



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

Patent dodatkowy  
do patentu nr -----

Zgłoszono: 88 03 04 (P. 271043)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 89 09 18

Opis patentowy opublikowano: 1992 02 28

Int. Cl.<sup>5</sup> H01C 17/18  
//C23C 18/36

CZYTELNIA  
OGÓLNA

**Twórcy wynalazku:** Zygmunt Specjał, Zbigniew Prusowski, Jacek Majewski,  
Andrzej Koszorek, Adam Rojek, Lesław Kucharczyk,  
Marian Gajewski

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska);  
Krakowskie Zakłady Elektroniczne „UNITRA-TELPOD”,  
Kraków (Polska)

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

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rezystorów półprecyzyjnych wartości początkowej rezystancji 0,3 – 100000 ohmów charakteryzujących się temperaturowym współczynnikiem rezystancji mierzonym w przedziałach temperatur -55 do 20 i +20 do +120°C rzędu -20 do +50 ppm/deg oraz zmianami rezystancji w próbie na trwałość w czasie 1000 godzin w temperaturze 155°C nie przekraczającymi 1,0% metodą chemicznej metalizacji na uczulonym i zaktywowanym podłożu ceramicznym, przy czym aktywację można prowadzić metodą próżniowego naporowania warstwy katalitycznej.

Znane są i stosowane metody wytwarzania rezystorów spełniających wysokie wymagania w zakresie temperaturowego współczynnika rezystancji warstwy etalicznej, jej trwałości elektrycznej i odporności na stałe i zmienne czynniki klimatyczne. Jak wynika z opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 577 276 ceramikę, na której nakłada się warstwę rezystywną poddaje się operacjom trawienia w wodnych roztworach kwasów fluorowodorowego, a następnie uczulaniu i aktywacji w kwaśnych roztworach chlorku cynawego i palladowego zawierających do 10 g/dm<sup>3</sup> chlorku cynawego i do 1 g/dm<sup>3</sup> chlorku palladowego, przy czym operacje uczulania i aktywacji są przedzielone płukaniem międzyoperacyjnym. Proces metalizacji ceramiki prowadzi się w kąpeli zawierającej podfosforyn sodowy jako reduktor, siarczan lub chlorek niklowy jako sól podstawową i sole kwasów dikarboksylowych w szczególności kwasu bursztynowego jako bufor i akcelerator procesu chemicznego niklowania. W zależności od żądanej końcowej wartości rezystancji powłoki Ni-P proces prowadzi się w różnych temperaturach i przy różnym odczynie kąpeli metalizacyjnej, co pozwala na otrzymywanie rezystorów o temperaturowym współczynniku rezystancji poniżej 50 ppm/deg. Sposób ten zawiera jednak niedogodność polegającą na tym, że stosowana kąpiel do chemicznej metalizacji nie zawiera mediów kompleksujących nikiel, co wywołuje zmiany w zawartości fosforu w powłoce w zależności od odczynu kąpeli.

Z uwagi na zmienną szybkość metalizacji zależną również od odczynu kąpeli w celu otrzymania rezystorów niskoomowych proces prowadzi się przy odczynie  $\text{pH} = 3,9 - 4,0$ , co zmusza do stosowania temperatur pracy kąpeli rzędu  $90^\circ\text{C}$ , przez co proces jest technologicznie uciążliwy, zaś w celu wytworzenia warstwy rezystywnej o wysokiej rezystancji w procesie tym stosuje się krótki czas metalizacji, nie przekraczający 60 sekund przez co zmniejsza się precyzję osiągania założonej końcowej wartości rezystancji. Znany z polskiego opisu patentowego nr 109 676 sposób intensyfikacji procesu polegający na zastąpieniu aktywacji jednostopniowej dwustopniową i ciągłym dozowaniu substratów do kąpeli metalizacyjnej pozwala na pracę kąpeli przy stałym stężeniu jonów niklawych, co umożliwia obniżenie temperatury metalizacji do około  $60^\circ\text{C}$  dzięki czemu uzyskuje się większą precyzję w otrzymywaniu końcowej wartości rezystancji, lecz dla tej kąpeli temperaturowy współczynnik rezystancji warstwy Ni-P również silnie zależy od odczynu kąpeli metalizacyjnej, co powoduje obniżenie jakości otrzymywanych rezystorów przy wystąpieniu zakłóceń w sposobie dozowania substratów. Dla proponowanej w tym rozwiązaniu kąpeli temperaturowy współczynnik rezystancji warstwy Ni-P nie obniża się do poziomu 20 – 50 ppm/deg wymaganego przy wytwarzaniu rezystorów półprecyzyjnych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 123 490 sposób aktywacji powierzchni ceramicznej polegający na zastąpieniu aktywacji ceramiki wodnymi roztworami soli palladowych przez proces napyłania próżniowego, bądź rozpyłania jonowego warstwy mającej działanie katalityczne jak Pd, bądź autokatalityczne jak Ni skraca ilość operacji technologicznych, lecz stosowanie w celu wytworzenia na tak zaktywowanym podłożu warstwy metalicznej Ni-P o temperaturowym współczynniku rezystancji poniżej 50 ppm/deg również nie jest możliwe w świetle aktualnego stanu techniki z uwagi na trudniejszą inicjację procesu na tak zaktywowanym podłożu, co wymaga stosowanie kąpeli o wyższej szybkości metalizacji te zaś są kąpielami o wyższej alkaliczności, przez co temperaturowy współczynnik rezystancji podwyższa się wskutek mniejszego udziału masowego fosforu w powłoce dla kąpeli alkalicznych.

Znane są sposoby zwiększania udziału masowego fosforu w powłoce rezystywnej Ni-P przez stosowanie substancji kompleksujących jony niklawe w szczególności etylenodiaminy i jej pochodnych, jak to wynika z opisu patentowego RFN nr 3 518 867. Stosując pochodne etylenodiaminy takie jak trójsodową sól N,N'N' trójoctanu N-(2-hydroksyetyl) etylenodiaminy można zwiększyć przy stałej kwasowości roztworu wynoszącej 5,0 zawartość fosforu z 10 do przeszło 20% w powłoce Ni-P, co pozwala obniżyć temperaturowy współczynnik rezystancji do poziomu poniżej 50 ppm/deg. Etylenodiamina i jej pochodne bardzo silnie jednak obniżają wydajność reakcji, oraz szybkość metalizacji co powoduje konieczność podwyższenia temperatury kąpeli metalizacyjnej do  $70 - 90^\circ\text{C}$ , a ponadto tylko częściowo eliminują zależność temperaturowego współczynnika rezystancji, od odczynu kąpeli metalizacyjnej.

Tak więc w świetle aktualnego stanu techniki niemożliwym jest opracowanie takiego stanu kąpeli metalizacyjnej, dla którego proces przebiegałby bez zakłóceń w temperaturze nie przekraczającej  $70^\circ\text{C}$ , przy czym otrzymywane rezystory charakteryzowały się temperaturowym współczynnikiem rezystancji poniżej 50 ppm/deg stałym i nie zależnym od odczynu kąpeli metalizacyjnej w granicach odczynu wynoszącego 4 – 7. Dodatkowo stosowanie sposobów aktywacji i uczulania w podanych powyżej opisach patentowych nie gwarantuje otrzymania partii rezystorów o małym rozrzucie wskutek zróżnicowanej zdolności sorpcyjnej jonów uczulających i aktywujących na różnych typach ceramiek rezystywnych, gdyż kąpiele do uczulania i aktywacji nie są modyfikowane odpowiednimi środkami zwiększającymi zdolności sorpcyjne aktywujących jonów, zaś aktywacja metodą próżniowego naparowania wymaga wskutek wolniejszego tempa metalizacji kąpeli w odczynie obojętnym, co w jeszcze wyższym stopniu uniemożliwia otrzymywanie warstw metalicznych o niskim jej temperaturowym współczynnikiem.

Sposób wytwarzania rezystorów półprecyzyjnych o początkowej wartości rezystancji 0,3 – 100 000 ohmów z warstwą metaliczną Ni-P według wynalazku polega na tym, że proces uczulania prowadzi się w roztworze wodnym zawierającym 0,5 – 2,0 g  $\text{Sn}^{2+}/\text{dm}^3$  przy odczynie  $\text{pH} = 1 - 2$  w czasie 1 – 15 minut w temperaturze  $15 - 30^\circ\text{C}$  z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych na bazie czwartorzędowych soli amonowych w wzorze 1 i stężeniu 0,01 – 1,0 g/ $\text{dm}^3$ , przy czym R jest rodnikiem alkilowym zawierającym 4 – 12 węgli w łańcuchu, oraz środków antypieniących na bazie alkilofenylopoliglikoeterów o wzorze 2, gdzie  $x + y = 8 - 14$ , zaś  $x = 4 - 8$  w ilości 0,01 – 0,3 g/ $\text{dm}^3$ , zaś

proces aktywacji prowadzi się przy słabo kwaśnym odczynie pH kąpeli wynoszącym 4 – 6 w czasie 5 – 15 minut w temperaturze 15 – 30°C, w kąpeli zawierającej 0,01 – 0,05 g Pd<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> oraz dodatku środków powierzchniowo czynnych i antypieniących w ilości odpowiednio 0,01 – 0,1 oraz 0,01 – 0,5 g/dm<sup>3</sup>, przy czym dodatki te mają identyczną budowę jak stosowane w procesie uczulania, zaś proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością i wydajnością w sposób ciągły w jednym lub dwu etapach, w roztworze zawierającym 10 – 50 g/dm<sup>3</sup> podfosforynu sodowego jako reduktora w temperaturze 30 – 70°C w czasie 10 – 30 minut przy pH wynoszącym 4,0 – 7,0, zaś do kąpeli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły dwuwartościową sól niklu w ilości 0,1 – 0,5 g/dm<sup>3</sup> metalizowanego złoza z dodatkami etylenodiaminy w ilości 0,1 – 0,5 mola/mol Ni<sup>2+</sup>, aminoalkoholi o wzorze 3, gdzie x + y = 3, zaś x = 0 – 2, a R jest rodnikiem alkilowym o 2 – 4 atomach węgla w łańcuchu w ilości 0,1 – 0,7 mola/mol Ni<sup>2+</sup>, cytrynianu sodowego w ilości 0,2 – 0,6 mola/mol Ni<sup>2+</sup> oraz kwasów dikarboksylowych o 2 – 4 atomach węgla w łańcuchu w ilości 0,01 – 0,30 mola/mol Ni<sup>2+</sup>. Korzystne jest aby procent wytwarzania warstwy metalicznej Ni-P prowadzić można również na podłożu zaktywowanym przez naparowanie próżniowe bądź rozpylanie katodowe na powierzchnię ceramiczną autokatalitycznej warstwy Ni o rezystancji powyżej 10<sup>6</sup> ohma i strukturze ciągłej bądź wyspowej, zaś otrzymaną warstwę rezystywną Ni-P stabilizować w powietrzu lub atmosferze gazów obojętnych w czasie 0,5 – 16 godzin w temperaturze 200 – 300°C.

Opisany powyżej sposób wytwarzania rezystorów z warstwą metaliczną Ni-P pozwala na prowadzenie procesu z dużą wydajnością rzędu 50 – 70% i szybkością 0,1 – 2,0 mikrometra/godzinę, dzięki stosowaniu dwu niezależnych przyspieszaczy tego procesu na bazie aminoalkoholi i soli kwasów dikarboksylowych będących ponadto buforami odczynu kąpeli metalizacyjnej. Stosowanie aminoalkoholi modyfikuje ponadto zdolności kompleksotwórcze poliamin alifatycznych typu etylenodiaminy pozwalając dobrać skład kąpeli metalizacyjnej stałą zawartość fosforu w powłoce w przedziale odczynu kąpeli wynoszącym 4 – 7, co pozwala na otrzymanie rezystorów o stałym temperaturowym współczynniku rezystancji niezależnie od stosowanego roztworu metalizacyjnego, co nie było dotychczas możliwe. Dla tak przeprowadzonego procesu możliwym jest otrzymywanie niskoomowych warstw rezystywnych niezależnie od sposobu aktywacji podłoża w temperaturze poniżej 70°C, bez pogorszenia parametrów elektrycznych warstwy Ni-P. Stosowane w procesie aktywacji środki powierzchniowo czynne modyfikują zdolności sorpcyjne jonów uczulających i aktywujących i sprawiają, że aktywacja biegnie w sposób powtarzalny w niższym niż w stosowanym dotychczas przedziale stężeń jonów aktywujących, w krótszym czasie, oraz niezależnie od sposobu trawienia podłoża, co pozwala na zmniejszenie rozrzutu wartości końcowej rezystancji warstwy metalicznej Ni-P. Zmiany rezystancji warstwy w procesie badania jej trwałości zależą silnie od parametrów stabilizacji warstwy, w szczególności stosując długie czasy procesu stabilizacji i temperatury rzędu 250°C można obniżyć te zmiany do poziomu poniżej 1%, co jest wymagane dla kategorii rezystorów półprecyzyjnych.

Proces wytwarzania rezystorów można prowadzić według wynalazku w dwu etapach korygując temperaturowy współczynnik rezystancji warstwy przez zmianę stosunku stężenia jonów etylenodiaminy do jonów niklawych, oraz modyfikując temperaturę pracy kąpeli i stężenie reduktora aktywnego. Zalety wynalazku ilustrują zamieszczone poniżej przykłady nie wyczerpujące jednak zakresu stosowania wynalazku.

Przykład I. 0,5 dm<sup>3</sup> ceramiki zawierającej do 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trawiono 0,4 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 0,3% kwasu fluorowodorowego z dodatkiem octanu sodowego o stężeniu 2 g/dm<sup>3</sup> przez 30 minut w temperaturze 25°C, po czym trawione wałki o wymiarach 3 – 10 mm poddano płukaniu międzyoperacyjnemu wodą bieżącą i zdemineralizowaną. Proces uczulania prowadzono w roztworze zawierającym 1,0 g/dm<sup>3</sup> dwuwodnego chlorku cynawego z dodatkiem 1 ml/dm<sup>3</sup> 36% kwasu solnego w czasie 10 minut w temperaturze 20°C, stosując jako środek powierzchniowo czynny dodatek 0,3 g/dm<sup>3</sup> czwartorzędowej soli amonowej, a jako dodatek antypieniący modyfikowany tlenkiem propylenu polioksyetylenowany nonylofenol w ilości 0,1 g/dm<sup>3</sup>. Po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym proces aktywacji prowadzi się w roztworze o pH = 5 w czasie 10 minut w temperaturze 20°C, przy czym roztwór zawiera 0,1 g PdCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego w ilości 0,1 g/dm<sup>3</sup> oraz antypieniącego w ilości 0,05 g/dm<sup>3</sup>. Po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym prowadzi się proces metalizacji w temperaturze 50°C w czasie 60 minut przy

odczyńnię kąpieli wynoszącej 5,0 i stężeniu reduktora 40 g/dm<sup>3</sup> dozując strumień substratów z szybkością 0,2 g Ni<sup>2+</sup>/min dm<sup>3</sup> metalizowanego złoża.

Strumień substratów zawiera na 1,0 mola Ni<sup>2+</sup>, 0,5 mola etylenodiaminy, 0,4 mola trietanolaminy, 0,4 mola cytrynianu sodowego, 0,1 mola kwasu malonowego, przy czym czas dozowania substratów wynosi 60 minut. W wyniku prowadzonej metalizacji uzyskuje się warstwę rezystywną, która po stabilizacji prowadzonej w atmosferze azotu w temperaturze 240°C w czasie 6 godzin daje rezystancję 1,5 ohma/kwadrat, temperaturowy współczynnik rezystancji w przedziale 20 – 120°C 40 ppm/deg, oraz zmiany rezystancji w próbie na trwałość 0,7 – 0,9% po 1000 godzin w temperaturze 155°C.

Przykład II. 0,5 dm<sup>3</sup> ceramiki identycznej jak w przykładzie I aktywowano przez napylenie metodą próżniowego naporowania autokatalitycznej warstwy Ni o rezystancji powyżej 10<sup>6</sup> ohma/kwadrat i metalizowano w sposób identyczny jak w przykładzie I zwiększając jedynie dwukrotnie stężenie trietanolaminy w roztworze dozującym. Po stabilizacji warstwy rezystywnej w temperaturze 250°C przez czas 8 godzin otrzymano rezystory charakteryzujące się rezystancją 2,3 ohma/kwadrat, temperaturowym współczynnikiem rezystancji mierzonym w przedziale temperatur 20 – 120°C 45 ppm/deg oraz zmianami rezystancji w próbie na trwałość elektryczną prowadzoną przez 1000 godzin w temperaturze 155°C poniżej 1%.

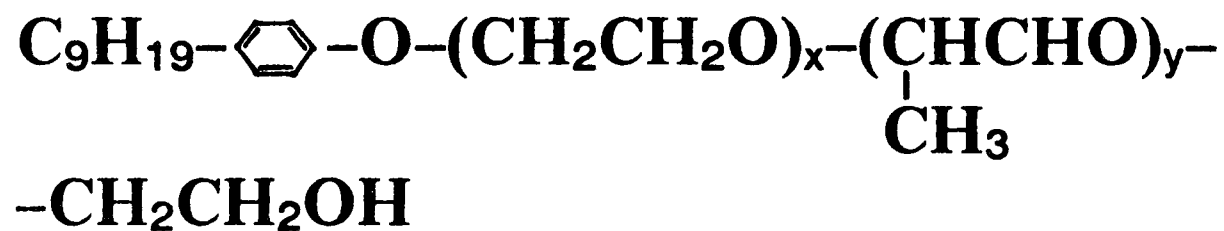
### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rezystorów półprecyzyjnych z warstwą metaliczną Ni-P polegający na trawieniu podłoża ceramicznego, jego uczulaniu, aktywacji, a następnie chemicznej metalizacji na uczulonym i zaktywowanym podłożu ceramicznym, o początkowej wartości rezystancji warstwy wynoszącej 0,3 – 100000 ohmów, **znamienny tym**, że proces uczulania prowadzi się w roztworze zawierającym 0,5 – 2,0 g Sn<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych na bazie czwartorzędowych soli amonowych o wzorze 1 o stężeniu 0,01 – 1,0 g/dm<sup>3</sup>, przy czym R jest rodnikiem alkilowym zawierającym 4 – 12 węgli w łańcuchu oraz środków antypieniących na bazie alkilofenylopoliglikoeterów o wzorze 2, gdzie  $x + y = 8 - 14$ , zaś  $x = 4 - 8$ , w ilości 0,01 – 0,3 g/dm<sup>3</sup>, przy odczynie wynoszącym 1 – 2 w czasie 1 – 15 minut w temperaturze 15 – 30°C, zaś proces aktywacji prowadzi się przy słabo kwaśnym odczynie pH kąpieli wynoszącym 4 – 6 w czasie 5 – 15 minut w temperaturze 15 – 30°C w kąpieli zawierającej 0,01 – 0,05 g/dm<sup>3</sup> Pd<sup>2+</sup> oraz dodatku środków powierzchniowo czynnych i antypieniących w ilości odpowiednio 0,01 – 0,1 oraz 0,01 – 0,05 g/dm<sup>3</sup>, przy czym środki te mają identyczną budowę jak stosowane w procesie uczulenia, zaś proces metalizacji prowadzi się ze stałą szybkością i wydajnością w sposób ciągły w jednym lub dwu etapach w roztworze zawierającym 10 – 30 g/dm<sup>3</sup> podfosforynu sodowego jako reduktora w temperaturze 30 – 70°C w czasie 10 – 30 minut przy pH = 4,0 ÷ 7,0, przy czym do kąpieli metalizacyjnej dozuje się w sposób ciągły dwuwartościową sól niklu w ilości 0,1 – 0,9 g/min x dm<sup>3</sup> metalizowanego złoża z dodatkiem etylenodiaminy w ilości 0,1 – 0,5 mola/1,0 mola Ni<sup>2+</sup>, oraz aminoalkoholi o wzorze 3, gdzie  $x + y = 3$ , zaś  $X = 0 - 2$ , a R jest rodnikiem alkilowym o 2 – 4 atomach węgli w łańcuchu 0,1 – 0,7 mola/mol Ni<sup>2+</sup>, cytrynianu sodowego w ilości 0,2 – 0,6 mola/mol Ni<sup>2+</sup> oraz kwasów dikarboksyłowych zawierających 2 – 4 atomy węgla w łańcuchu w ilości 0,01 – 0,30 mola/mol Ni<sup>2+</sup>.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę metaliczną nanosi się na powierzchnię ceramiczną aktywowaną przez naporowywanie próżniowe bądź rozpylanie katodowe autokatalitycznej warstwy Ni o rezystancji powyżej 1000000 ohmów i strukturze ciągłej bądź wyspowej, a otrzymaną w wyniku metalizacji warstwę rezystywną stabilizuje się w atmosferze gazów obojętnych bądź w powietrzu w czasie 0,5 – 16 godzin w temperaturze 200 – 300°C.



wzór 1



wzór 2



wzór 3

154 999

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