



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 88 04 13 (P. 271833)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 89 10 16

Opis patentowy opublikowano: 1992 02 28

Int. Cl.<sup>5</sup> H01C 17/18

CZYTELNIA  
OGÓLNA

**Twórca wynalazku:** Zbigniew Pruszowski

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,  
Gliwice (Polska)

## Sposób stabilizacji warstw rezystywnych Ni-P

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizacji warstw rezystywnych Ni-P wytworzonych metodą chemicznej metalizacji na zaktywowanym podłożu ceramicznym.

Znane są i stosowane metody termicznej stabilizacji rezystorów z chemicznie naniesioną powłoką rezystywną Ni-P polegające na częściowej rekryształizacji warstwy rezystywnej w temperaturze 200 – 300°C przez czas 1 – 16 godzin.

Z opisu patentowego St. Zjed. Ameryki nr 3 577 276 wynika, że celem zwiększenia trwałości warstw rezystywnych Ni-P oraz ich odporności na działanie stałych i zmiennych czynników klimatycznych warstwę Ni-P stabilizuje się w temperaturze 240°C, przy czym czas stabilizacji zależy ściśle od wielkości rezystancji powłoki i tak dla powłok wysokorezystywnych czas ten nie powinien przekraczać 2 godzin ze względu na ich utlenienie co pogarsza parametry eksploatacyjne otrzymanych tą drogą rezystorów, a dla rezystorów niskoomowych czas stabilizacji termicznej wynosi 10 – 16 godzin w celu obniżenia zmian rezystancji w próbie na trwałość elektryczną do poziomu 1% w czasie 1000 godzin w temperaturze 155°C. Sposób termicznej stabilizacji zależy głównie od grubości warstwy rezystywnej i tak dla grubości warstwy rzędu 220 – 400 Å czas stabilizacji musi być skrócony z 16 do 2 godzin.

Znane z polskiego opisu patentowego nr P-245 895 opublikowanego w Biuletynie UP-PRL nr 17/1985 sposób intensyfikacji rekryształizacji warstwy rezystywnej Ni-P przez zastosowanie stabilizacji próżniowo-termicznej pozwala na zwiększenie temperatury stabilizacji do 350 – 400°C przy jednoczesnym skróceniu czasu tego procesu do 30 – 60 minut bez utlenienia warstwy powierzchniowej, co dodatkowo podnosi stabilność tych warstw i ich trwałość elektryczną. Sposób ten z uwagi na pogorszenie temperaturowego współczynnika rezystancji warstw rezystywnych może być stosowany jedynie dla powłok dla rezystancji przekraczającej 1000 ohm, z uwagi na ich ujemny współczynnik wynikający z częściowo półprzewodnikowego charakteru warstwy dla tak wysokich rezystancji. Pogorszenie temperaturowego współczynnika rezystancji jest tym silniejsze, im wyższa jest temperatura stabilizacji, oraz im dłużej prowadzi się ten proces.

Innym sposobem zapewnienia dobrej stabilności warstw rezystywnych Ni-P jest sposób ultradźwiękowej stabilizacji znany z opisu patentowego NRD nr 133 335 polegający na działaniu

ultradźwiękami o energii nie przekraczającej  $1,5 \text{ W/cm}^2$  na warstwę rezystywną Ni-P. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania drogiej aparatury, a także wysoka czułość otrzymanych warstw Ni-P na zmiany energii i częstotliwości stosowanych ultradźwięków co powoduje konieczność stosowania bardziej ścisłych parametrów technologicznych tego procesu. Zwiększenie energii ultradźwięków powoduje pogorszenie temperaturowego współczynnika rezystancji powłoki rezystywnej w sposób analogiczny jak zbyt silna ich rekrystalizacja w procesie krystalizacji próżniowotermicznej czy termicznej.

Tak więc podane powyżej rozwiązania zawodzą podczas stabilizacji warstw rezystywnych o wysokim temperaturowym współczynniku rezystancji, gdyż przyczyniają się do dodatkowego pogorszenia tego para.

Sposób stabilizacji warstw rezystywnych Ni-P otrzymanych metodą chemicznej metalizacji na zaktywowanym podłożu ceramicznym według wynalazku polega na tym, że traktuje się warstwy rezystywne Ni-P w temperaturze  $20 - 80^\circ\text{C}$  w czasie  $5 - 60$  minut wodnym roztworem o odczynie wynoszącym  $6,0 - 9,0$  jednostek pH zawierającym  $1 - 100 \text{ g/dm}^3$  kwasów dikarboksylowych o  $2 - 8$  atomach węgla w łańcuchu lub ich soli,  $1 - 50 \text{ g/dm}^3$  cytrynianu trisodowego,  $1 - 30 \text{ g/dm}^3$  poliamin alifatycznych o masie cząsteczkowej  $60 - 166$ , oraz  $1 - 5 \text{ g/dm}^3$  dichromianu potasowego. Korzystnie jest po przeprowadzeniu procesu chemicznej stabilizacji wypłukać warstwę Ni-P wodą zdemineralizowaną i acetonem, a po wysuszeniu poddać stabilizacji termicznej w powietrzu lub w atmosferze gazów obojętnych w temperaturze  $180 - 270^\circ\text{C}$  w czasie  $1 - 8$  godzin.

Chemiczno - termiczna stabilizacja według wynalazku pozwala na zwiększenie odporności warstw rezystywnych Ni-P na stałe i zmienne czynniki klimatyczne, oraz poprawia ich trwałość elektryczną, wskutek modyfikacji powierzchni w czasie procesu stabilizacji chemicznej przewodzonej bez korekty rezystancji właściwej warstwy rezystywnej, co pozwala na ułatwienie procesu rekrystalizacji w czasie stabilizacji termicznej prowadzonej po zakończeniu chemicznej modyfikacji powłoki. Dodatek małych ilości mediów utleniających pasywuje częściowo warstwę powierzchniową pozwalając zwiększyć jej odporność na niepożądane utlenianie w czasie jej termicznej stabilizacji.

Wynalazek zostanie objaśniony na poniższych przykładach nie wyczerpujących jednak zakresu jego stosowania.

Przykład I. Warstwę rezystywną Ni-P naniesiono na ceramikę mullitową (wałki o gabarytach  $3 - 11 \text{ mm}$ ) otrzymując rezystory o rezystancji  $100 \text{ ohmów}$ , temperaturowym współczynniku rezystancji  $150 \text{ ppm/deg}$ , oraz trwałości wynoszącej  $2,7\%$  zmian rezystancji próbki w czasie jej wygrzewania przez  $1000$  godzin w temperaturze  $155^\circ\text{C}$  i odporności na wilgotne gorąco stałe wynoszącej  $3,2\%$  zmian rezystancji w wyniku przebywania warstwy rezystywnej w komorze klimatycznej o temperaturze  $42^\circ\text{C}$  wilgotności względnej  $96\%$  w czasie  $21$  dób, przy stosowaniu stabilizacji termicznej warstwy rezystywnej polegającej na wygrzewaniu partii w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  w czasie  $2$  godzin.

Zastępując stabilizację termiczną stabilizacją chemiczno-termiczną polegającą na traktowaniu partii wodnym roztworem zawierającym  $30 \text{ g}$  adypinianu disodowego,  $50 \text{ g}$  cytrynianu trisodowego,  $10 \text{ g}$  etylenodwuaminy oraz  $3 \text{ g}$  dichromianu potasowego w czasie  $20$  minut w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  przy pH roztworu wynoszącym  $8,5$  otrzymano po stabilizacji termicznej prowadzonej w identycznych warunkach obniżenie temperaturowego współczynnika rezystancji do  $120 \text{ ppm/deg}$ , poprawę trwałości do  $1,6\%$  zmian rezystancji, oraz zwiększenie odporności na wilgotne gorąco stałe do  $1,4\%$  zmian rezystancji próbki nieznacznej modyfikacji jej rezystancji początkowej do  $104 \text{ ohmów}$ .

Przykład II. Warstwę rezystywną Ni-P naniesiono na wałki mullitowe o gabarycie  $1,6 \times 5,5 \text{ mm}$ , a po przeprowadzeniu termicznej stabilizacji w  $240^\circ\text{C}$  przez  $34$  otrzymana rezystancja  $1500 \text{ ohmów}$ , temperaturowy współczynnik stabilizacji wynoszący  $60 \text{ ppm/deg}$  odporność na wilgotne gorąco stałe wynoszącą  $1,9\%$  zmian, przy czym badania prowadzono w warunkach identycznych jak opisane w przykładzie I. Po przeprowadzeniu stabilizacji chemicznej przed termiczną, przy czym termiczną prowadzono w identyczny sposób, a chemiczną w wodnym roztworze zawierającym  $100 \text{ g/dm}^3$  malonianu sodowego,  $20 \text{ g/dm}^3$  cytrynianu trisodowego,  $2 \text{ g/dm}^3$  trietylenotetraaminy oraz  $1 \text{ g/dm}^3$  dichromianu potasowego otrzymano poprawę odpor-

ności na działanie wilgotnego gorąca stałego do 1,1% zmian rezystancji i zmniejszenia temperaturowego współczynnika rezystancji do 25 ppm/deg przy zmianie rezystancji partii o 1,5%. Trwałość elektryczna warstwy Ni-P mierzona identycznie jak to opisano w przykładzie I poprawiła się w wyniku stosowania dodatkowej stabilizacji z 3,7 do 2,3% zmian początkowej rezystancji.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizacji warstw rezystywnych Ni-P otrzymanych drogą chemicznej redukcji na zaktywowanym podłożu ceramicznym, **znamienny tym**, że traktuje się warstwy rezystywne Ni-P w temperaturze 20 – 80°C w czasie 5 – 60 minut wodnym roztworem o odczynie wynoszącym 6,0 – 9,0 jednostek pH zawierającym 1 – 100 g/dm<sup>3</sup> kwasów dikarboksyłowych o 2 – 8 atomach węgla w łańcuchu lub ich soli, 1 – 50 g/dm<sup>3</sup> cytrynianu trisodowego, 1 – 30 g/dm<sup>3</sup> poliamin alifatycznych o masie cząsteczkowej 60 – 166 oraz dichromianu potasowego w ilości 1 – 5 g/dm<sup>3</sup>.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę Ni-P po stabilizacji chemicznej płucze się wodą zdemineralizowaną i acetonem, a po wysuszeniu stabilizuje termicznie w powietrzu lub w atmosferze gazów obojętnych w temperaturze 180 – 270°C w czasie 1 – 8 godzin.

**155 000**

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 100 egz.  
Cena 3000 zł