



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑰ Numer zgłoszenia: 288129

⑱ IntCl<sup>5</sup>:

C23C 18/36

H01C 17/06

⑲ Data zgłoszenia: 05.12.1990

⑳

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-Co-P

CZYTELNIA  
OGÓLNA

㉑

Zgłoszenie ogłoszono:

15.06.1992 BUP 12/92

㉒

Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL

㉓

Twórca wynalazku:

Zbigniew Pruszowski, Rybnik, PL

㉔

O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.05.1994 WUP 05/94

㉕

Pełnomocnik:

Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

㉖

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-Co-P polegający na trawieniu podłoża niemetalicznego, jego uczulaniu i aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na tak przygotowanym podłożu, oraz stabilizacji termicznej otrzymanych warstw o wartości początkowej rezystancji powierzchniowej przekraczającej 1000 ohm/kwadrat, **znamienny tym**, że proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,1  $\mu\text{m}/\text{godzinę}$  w zakresie temperatur 30-90°C, w kąpeli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,5-6,5 jednostek pH, zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-40  $\text{g}/\text{dm}^3$ , zaś do kąpeli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły sól niklawą z szybkością 0,02-0,06  $\text{mg}/\text{Ni}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni, sól kabaltową z szybkością 0,01-0,03  $\text{mg}/\text{Co}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni, oraz jony adypinianowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 2-3,5 : 1, oraz jony aminoocetanowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 1,25-4,0 : 1,0, zaś proces stabilizacji tych warstw prowadzi się w atmosferze beztlenowej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie 1-20 godzin, w temperaturze 200-250°C, w zależności od wartości otrzymanej rezystancji początkowej.

# Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-Co-P

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-Co-P polegający na trawieniu podłoża niemetalicznego, jego uczulaniu i aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na tak przygotowanym podłożu, oraz stabilizacji termicznej otrzymanych warstw o wartości początkowej rezystancji powierzchniowej przekraczającej 1000 ohm/kwadrat, **znamienny tym**, że proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,1  $\mu\text{m}/\text{godzinę}$  w zakresie temperatur 30-90°C, w kąpeli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,5-6,5 jednostek pH, zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-40  $\text{g}/\text{dm}^3$ , zaś do kąpeli metalizacyjnej dozjuje się w sposób ciągły sól niklową z szybkością 0,02-0,06  $\text{mg}/\text{Ni}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni, sól kabaltową z szybkością 0,01-0,03  $\text{mg}/\text{Co}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni, oraz jony adypinianowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklowych wynoszącym 2-3,5 : 1, oraz jony aminooctanowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklowych wynoszącym 1,25-4,0 : 1,0, zaś proces stabilizacji tych warstw prowadzi się w atmosferze beztlenowej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie 1-20 godzin, w temperaturze 200-250°C, w zależności od wartości otrzymanej rezystancji początkowej.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rezystorów zwłaszcza o rezystancji powierzchniowej wyższej od 1000 ohm/kwadrat z warstwą metaliczną Ni-Co-P metodą chemicznej redukcji.

Znane są sposoby wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P metodą chemicznej metalizacji na zaktywowanym podłożu ceramicznym, przy czym jak wynika to z opisów patentowych USA nr 2 658 842; 2 694 017; czy 2 822 188 rozwiązano także konstrukcje urządzeń służących do prowadzenia tego procesu. Proponowane rozwiązania pozwalają na wytworzenie rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P charakteryzującą się temperaturowym współczynnikiem rezystancji powierzchniowej rzędu 150  $\text{ppmK}^{-1}$  w zakresie rezystancji 1-1000 ohm/kwadrat. Poprawę parametrów elektrycznych otrzymywanych na tej drodze rezystorów otrzymuje się dzięki zastosowaniu sposobu opisanego w patencie USA 3 577 276, a polegającemu na stosowaniu zmiennych temperatur procesu metalizacji w zależności od przedziału pożądanej wartości rezystancji produktu finalnego. Zmiana temperatury i kwasowości kąpeli pozwala na zmianę ilości fosforu w powłoce w granicach od 5% dla rezystorów o wartości rezystancji rzędu 500 000 ohm/kwadrat do 16% dla wartości rezystancji rzędu 0,5 ohm/kwadrat, co pozwala na poprawę temperaturowego współczynnika rezystancji tych warstw i obniżenie go do wartości  $\pm 50 \text{ ppmK}^{-1}$  niezależnie od otrzymanej wartości rezystancji. Z uwagi na małą zawartość fosforu w rezystorach wysokoomowych grubość ich warstwy rezystywnej nie przekracza 0,1  $\mu\text{m}$ , co jest przyczyną ich złej stabilności i znacznej zmiany rezystancji w trakcie klimatyzacji przekraczającej 5%. Ta wada uniemożliwia stosowanie tego rozwiązania dla rezystancji powyżej 1000 ohm/kwadrat.

Zwiększenie zawartości fosforu przez wprowadzenie do kąpeli metalizacyjnych promotorów ich wbudowania w warstwę będących substancjami kompleksującymi jony nikłowe jak np. opisana w opisie patentowym RFN 3 518 867 pochodna disodowa kwasu wersenowego, prowadzi do zwiększenia grubości warstwy i poprawy jej stabilności, lecz kosztem pogorszenia wartości TWR do około - 500  $\text{ppmK}^{-1}$ . Otrzymanie rezystorów o wysokiej stabilności i niskim temperaturowym współczynnikiem rezystancji nie jest możliwe ani na drodze intensyfikacji procesu drogą trójstopniowej aktywacji ceramiki opisanym w polskim opisie patentowym nr 109 676, ani też na drodze modyfikacji sposobu trawienia jak w polskim opisie patentowym nr 145 254, dodatkowej stabiliza-

cji próżniowo-termicznej jak w polskim opisie patentowym nr 149 195, wprowadzenia substancji buforujących i przyspieszających proces chemicznej metalizacji, jak w polskim opisie nr 118 039, czy też metalizacji ceramiki wstępnej zaktywowanej warstwą próżniowo napyłonego niklu jak w polskim opisie nr 123 490.

Nie zdają także egzaminu znane sposoby uproszczenia procesu przygotowania powierzchni przez zastosowanie jednostopniowej aktywacji przy użyciu mieszaniny roztworów  $\text{SnCl}_2$ - $\text{PdCl}_2$  z dodatkiem o-fenylonodiaminy jak to wynika, z opisu patentowego CSRS nr 233 739 czy USA nr 4 593 016.

Znane są również sposoby modyfikacji magnetycznych własności powłok Ni-P przez wprowadzanie dodatków innych pierwiastków. Dzięki wprowadzeniu śladów renu udało się otrzymać niemagnetyczne powłoki Ni-Re-P. Powłoki te z uwagi na malejącą w nich ilość fosforu nie spełniają wymagań stawianych rezystorom warstwowym stałym. Malejąca ze wzrostem zawartości renu ilość fosforu w powłoce jest wywołana według autorów inhibitującym działaniem jonów renowych na proces dysproporcjonowania jonu reduktora, który to proces jest źródłem fosforu w powłoce. (Zasch. Met. 1986, 22, 748).

Innym dodatkiem stosowanym do modyfikacji powłok Ni-P jest miedź. (Akad. Darb. Ser. B. 1986 3 nr 4).

Celem stosowania tego dodatku jest wzrost przewodności warstw co jest niekorzystne przy wytwarzaniu rezystorów wysokoomowych. Pozytywnych efektów nie udało się osiągnąć stosując jako dodatki molibden, co wynika z opisu patentowego japońskiego nr 86/186 275 oraz żelazo, co wynika z opisu patentowego japońskiego 86/52 340.

Znane są sposoby wytworzenia wieloskładnikowych powłok rezystywnych Ni-CO-P stosowanych głównie jako pamięci magnetyczne w dyskach komputerowych z uwagi na ich specyficzne własności magnetyczne, takie jak wysoka koercja magnetyczna, jak wynika z opisu patentowego japońskiego 89/17 404. Powłoki te charakteryzują się dodatkowo odpornością na wilgotne gorąco stałe, co jest szczególnie istotnym parametrem przy wytwarzaniu rezystorów wysokoomowych przy czym optymalny stosunek masowy niklu do kobaltu w powłoce wynosi 3:2. Znana jest również struktura tych warstw z której pośrednio wynikają specyficzne własności magnetyczne. (Proc. Electrochem. Soc, 1988 88-123). Powłoki te jednak jak również powłoki Ni-Co-B niezależnie od stosowanej stabilizacji charakteryzują się wysokim temperaturowym współczynnikiem rezystancji uniemożliwiającym mimo ich stabilności i odporności na działanie czynników technoklimatycznych na wykorzystanie tego procesu w masowym wytwarzaniu rezystorów warstwowych. Fakt ten wynika z niskiej wydajności procesu wydzielania kobaltu co zmusza do stosowania alkalicznych kąpeli niekorzystnych z punktu TWR otrzymywanych warstw. (Metal Finishing 1989 87).

Reasumując, nie jest znany sposób polegający na wytworzeniu powłok rezystywnych Ni-Co-P w zastosowaniu do produkcji rezystorów warstwowych stałych, co wynika ze stosowania niewłaściwego składu kąpeli metalizacyjnych i niewłaściwego sposobu prowadzenia procesu uniemożliwiającego uzyskanie jednocześnie wysokich stabilności warstw rezystywnych i ich niskiego temperaturowego współczynnika rezystancji.

Sposób otrzymywania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-Co-P o wartości początkowej rezystancji powierzchniowej przekraczającej 1000 ohm/kwadrat według wynalazku polega na tym, że proces chemicznej metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,1  $\mu\text{m}/\text{godzinę}$  w zakresie temperatur 30-90°C, w kąpeli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,5-6,5 jednostek pH zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-40  $\text{g}/\text{dm}^3$ , zaś do kąpeli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły sól nikielową z szybkością 0,02-0,06  $\text{mg Ni}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni, sól kobaltową z szybkością 0,01-0,03  $\text{mg Co}^{2+}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  metalizowanej powierzchni oraz jony adypinianowe, przy molowym stosunku ich stężeń do jonów nikielowych wynoszącym 2,0-3,5:1,0 oraz jony aminoocotanowe, przy molowym ich stosunku stężeń do jonów nikielowych wynoszącym 1,25-4,0:1,0.

Proces stabilizacji tych warstw prowadzi się w atmosferze beztlenowej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie 1-20 godzin, w zakresie temperatur 200-250°C, w zależności od warstwowości otrzymanej rezystancji początkowej.

Prowadzenie procesu według wynalazku pozwala na otrzymanie warstw wysokorezystywnych o grubości przekraczającej  $0,5 \mu\text{m}$ , co zwiększa odporność tych warstw na stałe i zmienne czynniki klimatyczne i poprawia ich stabilność. Z uwagi na kwaśny charakter kąpeli metalizacyjnej zawartość fosforu nie spada poniżej 10% co umożliwia zachowanie niskiego temperaturowego współczynnika rezystancji tych warstw, zaś proponowany stosunek jonów  $\text{Ni}^{2+}$  do  $\text{Co}^{2+}$  pozwala na masowy udział niklu w powłoce dochodzący do 70%, przez co powłoka zachowuje swą amorficzną strukturę, co jest ważne dla zachowania jej parametrów elektrycznych w procesie termicznej stabilizacji.

Proces ten należy prowadzić w beztlenowej atmosferze (azot lub argon) z uwagi na łatwą zdolność do utleniania kobaltu, co powoduje osiągnięcie zbyt niskich (rzędu  $-200 \text{ ppm K}^{-1}$  i poniżej) wartości TWR tych warstw.

Poniżej podano przykład stosowania wynalazku nie wyczerpujący jednak zakresu jego stosowania.

Przykład.  $0,5 \text{ dm}^3$  ceramiki rezystywnej o symbolu R-1 i gabarycie o symbolu 0414 metalizuje się w czasie 30 minut z szybkością  $1,2 \mu/\text{godzinę}$  z wydajnością rzędu 55% dozując jony  $\text{Ni}^{2+}$  z szybkością  $0,04 \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$  oraz  $\text{Co}^{2+}$  z szybkością  $0,015 \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$ , przy czym proces prowadzi się przy  $\text{pH} = 5,0$ , w temperaturze  $75^\circ\text{C}$  oraz przy stężeniu reduktora  $25 \text{ g/dm}^3$ , zaś otrzymane warstwy rezystywne po stabilizacji w czasie 2 godzin w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  charakteryzują się rezystancją 2-3 kiloohm/kwadrat i  $\text{TWR} = 20-40 \text{ ppmK}^{-1}$  w zależności od ilości dozowanych jonów adypinianowych i aminooctanowych. Niezależnie od wartości początkowej rezystancji otrzymane na tej drodze rezystory po ich nacięciu i zakończeniu charakteryzują się trwałością poniżej 1% zmian rezystancji w temperaturze  $155^\circ\text{C}$  i odpornością na wilgotne gorąco stałe poniżej 1% przez 21 dni w temperaturze  $42^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej 96%, co umożliwia wytworzenie na ich bazie rezystorów warstwowych precyzyjnych RWP.