

11 Veröffentlichungsnummer:

0 038 379

A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80200358.2

-

(22) Anmeldetag: 21.04.80

(51) Int. Cl.³: **H 01 C 7/02** H 01 C 1/144

11 01 0 1/144

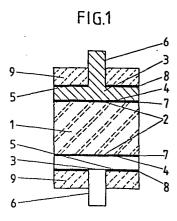
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.10.81 Patentblatt 81/43
- 84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: BBC Brown, Boveri & Cie. (Aktiengesellschaft)

CH-5401 Baden(CH)

- 72 Erfinder: Brunner, Kurt Antoniusstrasse 4 CH-5430 Wettingen(CH)
- (72) Erfinder: Fischer, Melch, Dr. Ziergärtlistrasse 2 CH-8953 Dietikon(CH)

- (54) Widerstandselement aus einem Körper aus leitender Keramik und Verfahren zu seiner Herstellung.
- (57) Ein niederohmiges keramisches Widerstandselement hoher Stromtragfähigkeit und Thermoschockunempfindlichkeit wird unter Verwendung von Lotschichten (7,8) aus Aktivlot in Folienform und Auflöten einer zusätzlichen stützenden Keramikscheibe (9) auf der Rückseite (5) des metallischen, zur Stromzuführung zum eigentlichen Widerstandskörper (1) dienenden Anschlusselementes (3) hergestellt. Durch diese Stützbauart werden Risse in den Keramikkörpern vermieden.



EP 0 038 379 A1

38/80

Br/dh

Widerstandselement aus einem Körper aus leitender Keramik und Verfahren zu seiner Herstellung

- 1 -

Die Erfindung geht aus von einem Widerstandselement nach der Gattung des Anspruchs 1 und von einem Verfahren nach der Gattung des Anspruchs 11.

Elektrisch leitende keramische Widerstandselemente sind an verschiedenen Stellen beschrieben worden (z.B. D.B. McWhan and J.P. Remeika, "Metal-Insulator Transition in (V_{1-x} Cr_x)₂0₃", Phys. Rev. B, 2, p. 3734-3750, 1970; H. Ihrig and W. Puschert, "A systematic experimental and theoretical investigation of the grain-boundary resistivities of n-doped 10 Ba Tio₃ ceramics", Journal of Appl. Phys. 48, p. 3081-3088, 1977). Die Autoren befassen sich in diesen Artikeln mit bei Raumtemperatur niederohmigen keramischen Werkstoffen (Kaltleiter).

Zur Herstellung der elektrischen Anschlüsse an den eigent15 lichen Widerstandskörper wurde bisher meist nach allgemein üblicher Kontaktier-Technik verfahren, indem der Keramikkörper zunächst auf irgend eine Weise metallisiert wurde und anschliessend ein Kontaktelement aufgeschweisst oder aufgelötet wurde (z.B. nach DE-OS 27 48 239).

Die herkömmlichen Kontaktierverfahren und die danach hergestellten Widerstandselemente auf der Basis von kaltleitenden keramischen Werkstoffen lassen für die Praxis sehr zu wünschen übrig, da im allgemeinen ihre Temperaturwechselbeständigkeit den Anforderungen des Betriebes nicht genügt. Auf übliche Art und Weise hergestellte Lötverbindungen zwischen metallischem Anschlusselement und Keramikkörper führen zufolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten zu Rissen in letzterem. Es besteht daher ein starkes Bedürfnis nach zuverlässigen Keramik/Metall-Verbindungen vorab auf dem Gebiet von Kaltleitern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein keramisches Widerstandselement niedrigen elektrischen Widerstandes inkl. elektrischer Anschlüsse sowie ein Herstellungsverfahren,

15 insbesondere zur Erzielung einer dauerhaften Keramik/Metall-Verbindung (Kontaktierungsverfahren) anzugeben, welches allen im Betrieb auftretenden Belastungen wie elektrische Strom- und Spannungsstösse, Thermoschockbeanspruchung, mechanische Spannungen etc. gewachsen ist. Diese Aufgaben
20 stellung schliesst insbesondere ein Widerstandselement ein, welches eine Aufheizgeschwindigkeit von 10^{5 o}C/sec auf eine Endtemperatur von über 500 och aushält und dabei eine Stromtragfähigkeit von mindestens 20 kA/cm² aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale der 25 Ansprüche 1 und 11 gelöst.

Die Erfindung besteht im wesentlichen darin, dass zur Verstärkung und zusätzlichen Stützung des metallischen Anschlusselementes eine Keramikscheibe herangezogen wird und

dass zur Verbindung von Anschlusselement und Keramikkörper ein Aktivlot in Form einer dünnen Folie benutzt wird.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

5 Dabei zeigt:

- Fig. 1 einen Längsschnitt durch ein Widerstandselement mit Anschlusselementen in Stempelform,
- Fig. 2 einen Längsschnitt durch ein Widerstandselement mit Anschlusselementen mit zentralem Fortsatz und seitlicher Lasche,
 - Fig. 3 einen Längsschnitt durch ein Widerstandselement mit Anschlusselementen mit seitlicher Lasche.

In Fig. 1 ist ein Widerstandselement dargestellt, welches zur Stromzuführung 2 stempelförmige Anschlusselemente be15 sitzt, wobei das obere Element im Schnitt, das untere in Ansicht abgebildet ist. Die übrigen Einzelteile sind jeweils im Längsschnitt dargestellt. Dabei kann das ganze Widerstandselement im wesentlichen zylindrische, prismatische oder kubische Form aufweisen, oder aber auch einen sechseckigen oder achteckigen Querschnitt besitzen. Der eigentliche keramische Widerstandskörper 1 ist an zwei gegenüberliegenden Stirnseiten 2 mit je einer Lotschicht 7 aus einem Aktivlot belegt, welche ihrerseits je mit der Stirnseite 4 eines metallischen Anschlusselementes 3 verbunden ist. Letzteres
25 hat die Form eines Stempels, dessen zentraler Schaft 6 zur

Stromzuführung dient. Auf seiner Rückseite 5 trägt das Anschlusselement 3 eine durchbohrte Keramikscheibe 9, welche mit letzterem über die Lotschicht 8 fest verbunden ist. Auf diese Weise stützt die Keramikscheibe 9 das Anschlusselement 3 und umschliesst es kragenartig. Dadurch werden bezüglich Wärmeausdehnung weitgehend symmetrische Verhältnisse geschaffen: Das Anschlusselement 3 ist zwischen den keramischen Körpern 1 und 9 sozusagen "thermisch total eingespannt".

- 10 Fig. 2 zeigt einen Längsschnitt durch ein Widerstandselement, dessen Anschlusselemente einen zentralen Fortsatz und
 eine seitliche Lasche aufweisen. Der Aufbau ist im wesentlichen ähnlich demjenigen nach Fig. 1. Das Anschlusselement 3 weist einen kurzen Schaft 6 auf, welcher mit der
- 15 Aussenseite der Keramikscheibe 9 bündig abschliesst. Die Verstärkung wirkt also in analoger Weise wie bei Fig. 1.

 Zur Stromzuführung besitzt das Anschlusselement 3 eine seitlich vorkragende Lasche 10, welche gegenüber dem Durchmesser des Widerstandskörpers schmäler ausgeführt werden
- 20 und im übrigen einen beliebigen Querschnitt aufweisen kann. In der Figur ist das obere Anschlusselement im Schnitt, das untere in Ansicht (Aufriss) dargestellt. Die übrigen Bezugszeichen entsprechen denjenigen der Fig. 1.

In Fig. 3 ist ein Widerstandselement dargestellt, welches 25 zur Stromzuführung 2 Anschlusselemente mit je einer seitlichen Lasche besitzt. Das Anschlusselement 3 weist planparallele Flächen als Stirnseite 4 und Rückseite 5 auf und ist mit einer seitlich vorkragenden Lasche 10 versehen, welche beliebige Querschnitte aufweisen kann. Die Keramik-

scheibe 9 ist ohne Bohrung ausgeführt und weist genau die gleiche Querschnittsform wie der Widerstandskörper 1 auf. Im übrigen entsprechen die Bezugszeichen denjenigen in Fig. 1 und Fig. 2.

Die Konstruktion erschöpft sich nicht in der in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Ausführungsvarianten. Es kann insbesondere das metallische Anschlusselement 3 gemäss Fig. 2 oder Fig. 3 auch mehrere, z.B. radial und zentralsymmetrisch angeordnete Laschen 10 aufweisen. Dies ist insbesondere bei höchster geforderter Stromtragfähigkeit gegeben, wobei ja auch die Stromzuleitungen entsprechend kräftiger zu dimensionieren sind.

Die beschriebenen Ausführungen sind insbesondere für keramische Widerstandskörper 1 auf der Basis von mit Chrom do-15 tiertem ${\rm V_20_3}$ mit einem spezifischen Widerstand von 1,5-10 m Ω cm bei 20 °C geeignet (Kaltleiter). Die das Anschlusselement 3 stützende Keramikscheibe 9 soll einen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, der höchstens ± 10 rel. % von demjenigen des Widerstandskörpers 1 abweicht, wofür sich in vorteil-20 hafter Weise Al_20_3 oder (V, Cr) $_20_3$ anbieten. Das Anschlusselement 3 könnte prinzipiell auch eine zylindrische oder kugelförmige Stirn-(4) bzw. Rückseite (5) aufweisen. Im allgemeinen wird man das metallische Anschlusselement 3 jedoch mit planparallelen Flächen als Stirn- und Rückseite aus-25 führen und als Material Kupfer nehmen. Die Lotschichten 7 und 8 sind bevorzugt Aktivlote auf der Basis Ag/Cu/Ti, Cu/Ti, Cu/Ti/Ge oder Cu/Ti/Si, welche in Folienform aufgebracht werden und eine Dicke von 30 bis 200 μ aufweisen sollen.

Ausführungsbeispiel I:

Siehe Fig. 1.

Ein keramischer Widerstandskörper 1 aus mit Chrom dotiertem Vanadiumsesquioxyd (Kaltleiter) wurde mittels Schleifen auf 5 der spitzenlosen Schleifmaschine und auf der Flächenschleifmaschine zu einer zylindrischen Tablette mit planparallelen Stirnflächen 2 geformt. Der Durchmesser der Tablette betrug 7 mm, die Höhe 6 mm. Die zu kontaktierenden Stirnflächen 2 wurden zusätzlich auf Schleifpapier der Körnung 1000 geschliffen. Hierauf wurde die Tablette in Trichloräthylen, Azeton und Aethanol gereinigt. Aus Kupfer wurden 2 stempelförmige Anschlusselemente 3 von 7 mm Durchmesser und 10 mm totaler Höhe inkl. Schaft 6 herausgearbeitet. Die Dicke des Anschlusselementes (Abstand der Rückseite 5 von 15 der Stirnseite 4) betrug 0,6 mm, der Durchmesser des Schafts 6 betrug 2,1 mm. Auf jedes Anschlusselement 3 wurde unter Zwischenschaltung einer Lotschicht 8 eine, planparallele geschliffene Stirnflächen aufweisende, mit einer zentralen Bohrung versehene Keramikscheibe 9 aus gesintertem Aluminiumoxyd von 7 mm Durchmesser und 0,6 mm Dicke derart aufgeschoben, dass sie das Anschlusselement kragenartig umschloss. Die beiden Anschlusselemente 3 wurden nun unter Zwischenschaltung je einer Lotschicht 7 an die Stirnflächen 2 des keramischen Widerstandskörpers 1 angepresst und das 25 Ganze durch eine Vorrichtung zusammengehalten. Als Ausgangsmaterial für die Lotschichten 7, 8 wurde eine nach dem "melt spinning"-Verfahren hergestellte Lotfolie aus einer

Aktivlot-Legierung des Typs Ag/Cu/Ti von 70 μ Dicke verwendet. Im vorliegenden Fall wurde eine Legierung mit 56

Atom-% Silber, 42 Atom-% Kupfer und 2 Atom-% Titan gewählt.

Aus der Lotfolie wurden 4 scheibenförmige kreisrunde Lotplättchen von 7 mm Aussendurchmesser gestanzt, wovon 2 mit einer kreisrunden zentralen Oeffnung von 2,1 mm Innendurchmesser versehen wurden. Vor dem Zusammenfügen wurden die Lotplättchen in analoger Weise wie der Widerstandskörper 1 in Trichloräthylen, Azeton und Aethanol gereinigt. Die Vorrichtung zum Zusammenpressen der einzelnen Teile bestand in einem das Zentrieren erleichternden Halter aus Graphit, welcher mittels eines Belastungskörpers aus Wolfram einen Druck 10 von 0,5 bar auf die Lotplättchen ausübte. Zur Erzeugung des Anpressdruckes kann selbstverständlich auch eine entsprechend ausgebildete, eine Feder enthaltende Vorrichtung verwendet werden. Zur Durchführung des Lötvorganges wurde das Ganze in einen Hochvakuumlöt ofen (Druck < 10⁻⁴ Torr) ge− 15 bracht, im Verlaufe von 10 min auf eine Temperatur von 880°C erhitzt und auf dieser Temperatur unter Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 10⁻³ Torr während 1 min gehalten. Die Abkühlung des fertig gelöteten Widerstandselementes auf Raumtemperatur erfolgte innerhalb eines Zeitintervalls von 30 min. 20

Ausführungsbeispiel II:

Siehe Fig. 3.

Ein keramischer Widerstandskörper 1 aus (V, Cr)₂0₃ gleicher Zusammensetzung und gleicher Abmessungen wie in Beispiel I wurde in der dort beschriebenen Art bearbeitet und gereinigt. Desgleichen wurden zwei zylindrische Keramikscheiben 9 von 7 mm Durchmesser und 2,5 mm Dicke aus dem gleichen Kaltleiterwerkstoff in gleicher Weise wie der Widerstandskörper 1 vorbereitet. Die Anschlusselemente 3 bestanden aus Kupfer von 0,5 mm Dicke und wiesen je eine 5 mm breite, um

8 mm radial vorkragende Lasche 10 auf. Als Material für die Lotschichten 7, 8 wurde eine amorphe 50 μ dicke Folie aus dem Aktivlot Cu/Ti (70 Atom-% Cu/30 Atom-% Ti) verwendet, aus welcher Lotplättchen von 7 mm Durchmesser gestanzt und in der unter Beispiel I angegebenen Art gereinigt wurden. Alle übrigen Verfahrensschritte decken sich mit den dort beschriebenen, wobei jedoch die Löttemperatur 930°C betrug.

Das Verfahren lässt sich selbstverständlich auch auf die in Fig. 2 dargestellte Konstruktion anwenden, welche ungefähr zwischen den Ausführungen nach Fig. 1 und nach Fig. 3 liegt.

Je nach Grösse und Beschaffenheit des keramischen Widerstandskörpers 1 kann die für die Lotschichten 7, 8 verwendete Folie eine Dicke von 30 bis 200 µ aufweisen und in ihrer Zusammensetzung dem Legierungstyp Ag/Cu/Ti, Cu/Ti, Cu/Ti/Ge oder Cu/Ti/Si entsprechen. Besonders geeignete Legierungen sind solche mit 70 Atom-% Cu, Rest Ti oder 70 Atom-% Cu, 10 Atom-% Ti, Rest Ge. Die Lötung kann prinzipiell im Ofen unter Vakuum und/oder Schutzgas bei einer Temperatur von 800 bis 950°C erfolgen und ist in der Regel nach 2 bis 8 Minuten nach Erreichen der Löttemperatur beendet.

Durch das erfindungsgemässe keramische Widerstandselement und das Verfahren zu seiner Herstellung wurde ein elektrotechnisches Bauelement geschaffen welches allen elektrischen und thermischen Stoss- und Schockbeanspruchungen im Betrieb gewachsen ist und eine zuverlässige Verbindung zwischen Keramikmaterial und stromzuführenden metallischen Teilen gewährleistet. Das dargestellte neue Verbindungs-(Kontak-

- 9 -

tier-)Verfahren eignet sich insbesondere für Kaltleiter-Material auf $V_2^0_3$ -Basis mit hoher Stromtragfähigkeit.

-9a-

Bezeichnungsliste

1	Keramischer Widerstandskörper		
2	Stirnseite des Widerstandskörpers		
3	metallisches Anschlusselement		
4	Stirnseite des Anschlusselementes		
5	Rückseite des Anschlusselementes		
6	Schaft des Anschlusselementes		
7	Lotschicht (Seite Widerstandskörper)		
8	Lotschicht (Seite Keramikscheibe)		
9	Keramikscheibe		
10	Lasche des Anschlusselementes		

38/80

- 10 -

Patentansprüche

- Widerstandselement aus einem Körper aus leitender Keramik mit nichtlinearer Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und elektrischen Anschlüssen, dadurch gekennzeichnet, dass ein keramischer Widerstandskörper (1) auf 2 seiner Stirnseiten (2) mit je einem metallischen, fest verbundenen Anschlusselement (3) versehen ist, derart, dass sowohl auf der dem Widerstandskörper (1) zugewandten Stirnseite (4) wie auf der Rückseite (5) des Anschlusselementes (3) je eine Lotschicht (7; 8) aufgebracht ist und dass sich auf der Rückseite (5) des Anschlusselementes (3) eine das Anschlusselement (3) stützende Keramikscheibe (9) befindet.
- Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anschlusselement (3) als Stempel mit einem Schaft (6) ausgebildet ist und dass die Keramikscheibe (9) durchbohrt ausgeführt ist und den Schaft (6) des Anschlusselementes kragenartig umschliesst.
- 3. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anschlusselement(3) sowohl einen zentralen
 20 Schaft (6) wie eine seitliche Lasche (10) aufweist und

dass die Keramikscheibe (9) durchbohrt ausgeführt ist und den Schaft (6) des Anschlusselementes kragenartig umschliesst.

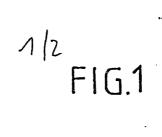
- 4. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anschlusselement (3) als Scheibe ausgebildet ist und mindestens eine seitliche Lasche (10) aufweist.
- 5. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Widerstandskörper (1) ein Kalt 10 leiter auf der Basis von mit Chrom dotiertem V₂0₃ ist.
 - 6. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Anschlusselement (3) stützende Keramikscheibe (9) einen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist, der höchstens um ± 10 rel. % von demjenigen des keramischen Widerstandskörpers (1) abweicht.

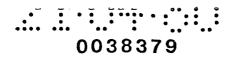
15

- 7. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Anschlusselement (3) stützende Keramikscheibe (9) aus gesintertem Aluminiumoxyd oder aus gesintertem, mit Chrom dotiertem V₂O₃ besteht.
- 20 8. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anschlusselement (3) aus Kupfer besteht
 und planparallele Flächen als Stirn- (4) und Rückseite
 (5) aufweist.
- 9. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich25 net, dass die Lotschicht (7; 8) ein Aktivlot auf der
 Basis Ag/Cu/Ti, Cu/Ti, Cu/Ti/Ge oder Cu/Ti/Si ist und

eine Schichtdicke von 30 bis 200 µ aufweist.

- 10. Widerstandselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Widerstandskörper (1) bei 20°C einen spezifischen Widerstand von höchstens 10 mΩcm aufweist.
- 11. Verfahren zur Herstellung eines Widerstandselementes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein gesinterter Widerstandskörper (1) aus (V, Cr)203-Material auf beiden Stirnseiten (2) mit einer Folie von 30 bis 200 μ Dicke aus einem Aktivlot (7) auf der Basis von Ag/Cu/Ti, Cu/Ti, Cu/Ti/Ge oder Cu/Ti/Si belegt wird, dass 10 hierauf das zuvor mit einer Keramikscheibe (9) unter Zwischenschaltung einer Folie aus Aktivlot (8) versehene metallische Anschlusselement (3) mit seiner Stirnseite (4) an den mit Folie aus Aktivlot beschichteten Widerstandskörper (1) angepresst und festgehalten wird und 15 dass schliesslich das Ganze in einen Ofen eingebracht und unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre während 2 bis 8 minbei einer Temperatur von 800 bis 950°C verlötet wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass
 20 als Aktivlot (7; 8) eine Folie von 30 bis 200 µ Dicke
 aus einer Legierung mit 70 Atom-% Kupfer, Rest Titan
 oder aus einer Legierung mit 70 Atom-% Kupfer, 10 Atom-%
 Titan, Rest Germanium benutzt wird.





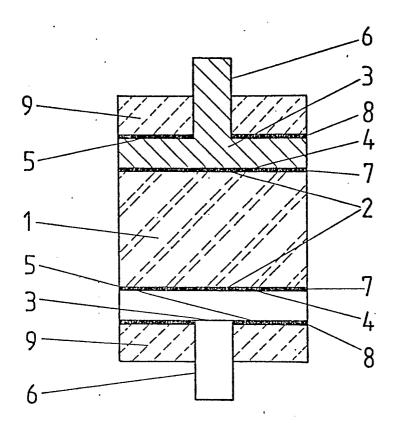


FIG. 2

9

10

5

10

9

10

4

7

4

8

3

6



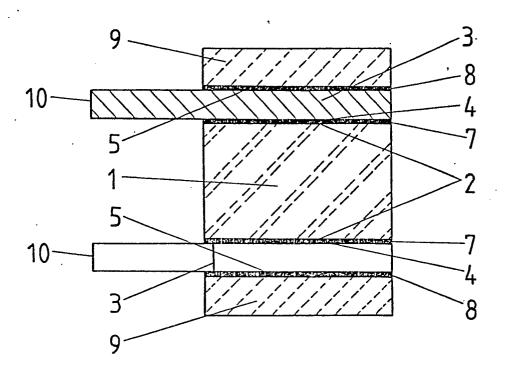


FIG.3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 80 20 0358

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)	
Categorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	belriffl Anspruch	
	<pre>US - A - 3 914 862 (TII) * Spalte 3, Zeilen 21-35; Spal- te 7, Zeile 53 - Spalte 8, Zeile 16; Anspruch 1; Abbil- dungen 2,4 *</pre>	1,4, 7,11	H 01 C 7/02 1/144
	US - A - 4 189 083 (MOTOROLA) * Spalte 2, Zeile 18 - Spalte 3, Zeile 9; Ansprüche; Abbil- dungen *	1,2, 11 	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
	DE - A - 2 106 115 (SIEMENS) * Ansprüche 1,2; Abbildungen *	1,2,1	H 01 C 7/02 1/144 17/00 7/04
	<u>US - A - 3 958 208</u> (TII) * Spalte 2, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 21; Abbildungen *	1,8	
	DE - B - 1 415 406 (SIEMENS) * Ansprüche; Abbildungen *	1,2	
	DE - A - 2 510 322 (BROWN, BOVERI & CIE) * Seite 6, Absatz 2 - Seite 7, Absatz 3; Ansprüche *	5,8	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erlindung zugrunde
	US - A - 3 634 840 (SECRETARY OF THE ARMY USA) * Spalte 3, Zeilen 31-38; Abbildung 2 *	1,8	liegende Theorien oder Grundsatze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeluhrtes Dokument L: aus andern Gründen angeluhrtes Dokument
D	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche ers	tellt.	Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmende: Dokument
Recher	Den Haag 11-12-1980	Pruler	GORUN