden, werden in allen Fällen die zum Stand der Technik gehörenden folgenden Verfahren angewandt:

#### Resinatverfahren

- Bestandteile in den gewünschten Mengenanteilen abwiegeln.
- Organische Anteile der Resinatlösung bei 300-480 °C in Gegenwart einer Glasfritte mittlerer Teilchengröße von weniger als 20 µ abbrennen.
- Organischen Rückstand 30-90 min lang bei 400-600 °C in Luft kalzinieren bzw. brennen.
- Reduzieren der Teilchengröße des Rückstands auf weniger als 20 µ, vorzugsweise auf eine mittlere Teilchengröße von 5 ± 2 µ, beispielsweise mittels einer Kugelmühle mit Aluminiumoxid-Mahlmedium.
- Vermischen des resultierenden Pulvers mit einem zweckmäßigen Träger zu einer Paste der gewünschten Konsistenz. Der Träger kann aus einer beliebigen, hochsiedenden organischen Flüssigkeit, wie 1-Äthyl-2-hexanol bestehen, die in Verbindung mit dem Widerstandspulver eine für den Siebdruck, das Tauchen oder das Aufstreichen auf ein Substrat geeignete Viskosität besitzt.
- Siebdruck auf einem isolierenden Keramiksubstrat nach den in der Dickschichtelektronik üblichen Verfahren. Ein Beispiel für ein anwendbares Substratmaterial ist Aluminiumoxid CRL 95 (Centralab. Division der Firma Globe Union Inc.).
- Brennen bei 850-950 °C in einem Bandofen (belt kiln) bei einem Brennzyklus von 0,5-3 Stunden.

Tabelle 3 veranschaulicht die Zusammensetzungen und die Versuchsergebnisse des neuartigen, erfindungsgemäß hergestellten Widerstandsmaterials unter Verwendung von Ruthenium- und Iridiumresinaten als Ausgangsmaterialien.

Tabelle 3

| Rohmaterial  | Beispiel |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
|--|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|  | 1        | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10     |
| Ru-Resinat, Gew.-%*<br>(5,26% RuO <sub>2</sub> )                     | 22,16    | 9,30  | 4,76  | 3,55  | 3,52  | 24,32 | 10,38 | 5,36  | 2,12  | 1,79   |
| Ir-Resinat, Gew.-%*<br>(6,99% IrO <sub>2</sub> )                     | 3,32     | 13,04 | 6,69  | 4,97  | 4,93  | 3,46  | 13,81 | 7,12  | 6,23  | 2,36   |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gew.-%                                | 3,30     | 3,04  | 2,98  | 4,58  | 4,55  | 2,93  | 2,99  | 2,95  | 1,89  | 0,14   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Gew.-%                                 | 5,75     | 6,48  | 4,23  | 5,00  | 5,57  | 5,82  | 5,81  | 4,17  | 1,34  | 0,46   |
| Glas FB-199N** Gew.-%  | 65,72    | 68,14 | 81,33 | 81,89 | 81,41 | 63,46 | 67,01 | 80,39 | 88,41 | 95,25  |
| Durchschnittl. spez.***  |          |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
| Schichtwiderstand<br>Ω/sq./mil.                                      | 200      | 310   | 1300  | 2600  | 3070  | 100   | 300   | 1500  | 3000  | 10 000 |
| Durchschnittl. Wider-<br>standstemperatur-<br>koeffizient ppm/°C**** |          |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
| -55 °C bis 25 °C   | -28      | -8    | +3    | -2    | -23   | -15   | -13   | -5    | +1    | -14    |
| 25 °C bis 150 °C   | +4       | -15   | +15   | -6    | -21   | +16   | +5    | +10   | +14   | +56    |

\* Bezogen auf Oxidzusammensetzung

\*\* Ferro Corporation: 44,9 Gew.-% PbO, 20,1 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35,0 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

\*\*\* Alle Ziffern des durchschnittl. Schichtwiderstands in abgerundeten Zahlen

\*\*\*\* Widerstandstemperaturkoeffizient gemessen auf ± 3 ppm/°C

Wie aus Tabelle 3 und insbesondere anhand von Beispiel 10 ersichtlich ist, werden die besten Ergebnisse dann erzielt, wenn die Resinat-Ausgangsmaterialien bei niedrigeren Widerstandswerten eingesetzt werden.

Im folgenden ist das mit Oxid arbeitende Ausführungsbeispiel beschrieben.

Die Beispiele 11 bis 18 in Tabelle 5 verdeutlichen die Verwendung von Rutheniumoxid als Ausgangsmaterial in Verbindung mit einer in Tabelle 2 allgemein erläuterten Glasfritte. Für eine Reihe von Widerstandsmaterialien unter Verwendung von Oxiden als Ausgangsmaterialien sind die in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Zusammensetzungen bzw. Verbindungen brauchbar:

Tabelle 4  
Zusammensetzungsbereich des Widerstandsmaterials  
(Leitfähige Phase)

| Bestandteil                    | Gew.-%      | Gew.-% (bevorzugt) |
|--------------------------------|-------------|--------------------|
| RuO <sub>2</sub>               | 1,00-30,00  | 2,00-25,00         |
| IrO <sub>2</sub>               | 1,00-15,00  | 3,00-14,00         |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,00-10,00  | 0,00- 5,00         |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,00-10,00  | 1,00- 8,00         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,00-10,00  | 0,00- 7,00         |
| Glas*                          | 50,00-98,00 | 63,00-95,00        |

\* Gleiche Zusammensetzung wie in Tabelle 2.

35 Ersichtlicherweise entsprechen die Mengenanteile der vorbestimmten Zusammensetzungen nach dem Brennen auf dem Substrat den in dieser Tabelle und in der in Tabelle 1 mit «Gew.-% (Oxid)» bezeichneten Spalte angegebenen Mengen. Die bevorzugten Mengenanteile der Stoffe sind daher in den 40 Tabellen 1 und 4 jeweils gleich.

Das an sich bekannte Verfahren zur Herstellung der einzelnen Cermet-Widerstandsmassen nach Beispiel 11-18 wird wie folgt durchgeführt:

#### 45 Oxidverfahren

1. Abwiegen der Bestandteile in den gewünschten Mengenanteilen.

2. Vermischen der Bestandteile in einer Kugelmühle mit 50 Aceton zur Bildung einer Aufschämmung und in einer Kugelmühle mit einem Aluminiumoxid-Mahlmedium während einer Zeitspanne von 0,1-8,0 Stunden.

3. Trocknen des Gemisches bei 70 °C.

4. Vermischen mit einem Träger, wie 1-Äthyl-2-hexanol, zur 55 Bildung einer Streichmasse.

5. 0,1-2 Stunden langes Mahlen der erhaltenen Streichmasse in einer Dreizwalzenmühle zur Gewährleistung der Dispersion und Einstellen der Konsistenz für den Siebdruck durch Zugabe eines Lösungsmittels.

60 6. Siebdrucken auf einem isolierenden Keramiksubstrat.

7. Brennen bei 850-950 °C in einem Bandofen (belt type kiln) in einem Brennzyklus von 0,5-3 Stunden.

Tabelle 5

| Rohmaterial   | Beispiel |       |        |        |         |         |                        |                         |
|---|----------|-------|--------|--------|---------|---------|------------------------|-------------------------|
|   | 11       | 12    | 13     | 14     | 15      | 16      | 17                     | 18                      |
| RuO <sub>2</sub> Gew.-%   | 5,67     | 5,95  | 4,73   | 3,90   | 4,60    | 3,75    | 5,78<br>M.B.<br>Typ A* | 5,78<br>M.B.<br>Typ P** |
| IrO <sub>2</sub> Gew.-%   | -        | -     | -      | -      | -       | -       | -                      | -                       |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Gew.-%  | 2,83     | 2,77  | 3,15   | 1,90   | 1,90    | 1,50    | 1,73                   | 1,73                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gew.-%   | 0,75     | 1,41  | 6,90   | -      | 7,00    | -       | -                      | -                       |
| Glas FB-199N*** Gew.-%  | 90,73    | 90,26 | 85,22  | 94,1   | 86,50   | 94,75   | 92,49                  | 92,49                   |
| Durchschnittl. spez.<br>Schichtwiderstand****<br>Ω/sq./mil.                               | 6180     | 8600  | 27 900 | 53 200 | 112 900 | 449 100 | 400 000                | 30 000                  |
| Durchschnittl. Wider-<br>standstemperatur-<br>koeffizient ppm/°C*****<br>-55 °C bis 25 °C | 0        | +10   | +16    | -23    | -8      | -14     | -6                     | -20                     |
| 25 °C bis 150 °C  | +4       | +10   | +13    | -18    | +14     | +24     | +12                    | +23                     |

\* M.B. = Matthey Bishop-Typ A

\*\* M.B. = Matthey Bishop-Typ P

\*\*\* Wie in Tabelle 2

\*\*\*\* Zu beachten: Alle Zahlenangaben für durchschnittl. Schichtwiderstand abgerundet

\*\*\*\*\* Widerstandstemperaturkoeffizienten auf  $\pm 3$  ppm/°C genau gemessen

Tabelle 5 zeigt, dass mit dem Oxid von Ruthenium in Verbindung mit Vanadiumpentoxid über den gesamten Temperaturbereich hinweg niedrige Widerstandstemperaturkoeffizienten erzielt werden.

Wie in den Beispielen 1 bis 18 von Tabellen 3 und 5 angegeben, besitzen die Widerstandstemperaturkoeffizienten der vorbestimmten, neuartigen Zusammensetzungen über einen weiten Temperaturbereich hinweg sehr niedrige Werte. Die erfundungsgemäßen Dickschicht-Widerstandsmaterialien mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten können auch aus anderen Vorläufern der leitfähigen Phase als den Resinaten hergestellt werden. Beispielsweise kann Rutheniumhydrat als Ausgangsmaterial benutzt werden, wie dies im folgenden Beispiel angegeben ist:

#### Beispiel 19

| Bestandteile  | Gew.-% |
|---|--------|
| Rutheniumhydrat (55% RuO <sub>2</sub> )             | 5,78   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                       | 1,73   |
| Glas FB-199N<br>(wie in Tabellen 3 und 5 angegeben) | 92,49  |

Dieses Material wird nach dem gleichen Verfahren verarbeitet, wie es für das Oxid-Ausgangsmaterial unter der Überschrift «Oxidverfahren» beschrieben ist.

Ergebnisse:

Schichtwiderstand: 20 000 Ω/sq./mil.

Widerstandstemperaturkoeffizient ppm/°C:

-55 °C-25 °C -12

25 °C-150 °C +4

35 Wenn, wie in Beispiel 19 angegeben, das Rutheniumoxid in Form des Hydrats zugesetzt wird, ist der Widerstandstemperaturkoeffizient nicht so niedrig wie bei Verwendung des Oxis oder Resinats als Ausgangsmaterial.

Das folgende Beispiel 20 veranschaulicht die Verwendung 40 von Vanadiumpentoxid, das vorher in dem Glas mit der Bezeichnung FB-199N in einer Menge von 6,48 Gew.-% gelöst worden ist.

#### Beispiel 20

| Bestandteile                                  | Gew.-% |
|---|--------|
| Rutheniumresinat<br>(5,26% RuO <sub>2</sub> ) | 10,37  |
| Iridiumresinat<br>(6,99% IrO <sub>2</sub> )   | 13,78  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 2,99   |
| Glas FB-199N/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 72,85  |
| 55 (FB-199N: gem. Tabellen 3 und 5)           |        |

Diese Stoffe werden nach dem vorstehend unter «Resinatverfahren» erläuterten Verfahren verarbeitet:

Ergebnisse:

60 Schichtwiderstand: etwa 500 Ω/sq./mil.

Widerstandstemperaturkoeffizient ppm/°C:

-55° bis 25 °C -29±3

25° bis 150 °C -27±3

65 Bei allen vorstehenden Beispielen wurde das Vanadiumoxid vorzugsweise in Form von Vanadiumpentoxid zugegeben. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass auch andere Oxide des Vanadiums, wie Vanadiumtrioxid, gleichfalls verwendet wer-

den können. Ausserdem kann das Vanadiumoxid mittels eines Vanadiumresinat-Vorläufermaterials eingeführt werden. Dies ist in den folgenden Beispielen 21 und 22 veranschaulicht:

#### Beispiel 21

| Bestandteile                               | Gew.% Oxid |
|--|------------|
| Rutheniumresinat (5,26% RuO <sub>2</sub> ) | 10,48      |
| Iridiumresinat (6,99% IrO <sub>2</sub> )   | 13,93      |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 4,84       |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 3,02       |
| Glas FB-199N                               | 67,72      |
| (gem. Tabellen 3 und 5)                    |            |

Diese Stoffe werden nach dem vorher unter «Resinatverfahren» erläuterten Verfahren verarbeitet.

#### Ergebnisse:

Schichtwiderstand: etwa 330 Ω/sq./mil.

Widerstandstemperaturkoeffizient ppm/°C:

-55°- 25 °C +13 ±3

25°-150 °C +19 ±3

Das folgende Beispiel 22 verdeutlicht die Verwendung von als Vanadiumresinat eingeführtem Vanadiumoxid.

#### Beispiel 22

| Bestandteile  | Gew.% Oxid |
|---|------------|
| Rutheniumresinat (5,26% RuO <sub>2</sub> )              | 9,98       |
| Iridiumresinat (6,99% IrO <sub>2</sub> )                | 13,27      |
| Vanadiumresinat (13,92% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 9,48       |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 2,88       |
| Glas FB-199N  | 64,39      |
| (gem. Tabellen 3 und 5)                                 |            |

Die obigen Stoffe werden nach dem unter «Resinatverfahren» erläuterten Verfahren verarbeitet.

#### Ergebnisse:

Schichtwiderstand: 280 Ω/sq./mil.

Widerstandstemperaturkoeffizient ppm/°C:

-55°- 25 °C +26 ±3

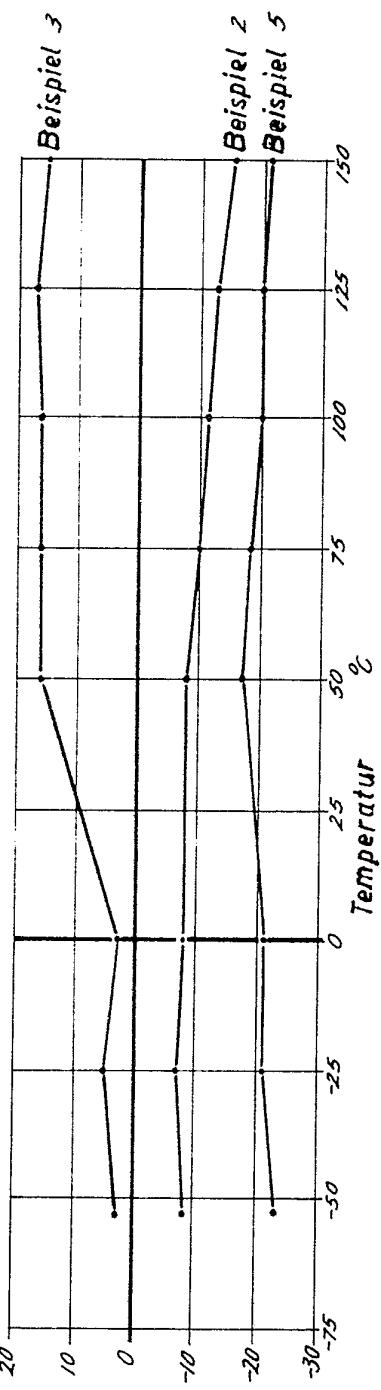
5 25°-150 °C +21 ±3

Wie erwähnt, ist die wesentliche Bedingung zur Erzielung des niedrigen Widerstandstemperaturkoeffizienten die Verwendung von Vanadiumoxid mit Rutheniumdioxid, das vor-  
10 zugsweise auch Iridiumdioxid enthalten kann, in den bestimmten Mengenanteilen und in Verbindung mit einer speziellen Glaszusammensetzung. Das Vanadiumoxid sowie das Rutheni-umdioxid und das Iridiumdioxid können als Oxide eingesetzt oder von Resinatvorläufern erhalten werden. Obgleich Vanadi-  
15 umpentoxid das bevorzugte Oxid von Vanadium darstellt, können vorteilhaft auch andere Oxide, wie Vanadiumtrioxid oder die von der Pyrolyse von Vanadiumresinat stammenden Oxide, verwendet werden.

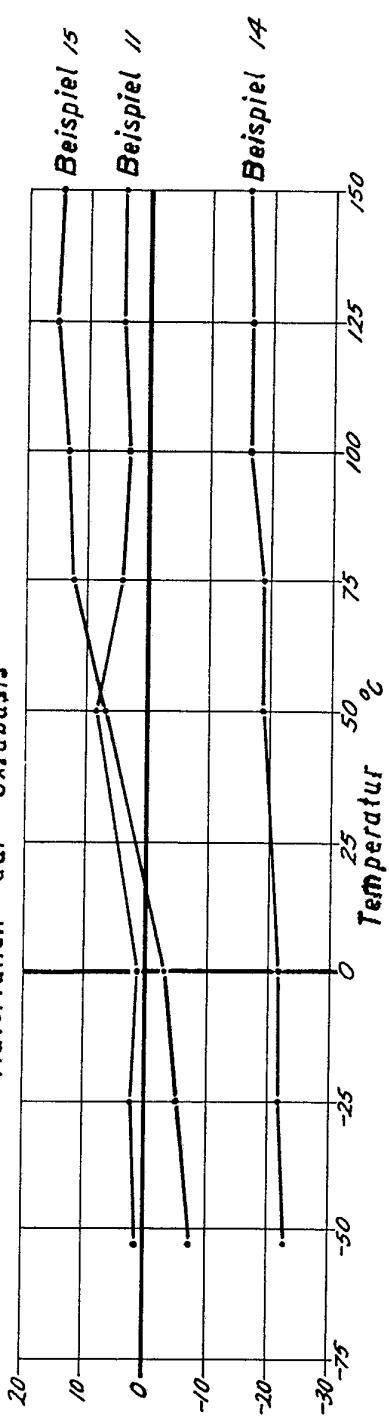
Ersichtlicherweise wird mit der Erfindung somit eine Cer-  
20 met- bzw. Keramik/Metall-Widerstandsmasse mit niedrigem Widerstandstemperaturkoeffizienten geschaffen, der als Extremwerte und allgemein unter 20 ppm/°C gehalten werden kann und der über einen weiten Temperaturbereich hinweg erhalten bleibt. Das Vanadiumoxid kann, ebenso wie die Ruthe-  
25 nium- und Iridiumdioxide, in verschiedenen Oxidationsstufen und in der Form des Resinats eingesetzt werden. Die Materialien lassen sich leicht zu einer Widerstands-Streichmasse verarbeiten. Für den Ersatz der üblicheren Massen durch die erfin-  
30 dungsgemässen Cermet-Widerstandsmassen brauchen keinerlei zusätzlichen Kapitalinvestitionen aufgewandt zu werden, und diese Massen können ohne besonderes technisches Geschick seitens des Herstellers leicht zu Dickschichtwider-  
35 ständen verarbeitet werden.

Zusammenfassend werden mit der Erfindung Cermet-  
35 Widerstände auf der Basis von Rutheniumdioxid und Iridium-  
dioxid geschaffen, die ungewöhnlich niedrige Widerstandstem-  
peraturkoeffizienten zeigen, wenn eine spezielle Glasfritte und ein Vanadiumoxid-Additiv verwendet werden. Diese speziellen Widerstände besitzen Widerstandstemperaturkoeffizienten  
40 von unter ±25 ppm/°C über einen Bereich von -55° bis +150 °C, wobei die Extremwerte des Widerstandstemperatur-  
koeffizienten um weniger als 20 ppm schwanken. Die Van-  
adium-, Iridium- und Rutheniumoxide können als solche einge-  
setzt oder von Metallresinaten gewonnen werden.

Widerstandstemperaturkoeffizient: Temperatur  
Materialien auf Resinbasis



Widerstandstemperaturkoeffizient: Temperatur  
Materialien auf Oxidbasis



Widerstandstemperatur -  
Koeffizient ppm/°C

Widerstandstemperatur -  
Koeffizient ppm/°C