

2.

Egz. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66377

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.I.1970 (P 138 165)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14.X.1972

Kl. 21a⁴,10

MKP H03h 9/18



Twórca wynalazku: Tadeusz Kosecki

Właściciel patentu: Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa (Polska)

Sposób podwyższenia częstotliwości piezoelektrycznego rezonatora
kwarcowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób podwyższenia częstotliwości piezoelektrycznego rezonatora kwarcowego.

Obecnie w procesie wytwarzania piezoelektrycznych rezonatorów kwarcowych odpowiednią wartość rezonansu szeregowego, wyrażoną w hercach osiąga się przez dobranie grubości elektrodowej warstwy metalicznej. W produkcji masowej, elektrodowe warstwy metaliczne wytwarza się np. metodą naparowania srebrem w próżni lub naniesienia srebra w inny sposób, przy czym zakłada się, że otrzymane częstotliwości rezonansu szeregowego piezoelektrycznych rezonatorów kwarcowych powinny być w pewnym odstępnie powyżej końcowej częstotliwości nominalnej, którą to częstotliwość osiąga się później, po montażu w następnych procesach technologicznych, np. przez kalibrowanie galwaniczne lub kalibracyjne naparowanie w próżni.

Zdarza się często, że przy produkcji z różnych przyczyn otrzymuje się płytki piezoelektrycznych rezonatorów kwarcowych o częstotliwości niższej od nominalnej, co zwykle zmusza do wybrakowania lub do ewentualnego przeprowadzenia powtórnej obróbki, która polega na całkowitym usunięciu elektrod w sposób chemiczny i na powtórny ich nanoszeniu np. próżniowo na płytkę rezonatora.

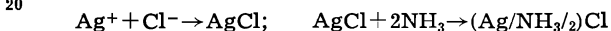
Wadą takiej powtórnej obróbki, oprócz oczywistej pracochłonności jest fakt, że w efekcie nie

2

zawsze otrzymuje się dobry półfabrykat, ponieważ cienkie płytki kwarcowe ulegają łatwo uszkodzeniom mechanicznym i chemicznym w warunkach tej powtórnej obróbki, a zdarza się, że wyraźnie nie uszkodzone płytki mogą wykazywać już zbyt dużą oporność dynamiczną po tej powtórnej obróbce, na skutek powstałych naprężeń i innych deformacji w płytce rezonatora.

Celem wynalazku jest umożliwienie podwyższania częstotliwości rezonatora kwarcowego bez usuwania elektrody srebrowej i bez pogarszania parametrów rezonatora.

Cel ten według niniejszego wynalazku został osiągnięty przez prostą obróbkę chemiczną powierzchni elektrody srebrowej. Została tu wykorzystana reakcja tworzenia się chlorku srebrowego na powierzchni elektrody srebrowej i następnie rozpuszczenia tego chlorku srebrowego w roztworze amoniakalnym według znanej reakcji:



Istota wynalazku polega na zastosowaniu roztworu zawierającego jony Cl^- do wytworzenia warstwy AgCl na powierzchni elektrody srebrowej rezonatora i rozpuszczeniu otrzymanej warstwy AgCl w roztworach zawierających jony $(\text{NH}_4)^+$, przy czym reakcja tworzenia się AgCl i jego rozpuszczania przebiega jedynie na powierzchni srebrowej elektrody bez naruszenia pozostałej części warstwy srebrowej, a w wyniku

otrzymuje się efekt podwyższenia częstotliwości rezonansowej rezonatora bez pogorszenia jego parametrów.

Ze względu na bardzo niski iloczyn rozpuszczalności charakteryzujący AgCl , związek ten tworzy się bardzo szybko w warunkach reakcji w buforowanym, słabo kwaśnym środowisku, przy czym jony Cl^- pochodzą z roztworu, zaś jony Ag^+ przechodzą do roztworu w małej ilości z powierzchni fazy stałej metalicznego srebra, przy czym ta ilość roztwarzanego srebra powstaje w wyniku działania kwasowego składnika buforu. Ze względu na słabo kwaśne środowisko reakcja roztwarzania jest ilościowo znikoma, jednakże wystarczająca dla powstania jonów Ag^+ przy powierzchni fazy stałej metalicznego srebra, które natychmiast mogą reagować z jonami Cl^- znajdującymi się w roztworze, do którego zanurza się rezonator z elektrodą srebrową. W takich warunkach warstwa AgCl powstaje tylko na metalicznej powierzchni srebrowej i powoduje jej pasywację, dzięki czemu dalsza reakcja zostaje zahamowana, pozostała warstwa metalicznego srebra nie wchodzi już w reakcję z jonami Cl^- , a powstała warstwa AgCl jest bardzo cienka. Grubość tej warstwy usuwanej potem przez rozpuszczenie w amoniakalnym roztworze, decyduje o podwyższeniu częstotliwości rezonatora kwarcowego. Czynnikiem decydującym jest tu pH środowiska reakcji, które reguluje się za pomocą buforu chemicznego zawartego w roztworze z jonem Cl^- .

Sposób według wynalazku podany jest w przykładach:

Przykład I. Roztwór I chlorkowo-buforowy:

42 ml 0,2 m roztworu CH_3COOH

158 ml 0,2 m roztworu CH_3COONa

2 g NaCl

Roztwór II — woda amoniakalna, czysta.

Przykład II. Roztwór I chlorkowo-buforowy:

195 ml roztworu zawierającego 9,08 g/l KH_2PO_4

5 ml roztworu zawierającego 11,87 g/l Na_2HPO_4

2 g NaCl

Roztwór II — woda amoniakalna, czysta.

W obu przykładach kalibrowany rezonator zanurza się w roztworze I w temperaturze pokojowej np. na okres 1 minuty, następnie płucze się go wodą bieżącą i zanurza w roztworze II w temperaturze pokojowej do zupełnego rozpuszczenia osadu AgCl z powierzchni elektrod.

W wyniku otrzymuje się bardzo równomierne i symetryczne obu stronnie zmniejszenie grubości warstwy elektrody i przez to, wymagane podwyższenie częstotliwości rezonansu szeregowego piezoelektrycznego rezonatora kwarcowego. Efekt podwyższenia częstotliwości rezonatora kwarcowego np. cięcia AT o stałej $N_{\text{SiO}_2} = 1666 \text{ kHz} \cdot \text{mm}$ w wyniku wytworzenia się warstwy AgCl , powstałej pod wpływem działania roztworu według przykładu II, której grubość wynosi $25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, wyraża się wielkością 10 Hz przy stałej dla cięcia AT $N_{\text{AgCl}} = 3200 \text{ kHz} \cdot \text{mm}$. Podwyższenie to można regulować np. przez odpowiedni dobór roztworów buforowych i ich stężeń, jak również czasu i temperatury ich działania w zależności od typu rezonatora kwarcowego, przy czym nie występuje pogorszenie oporności dynamicznej, dzięki wspomnianej równomierności i symetrii ubytku warstwy srebrowej. Oporność dynamiczna decyduje o jakości piezoelektrycznego rezonatora kwarcowego. Typowe rozpuszczalniki dla srebra, jak HNO_3 lub roztwory zawierające $(\text{CN})^-$, powodują bardzo nierównomierne rozpuszczenie się srebra i w efekcie nieodpuszczalne pogorszenie oporności dynamicznej piezoelektrycznego rezonatora kwarcowego.

Zastrzeżenie patentowe

Spesób podwyższenia częstotliwości piezoelektrycznego rezonatora kwarcowego z elektrodami srebrowymi, **znamienny tym**, że na elektrody srebrowe działa się roztworem buforowym zawierającym jony chlorkowe w celu wytworzenia warstw chlorku srebra na ich powierzchni, a następnie otrzymaną warstwę chlorku srebra rozpuszcza się w roztworach zawierających jony amonowe.