

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

149 195

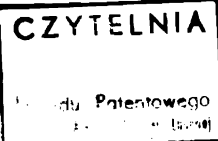
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 09 11 /P. 261386/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 06 09

Opis patentowy opublikowano: 90 04 30



Int. Cl.⁴ H01C 17/06
C23C 18/00
C03C 15/00

Twórcy wynalazku: Zbigniew Pruszkowski, Adam Rojek, Alojzy Heinze, Władysław Kucharczyk, Marian Gajewski, Zbigniew Miłek, Jacek Szuber

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W.Pstrowskiego, Gliwice; Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów "UNITRA-TELPOD", Kraków /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA REZYSTORÓW Z WARSTWĄ METALICZNĄ NI-P

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P o wartości początkowej rezystancji powyżej 100 omów metodą chemicznej metalizacji na uczulonym i zaktywowanym podłożu ceramicznym, oraz metodą stabilizacji tak otrzymanych warstw rezystywnych w celu zwiększenia ich odporności na działanie stałych i zmiennych czynników klimatycznych. Znane są i stosowane metody wytwarzania rezystorów metodą chemicznej metalizacji, przy czym rozwiązano też konstrukcje urządzeń służących do prowadzenia tego procesu /np. patenty U.S.A. 2658842, 2694017, 2819187, 2822188, 2847327/. Znane są też z polskiego opisu patentowego nr 109676 sposoby intensyfikacji procesu przez ciągłe dozowanie substratów do mieszaniny reakcyjnej i zastąpienie dwustopniowej aktywacji trójstopniową, pozwalającą na ujednorodnienie grubości nanoszonej warstwy rezystywnej, dzięki czemu maleje rozrzut wartości rezystancji metalizowanych detali od wartości średniej. Rozwiązanie to pozwala również prognozować rezystancję końcową przy czym parametrem wiodącym jest czas prowadzenia procesu. Sposób ten pozwala otrzymywać rezystory o rezystancji nie przekraczającej 10 omów z uwagi na nieliniowe zmiany przewodnictwa właściwego ze zmianą grubości warstwy powyżej tego zakresu rezystancji. Według tego sposobu otrzymuje się warstwy rezystywne które dla wartości początkowej rezystancji powyżej 10 omów nie są odporne na zmienne i stałe warunki klimatyczne z uwagi na zbyt małą ich grubość związaną z wysokim przewodnictwem właściwym warstwy.

Wady te eliminuje częściowo zmiana sposobu prowadzenia procesu podana w zgłoszeniu nr P-245895 opublikowanym w Biuletynie UP PRL nr 17 z 1985 r umożliwiającą obniżenie temperatury jego prowadzenia do 20 - 30°C co pozwala otrzymywać rezystory o wartości rezystancji do 10 omów bez pogorszenia ich parametrów technicznych. Dla wartości rezystancji powyżej 1000 omów stosowany w tym procesie sposób trawienia podłoża oraz parametry procesu metalizacji uniemożliwiają otrzymywanie w sposób powtarzalny rezystorów z uwagi na zbyt wysokie przewodnictwo właściwe warstw rezystywnych Ni-P otrzymywanych przy zastosowaniu tego sposobu. Inne rozwiązania znane z polskiego opisu patentowego nr 118039 z uwagi na zbyt wysokie tempo prowadzenia procesu metalizacji związane z temperaturą kąpieli przekraczającą 30°C również nie mogą być brane pod uwagę.

Tak więc podane powyżej rozwiązania zawodzą dla tego przedziału wartości rezystancji, a dodatkowym utrudnieniem wytwarzania rezystorów o tak wysokich wartościach rezystancji jest niemożność stosowania innych znanych metod ich wytwarzania takich jak nawęglanie w wyniku pirolizy węglowodorów czy próżniowe napylenie.

Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P według wynalazku polega na tym, że trawienie podłoża niemetalicznego prowadzi się przy użyciu mieszaniny 2,0 - 3,0% kwasu fluorowodorowego oraz czystego stężonego fluoroborowego w stosunku wagowym $\text{HF}/\text{HBF}_4 = 10 : 1 - 20 : 1$ przy dodatku cytrynianu lub octanu sodowego w ilości 10 - 40 % stechiometrycznej ilości koniecznej na zobojętnienie kwasu fluorowodorowego zaś proces metalizacji prowadzi się w sposób ciągły po nasyceniu powierzchni metalizowanej gazowym wodorem w roztworze podfosforynu sodowego o stężeniu 30 - 40 g/dm³, przy czym stosunek objętościowy roztworu podfosforynu do objętości metalizowanej partii materiału winien wynosić 0,8 : 1,0 - 1,6 : 1,0, a proces prowadzi się ze stałą szybkością i wydajnością dzięki ciągłemu dozowaniu mieszaniny dwuwartościowej soli niklu z adypinianem i wersenianem sodowym do roztworu metalizacyjnego.

Korzystnie jest prowadzić proces trawienia w czasie 30 - 90 minut w temperaturze 15 - 30°C przy identycznym stosunku objętościowym roztworu trawiącego do objętości partii trawionego materiału jak w procesie metalizacji, a proces metalizacji prowadzić w kulis-tym reaktorze obrotowym w temperaturze identycznej jak temperatura procesu trawienia z wydajnością powyżej 70% oraz z szybkością 2 - 25 mikrogramów $\text{Ni}^{2+}/\text{dm}^2 \text{ min}$ co uzyskuje się dozując sól niklu z szybkością 0,1 - 0,2 grama $\text{Ni}^{2+}/\text{min}/\text{dm}^3$ metalizowanego złoża przy molowym stosunku stężeń jonów niklowych do adypinianowych wynoszącym 0,3 : 1,0 - 0,5:1,0 oraz przy użyciu śladowych ilości jonów wersenianowych o stężeniu nie przekraczającym 10^{-3} molowego stężenia jonów niklawych.

Otrzymaną według wynalazku warstwę rezystywną Ni-P korzystnie jest również stabilizować w próżni pod ciśnieniem poniżej 1 N/m² w czasie 30 - 120 minut oraz w temperaturze 250 - 350°C, przy czym temperaturę i czas stabilizacji dobiera się w zależności od otrzymanej wartości rezystancji warstwy Ni-P. Prowadzenie procesu trawienia w sposób według wynalazku pozwala na lepsze rozwinięcie powierzchni metalizowanej przez co skraca się czas jej uczulania i aktywacji, oraz podnosi wydajność procesu metalizacji mimo stosowania kwaśnej kąpieli, jednocześnie otrzymując warstwę rezystywną Ni-P o niskiej rezystancji właściwej dzięki czemu otrzymane warstwy rezystywne charakteryzują się grubością dochodzącą do 1 mikrometra co zwiększa ich odporność na stałe i zmienne warunki klimatyczne. Stosowanie w kąpieli metalizacyjnych śladowych ilości wersenianów pozwala na kompleksowanie jonów palladowych mogących zakłócać przebieg procesu wywołując spontaniczny rozkład kąpieli metalizacyjnej.

Czas trwania procesu metalizacji wynosi 15 - 30 minut w zależności od końcowej wartości rezystancji która może być utrzymana przez stałą szybkość reakcji. Stabilizacja próżniowo-termiczna otrzymanych tą drogą warstw rezystywnych pozwala na korektę ich temperaturowego współczynnika rezystancji oraz zwiększa ich odporność na działanie stałych i zmiennych czynników klimatycznych w wyniku rekrystalizacji amorficznej warstwy Ni-P. Opisany powyżej sposób umożliwia wytwarzanie warstw rezystywnych na ceramice mulitowej, steatytowej i alundowej na dowolnych gabarytach metalizowanych wałków odznaczając się przy tym powtarzalnością przebiegu procesu i możliwością prognozowania końcowej wartości rezystancji. Poniżej podano przykłady stosowania wynalazku nie wyczerpujące jednak zakresu jego stosowania.

P r z y k ł a d I: 0,5 dm³ ceramiki o symbolu R-1 i gabarycie o symbolu 0414 /wałki o wymiarach 3, x 10,5 mm/ trawiono w 0,4 dm³ roztworu o składzie: 0,37 dm³ 2,5% HF + 0,03 dm³ HBF₄ cz. +10 gramów cytrynianu sodowego, przez 60 minut ciągle mieszając dzięki zastosowaniu wytrząsarki w temperaturze 20 - 22°C po czym płukano na przemian wodą ciepłą i zimną ciągłym strumieniem przez 30 minut a następnie w periodyczny sposób trzema porcjami wody destylowanej o objętości 1 dm³. Tak wytrawione wałki uczula się w 0,4 dm³ wodnego roztworu SnCl₂ o stężeniu 1,25 g/dm³ zakwaszonego do pH = 1 - 2 stężonym roztworem HCl. Po płukaniu między-operacyjnym wodą bieżącą i destylowaną przeprowadza się dwustopniową aktywację jonami Ag⁺ o stężeniu 0,525 g/dm³ oraz po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym drugi stopień aktywacji zakwaszonym do pH = 2-4 jonów Pd²⁺ o stężeniu wynoszącym 8,06 g/dm³. Operacja uczulania i aktywacji prowadzi się w temperaturze 20 - 22°C w czasach odpowiednio 10 minut dla procesu uczulania 1 minutę dla pierwszego etapu procesu aktywacji oraz 10 minut dla drugiego etapu procesu aktywacji. Po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym metalizowaną partię materiału przenosi się do kulistego reaktora obrotowego zawierającego 0,8 dm³ roztworu podfosforynu sodowego i doprowadza do nasycenia powierzchni ceramicznej gazowym wodorem w wyniku rozkładu reduktora na katalicznie aktywnym palladzie zaadsorbowanym na powierzchni ceramicznej. Po 5 minutach rozpoczyna się dozowanie z szybkością 10 ml/min roztworu metalizującego o składzie: stężenie jonów niklowych 8,3 g/dm³, stężenia adypinianu sodowego 83 g/dm³ stężenia wersenianu sodowego 0,01 g/dm³. Czas trwania procesu jest równy czasowi dozowania substratów i wynosi 24 minuty. Po upływie tego czasu proces przerywa się i usuwa resztki kąpieli metalizującej z powierzchni wałków przez ich płukanie w sposób ciągły strumieniem wody bieżącej w czasie 15 minut, następnie zaś periodycznie wodą destylowaną przy użyciu trzech porcji wody o objętości 1 dm³. Końcowe płukanie przeprowadza się przy użyciu acetonu w ilości 0,5 dm³ po czym wałki suszy się w temperaturze 120°C w czasie 60 minut. Tak otrzymaną warstwę rezystywną poddaje się procesowi stabilizacji pod ciśnieniem 1 N/m² w czasie 60 minut oraz w temperaturze wynoszącej 250°C. W wyniku tego procesu otrzymano z wydajnością 85% warstwę rezystywną Ni-P charakteryzującą się rezystancją 1,1 kiloom/kwadrat, temperaturowym współczynnikiem rezystancji wynoszącym 106 p.p.m./deg. przy standardowej odchyłce tych wielkości od wartości średniej wynoszącej 8,3%.

P r z y k ł a d II: Wytwarzając warstwę rezystywną w sposób analogiczny jak podano w przykładzie I zmieniając jedynie czas prowadzenia procesu na 18 minut oraz temperaturę próżniowej stabilizacji na 270°C otrzymano warstwę rezystywną Ni-P charakteryzującą się rezystancją 85,5 kiloom/kwadrat temperaturowym współczynnikiem rezystancji w przedziale temperatur 20 - 120°C wynoszącym - 15 p.p.m./deg przy standardowej odchyłce tych wielkości od wartości średniej wynoszącej 18,2%.

P r z y k ł a d III: Wytwarzając warstwę rezystywną jak w przykładzie I zmieniając tylko czas trawienia partii na 90 minut otrzymano warstwę rezystywną Ni-P z wyższą wydajnością wynoszącą 92% co jest efektem nieoczekiwanym, oraz charakteryzującą się rezystancją 4,7 kilooma/kwadrat co wynika ze wzrostu ilości fosforu w powłoce przy wyższym stopniu rozwinięcia powierzchni metalizowanej. Temperaturowy współczynnik rezystancji warstwy wynosi 16 p.p.m./deg przy standardowej odchyłce 10,5%. Obniżenie temperaturowego współczynnika rezystancji jest również związane ze zmianą ilości fosforu w powłoce, lecz wzrost jego ilości w funkcji wzrostu rozwinięcia powierzchni obserwuje się tylko dla kąpieli kwaśnych przy czym optymalne pH tego procesu winno wynosić 5,5 - 6,0.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P polegający na trawieniu podłoża niemetalicznego, jego uczulaniu i aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na uczulonym i zaktywowanym podłożu ceramicznym o początkowej wartości rezystancji warstwy przekraczającej 1000 omów, z n a m i e n n y t y m , że trawienie podłoża niemetalicznego prowadzi się przy użyciu mieszaniny 2,0 - 3,0% kwasu fluorowodorowego oraz czystego kwasu fluoroborowego przy stosunku HF/HBF₄ = 10:1 - 20:1 z dodatkiem cytrynianu lub octanu sodowego w ilości 10 - 40% stechiometrycznej ilości koniecznej na zobojętnienie kwasu fluorowodorowego, a proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością i wydajnością w sposób ciągły po nasyceniu powierzchni metalizowanej gazowym wodorem w roztworze podfosforynu sodowego o stężeniu 30 - 40 g/dm³, przy czym stosunek objętościowy roztworu podfosforynu do objętości metalizowanej partii wynosi 0,8:1,0 - 1,6:1,0 a do roztworu metalizacyjnego dozuje się w sposób ciągły mieszaninę dwuwartościowej soli niklu z dodatkiem adypinianu i wersenianu sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że proces trawienia prowadzi się w czasie 30 - 90 minut w temperaturze 15 - 30°C, przy stosunku objętościowym roztworu trawiącego do trawionej partii materiału wynoszącym 0,8 - 1,6/1,0.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że proces metalizacji prowadzi się w kulistym reaktorze obrotowym w temperaturze 15 - 30°C z szybkością reakcji wynoszącą 5 - 25 mikrogramów Ni²⁺/cm²/min z wydajnością 70 - 95% przy czym szybkość dozowania dwuwartościowej soli niklu wynosi 0,1 - 0,2 grama Ni²⁺/min/dm³ metalizowanego złoża, przy molowym stosunku stężeń jonów niklawych do adypiniowych wynoszącym 0,3 - 0,5/1,0, oraz przy użyciu śladowych ilości jonów wersenianowych o stężeniu nie przekraczającym 10⁻³ molowego stężenia jonów niklawych.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że otrzymaną warstwę rezystywną stabilizuje się w próżni pod ciśnieniem poniżej 1 N/m² w czasie 30 - 120 minut przy czym temperaturę i czas stabilizacji dobiera się w zależności od otrzymanej wartości rezystancji warstwy Ni-P.