RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **163925**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **288130**

(22) Data zgłoszenia: **05.12.1990**

(51) IntCl^5:
C23C 18/36
H01C 17/06

(54) **Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-W-P**

CZYTELNIA OGÓLNA

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
15.06.1992 BUP 12/92

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
31.05.1994 WUP 05/94

(73) **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) **Twórca wynalazku:**
Zbigniew Pruszowski, Rybnik, PL

(74) **Pełnomocnik:**
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-W-P polegający na trawieniu podłoża niemetalicznego, jego uczulaniu i aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na tak przygotowanym podłożu, oraz stabilizacji termicznej otrzymywanych warstw o rezystancji powierzchniowej 1-1000 ohm/kwadrat i TWR poniżej 25 ppmK^{-1}, **znamienny tym,** że proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,9 μm/godzinę w zakresie temperatur 60-95°C, w kąpieli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,0-6,0 jednostek pH, zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-50 g/dm^3 oraz wolframian amonowy lub sodowy o stężeniu 0,5-5,0 g/dm^3, zaś do kąpieli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły sól niklawą z szybkością 0,02-0,08 mg/Ni^{2+}/min · cm^2 powierzchni metalizowanej, jony adypinianowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 2,0-5,0:1,0, oraz jony aminooctanowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 1,0-5,0:1,0, zaś proces stabilizacji termicznej tych warstw prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w czasie 2-24 godzin w temperaturze 220-270°C, w zależności od wartości otrzymanej rezystancji powierzchniowej początkowej.

PL 163925 B1

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-W-P

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-W-P polegający na trawieniu podłoża niemetalicznego, jego uczulaniu i aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na tak przygotowanym podłożu, oraz stabilizacji termicznej otrzymywanych warstw o rezystancji powierzchniowej 1-1000 ohm/kwadrat i TWR poniżej 25 ppmK^{-1}, **znamienny tym,** że proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,9 μm/godzinę w zakresie temperatur 60-95°C, w kąpieli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,0-6,0 jednostek pH, zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-50 g/dm^3 oraz wolframian amonowy lub sodowy o stężeniu 0,5-5,0 g/dm^3, zaś do kąpieli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły sól niklawą z szybkością 0,02-0,08 mg/Ni^{2+}/min · cm^2 powierzchni metalizowanej, jony adypinianowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 2,0-5,0:1,0, oraz jony aminooctanowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 1,0-5,0:1,0, zaś proces stabilizacji termicznej tych warstw prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w czasie 2-24 godzin w temperaturze 220-270°C, w zależności od wartości otrzymanej rezystancji powierzchniowej początkowej.

* * *

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

Znane są sposoby wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P metodą chemicznej redukcji na zaktywowanym podłożu niemetalicznym. Sposób ten jak wynika z opisu patentowego USA nr 3 577 276 polega na trawieniu ceramiki w wodnych roztworach kwasu fluorowodorowego, uczulaniu i aktywacji w kwaśnych roztworach zawierających jony cynawe i palladawe oraz chemicznej metalizacji w kąpieli zawierającej podfosforyn sodowy jako reduktor, sól niklawą jako główny substrat oraz dodatki kompleksujące jony niklawe i buforujące kwasowość kąpieli metalizacyjnej. Zmienna temperatura procesu chemicznej metalizacji wynosząca 30- 95°C oraz stosowanie zarówno kwaśnych jak i zasadowych kąpieli metalizacyjnych pozwalają na wytworzenie warstwy rezystywnej w zakresie 0,5-500 000 ohm przy jej temperaturowym współczynniku rezystancji nie przekraczającym 50 ppK^{-1}. W świetle tego rozwiązania nie jest mozliwe wytworzenie rezystorów o rezystancji rzędu 1 ohma i TWR poniżej 25 ppmK^{-1} z uwagi na niemożność wbudowania w powłokę fosforu w ilości powyżej 16% mimo stosowania drastycznych warunków procesu chemicznej metalizacji.

Zwiększenie zawartości fosforu w powłoce Ni-P dokonuje się jak to wynika z opisu patentowego RFN 3 518 867 przez stosowanie substancji kompleksujących jony niklawe przy czym najskuteczniejszym działaniem charakteryzują się pochodne kwasu wersenowego i etylenodiaminy. Stosowanie tych związków obniża jednak wydajność procesu metalizacji chemicznej czyniąc go nietechnologicznym. Nie jest też mozliwe wytworzenie niskoomowych warstw rezystywnych o TWR nie przekraczającym 25 ppmK^{-1} przez zmianę sposobu aktywacji jak to wynika z polskiego opisu patentowego nr 123 490 czy CSRS nr 233 739. Jednym sposobem rozwiązania tego probelmu jest wprowadzenie do powłoki dodatkowego metalu Znane rozwiązania polegające na wytworzeniu powłok wieloskładnikowych Ni- Co- P pozwalają na rozszerzenie zakresu mozliwych do otrzymania rezystancji, lecz nie poprawiają TWR warstw niskorezystywnych. (Proc Elektrochem Soc 1988, 88-123).

Stosując jako dodatek ren obniża się zawartość fosforu w powłoce, co uniemożliwia takie zoptymalizowanie składu powłok które umozliwiłoby obniżenie TWR dla rezystancji poniżej

10 ohm/kwadrat. (Zasch. Met. 1986, 22, 748). Wysokim TWR charakteryzują się również powłoki wieloskładnikowe Co- B- Ni. (Metal Finishing 1989, 87, 25).

Znane są, w celach zwiększenia odporności na korozję, sposoby otrzymywania wieloskładnikowych powłok Ni- W- P. Sposób ten jak wynika z opisu patentowego EPO nr 0 289 838 polega na stosowaniu w kąpeli soli wolframianowych, przy czym na 1 mol niklu przypada 2,5-3,25 mola jonu wolframianowego. Kąpiel pracuje przy zakresie pH wynoszącym 4,5-9,5 w zakresie temperatur 75-95°C.

Korzystnie jest jak to wynika z opisu patentowego PCT WO 06 887 z 1988 r stabilizować te warstwy w czasie 1,0-2,5 godziny w zakresie temperatur 250-400°C. Stabilizację termiczną tych warstw można prowadzić w sposób ciągły lub pulsacyjny jak to wynika z opisu patentowego japońskiego nr 89 17 404, co dodatkowo poprawia odporność tych warstw na korozję. Sposoby te nie pozwalają jednak na osiągnięcie temperaturowego współczynnika rezystancji poniżej 25 $ppmK^{-1}$s dla rezystorów niskoomowych w szczególności o rezystancji rzędu 1 ohm/kwadrat co może być tłumaczone niewłaściwą strukturą tych warstw wyniakjącą z przyjętego sposobu ich wytwarzania. Najlepszy TWR wynoszący 30 $ppmK^{-1}$ w zakresie rezystancji 1-10 ohm/kwadrat posiadają rezystory Ni- Cr- P, zaś nieco gorszy wynoszący 30-70 $ppmK^{-1}$ powłoki Ni-Fe-P. (Metal Finishing 1989, 87, 25).

Sposób otrzymywania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-W-P o wartości początkowej rezystancji poniżej 1000 ohm/kwadrat i temperaturowym współczynniku rezystancji wynoszącym poniżej 25 $ppmK^{-1}$ według wynalazku polega na tym, że proces chemicznej metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością wynoszącą 0,7-2,9 μm/godzinę w zakresie temperatur 60-95°C, w kąpieli metalizacyjnej o kwasowości wynoszącej 3,0-6,0 jednostek pH zawierającej jako reduktor podfosforyn sodowy o stężeniu 10-50 g/dm^3 oraz wolframian amonowy lub sodowy o stężeniu 0,5-5,0 g/dm^3. Do kąpieli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły sól niklawą z szybkością 0,02-0,08 $mg/Ni^{2+}/min \cdot cm^2$ metalizowanej powierzchni, jony adypinianowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 2,0-5,0:1,0 oraz jony aminooctanowe przy molowym stosunku ich stężeń do jonów niklawych wynoszącym 1,0-5,0:1,0. Proces stabilizacji termicznej tych warstw prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym,w czasie 2-24 godzin, w temperaturze 220-270°C, w zależności od wartości otrzymanej rezystancji początkowej.

Prowadzenie procesu według wynalazku pozwala na otrzymanie warstw zawierających kilkanaście procent wolframu i fosforu w powłoce, co uniemożliwia niekorzystny proces ich utleniania i rekrystalizacji w trakcie procesu termicznej stabilizacji i pozwala na wytworzenie w całym zakresie rezystancji wynoszącym 1-1000 ohm/kwadrat powłok o temperaturowym współczynniku rezystancji nie przekraczającym 25 $ppmK^{-1}$ dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie na tej drodze rezystorów warstwowych precyzyjnych. Z uwagi na grubość powłok powyzej 0,5 μm charakteryzują się one stabilnością rzędu 0,5% zmian rezystancji w trakcie wygrzewania przez 1000 godzin w temperaturze 155°C, oraz odpornością na stałe i zmienne czynniki klimatyczne.

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

P r z y k ł a d 0,5 dm^3 ceramiki rezystywnej o symbolu R-1 i gabarycie o symbolu 0414 metalizuje się w czasie 60 minut z szybkością 1,5 μm/godz. z wydajnością 63% dozując do kąpieli metalizacyjnej zawierającej 30 g/dm^3 reduktora i 2 g/dm^3 wolframianu amonowego, a charakteryzującej się kwasowością wynoszącą 4 jednostki pH i temperaturą 90°C, roztwór roboczy z szybkością masową wynoszącą 0,07 mg $Ni^{2+}/cm^2 \cdot$ min. metalizowanej powierzchni, przy czym zawiera on dodatkowo adypinian sodowy o stężeniu molowym pięciokrotnie przewyższającym stężenie molowe jonów niklawych, oraz aminooctan sodowy o stężeniu molowym czterokrotnie przewyższającym stężenie molowe jonów niklawych. Otrzymane w wyniku chemicznej metalizacji warstwy Ni-W-P poddaje się stabilizacji przez 10 godzin w temperaturze 260°C, a następnie nacina z wartości początkowej 0,7 ohm do wartości 4,5 ohma i końcówkuje. Produkt finalny charakteryzuje się temperaturowym współczynnikiem rezystancji, 15 $ppmK^{-1}$ w zakresie temperatur 20-120°C, stabilnością wynoszącą 0,43% zmian rezystancji w trakcie wygrzewania warstw przez 1000 godzin w temperaturze 155°C i odpornością na wilgotne gorąco stałe 0,1% w trakcie próby klimatycznej prowadzonej w czasie 21 dni w temperaturze 42°C w atmosferze charakteryzującej się wilgotnością względną 96%. Parametry elektryczne i technoklimatyczne produktu finalnego umożliwiają wytworzenie na jego bazie rezystorów warstwowych precyzyjnych.

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 10 000 zł