



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 287 140 A5

5(51) H 05 K 1/03
H 05 K 3/02
H 01 C 7/00
C 25 D 5/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD H 05 K / 326 035 8
(31) 160794
160795
307493

(22) 24.02.89
(32) 26.02.88
26.02.88
09.02.89

(44) 14.02.91
(33) US

(71) siehe (73)
(72) Clouser, Sidney J.; Lee, Chinho; Prokop, Mary K.; Whewell, Christopher J., US
(73) GOULD INC., Rolling Meadows, Illinois, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Widerstandsschicht und Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht

(55) Widerstandsschicht; Metallkomponente; widerstandserhöhender Anteil; leitfähige Schicht; Isolierschicht; Leiterplatten; widerstandserhöhendes Additiv; Flächenwiderstände
(57) Die Erfindung betrifft eine Widerstandsschicht und ein Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht. Die Widerstandsschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer galvanisch aufgetragenen Zusammensetzung der Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil wenigstens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel besteht. Es werden galvanisch erzeugte Planarwiderstandsschichten, bestehend aus Nickel/Schwefel- und Chrom/Kohlenstoff/Sauerstoff-Zusammensetzung hergestellt. Die Planarwiderstände können mit leitfähigen Schichten und Isolierschichten kombiniert werden, um Lamine zu erzeugen, die bei der Herstellung von Leiterplatten vorteilhaft verwendet werden können. Die Widerstandsschichten werden galvanisch aus einem Galvanisierbad hergestellt, das ein Ausgangsmaterial einer normal leitfähigen Metallkomponente und ein Ausgangsmaterial eines nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs z. B. Sauerstoff, Kohlenstoff und/oder Schwefel enthält. Die Planarwiderstände haben Flächenwiderstände im Bereich von etwa 15 bis ungefähr 1000 Ohm/Quadrat. Fig. 1

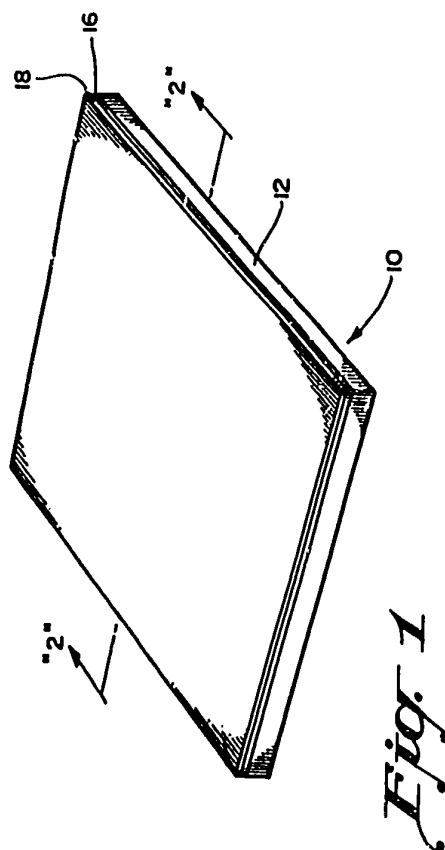


Fig. 1

Patentansprüche:

1. Widerstandsschicht zur Verwendung bei der Herstellung von Leiterplatten, bestehend aus einem normalerweise leitfähigem Metall und einem widerstandserhöhenden nichtmetallischen Additiv, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schicht eine galvanisch aufgetragene Zusammensetzung der Metallkomponente und eine widerstandserhöhender Anteil wenigstens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel ist.
2. Widerstandsschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Teil einer Mehrschichtfolie ist, bestehend aus einer leitfähigen Folienschicht und der galvanisch aufgetragenen Widerstandsschicht.
3. Widerstandsschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Teil eines Laminats für Leiterplatten ist und aus einer Isolierschicht und der darauf haftenden Widerstandsschicht besteht.
4. Widerstandsschicht nach Anspruch 3, **weiter gekennzeichnet** durch eine auf der Widerstandsschicht des Laminats haftende leitfähige Folienschicht.
5. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leitfähige Schicht des Laminats aus Kupfer besteht.
6. Widerstandsschicht nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leitfähige Kupferschicht des Laminats eine galvanisch aufgetragene Schicht ist.
7. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallkomponente Nickel enthält.
8. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Schwefel enthält.
9. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Widerstandsschicht einen Flächenwiderstand im Bereich von etwa 15 bis ungefähr 1000 Ohm/Quadrat hat.
10. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallkomponente Chrom enthält.
11. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Sauerstoff enthält.
12. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Kohlenstoff enthält.
13. Widerstandsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, 5, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Sauerstoff und Kohlenstoff enthält.
14. Widerstandsschicht nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Widerstandsschicht einen Flächenwiderstand im Bereich von etwa 15 bis ungefähr 1000 Ohm/Quadrat hat.
15. Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht, **gekennzeichnet** durch folgende Schritte:
 - Herstellung eines Galvanisierbades, bestehend aus einer wäßrigen Lösung eines ersten Ausgangsmaterials einer normal leitfähigen Metallkomponente und eines zweiten Ausgangsmaterials eines nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs, das aus einem oder mehreren Elementen von Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel besteht;
 - Anordnung eines leitfähigen Teils in dem genannten Bad und
 - galvanische Auftragung einer Schicht, bestehend aus einer Zusammensetzung der Metallkomponente und des Additivs auf dem leitfähigen Teil, indem ein elektrischer Strom durch das Bad unter Verwendung des leitfähigen Teils als Kathode geleitet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial eine Quelle für Chrom ist.
17. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial eine Quelle für Nickel ist.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Schwefel ist.
19. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Sauerstoff ist.
20. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Kohlenstoff ist.
21. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Sauerstoff und Kohlenstoff ist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Ausgangsmaterial eine wasserlösliche organische Säure oder deren ionisierbares Salz enthält.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Ausgangsmaterial Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder ein alkalisches Metallsalz einer solchen Säure enthält.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Ausgangsmaterial Propionsäure enthält.
25. Verfahren nach den Ansprüchen 15 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator in dem Bad verwendet wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Oxyhalogenanionen enthält.
27. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Anionen einer wasserlöslichen, ionisierbaren Oxydationsverbindung enthält, deren Anionen nicht in der Lage sind, eine Metallverbindung zu der Abscheidung zu leiten.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Anionen um Oxyhalogenanionen handelt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Anionen um Periodat-, Jodat-, Perbromat-, Bromat-, Perchlorat- oder Chlorationen handelt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Anionen um Chlorationen handelt.
31. Verfahren nach den Ansprüchen 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Sulfationen enthält.
32. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Ausgangsmaterial CrO_3 , das zweite Ausgangsmaterial Propionsäure und der Katalysator ein alkalisches Metallchloratsalz enthält.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad weiterhin Sulfationen enthält.
34. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Ausgangsmaterial NiSO_4 und das zweite Ausgangsmaterial $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthält.
35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad fernerhin Borsäure enthält.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Widerstandsschicht und ein Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Selt den bahnbrechenden Erfindungen von Strong u. a., offenbart im britischen Patent Nr. 690, 691, veröffentlicht am 29. April 1953, wurde die Leiterplatten- (PCB-) Technik zu einem außerordentlich bedeutsamen Faktor der modernen Elektronikindustrie. Die PCB-Technik wurde durch die Entwicklung der Plattierung und damit in Verbindung stehender galvanischer Fällungsprozesse zur Herstellung dünner Folien zur Verwendung als Leitermaterialien begünstigt. Mit dem Bemühen zur Minimierung des Raumbedarfs für PCB-Bauteile hat sich die Industrie der Planarwiderstandstechnik zugewandt und insbesondere den galvanisch erzeugten Schichten im Bemühen, die Schaltkreisdichte zu erhöhen, die Zuverlässigkeit und Betriebskennwerte zu verbessern und die Gesamtkosten zu verringern, insbesondere durch zunehmende Automatisierung der Herstellung. Die bisherigen Aktivitäten sind in einem Artikel von Mahler mit dem Titel „Planarwiderstandstechnik für Hochgeschwindigkeits-Mehrlagenleiterplatten“, Elektronik Packaging & Production, Januar 1986, Seiten 151–154 zusammengestellt. Bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der ätzbaren, galvanisch aufgetragenen Schichten aus widerstandsfähigen Werkstoffen wurden von Gastonquay erzielt, wie in den United States Letters, Patent Nr. 3.857.683, von Castonquay und anderen, in den United States Letters, Patent Nr. 3.808.576 und von Rice und anderen in der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/US86/01173, veröffentlicht als International Publication, Nr. WO 86/07100 dargelegt. Eine große Anzahl binärer Legierungen wird in der US-PS 3.857.683 dargelegt, die als Widerstandsschichten brauchbar sind. Allerdings haben die meisten dieser Legierungen spezifische Widerstände, die für praktische großtechnische Zwecke zu niedrig sind. Außerdem stammen in vielen Fällen die Bestandteile für die entsprechenden Galvanisierbäder zur Herstellung der Legierungen aus dem Ausland und sind teuer und in einigen Fällen schwierig und/oder gefährlich zu handhaben. Beispielsweise werden in den Beispielen XI und XXXI des o. g. US-Patents 3857683 Fluorborate von Antimon und entweder Kobalt oder Nickel und Fluorsäure zur Herstellung von Kobalt/Antimon- beziehungsweise Nickel/Antimon-Legierungen benötigt. Außerdem enthält diese bisherige Veröffentlichung keine Anleitung, was auch immer im Hinblick auf besondere Ätzmittel oder Ätzbedingungen zur Herstellung von gedruckten Schaltungen aus einer gegebenen binären Legierung mit Erfolg angewandt werden könnte.

In jedem Fall sind aus diesem oder jenem Grund und, wie in der US-PS 3.808.576 und der Internationalen Veröffentlichung Nr. WO 86/07100 veranschaulicht, die Nickel/Phosphor-Legierungen zu den am meisten verwendeten Materialien für die Einsatzgebiete von PCB-Präkursor-Widerstandsschichten geworden. In der Internationalen Veröffentlichung 07100 werden Nickel/Phosphor-Widerstandsschichten auf Kupferfolie aus einem Galvanisierungsbad, das frei von Sulfat- und Chloridsalzen ist, aufgetragen. Aus dieser Quelle ist insbesondere zu entnehmen, daß die Verwendung solcher Salze vermieden werden sollte, da sie ein Brüchigwerden verursachen. Deshalb enthält das Galvanisierungsbad Nickelkarbonat, Phosphorsäure und phosphorige Säure. In dem Patent '576 enthält die Widerstandsschicht bis zu 30 Ma.-% phosphorige Säure und das Bad, aus dem es gefällt wird, Nickelsulfathexahydrat, Nickelchloridhexahydrat, Nickelkarbonat, Phosphorsäure und phosphorige Säure sowie weitere Additive. Die Verwendung so vieler Reagenzien zur Ausbildung der Nickel/Phosphorschicht ist jedoch technisch problematisch und führt zur Kostenerhöhung bei der Herstellung einer großtechnisch geeigneten Widerstandsschicht. Außerdem nimmt man allgemein an, daß es notwendig ist, die widerstandsfähige Legierung zu Oxiden zu anodisieren, nachdem diese auf einer Kupferfolienfläche galvanisch aufgetragen wurde. Auch das führt zu zusätzlichen Kosten und Problemen. Trotz der Fortschritte in der Technik zur Herstellung von galvanisch aufgetragenen Planarwiderstandsschichten haben die Fachleute dieser Technik die Suche nach widerstandsfähigen Materialien fortgesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Widerstandsschicht und ein Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht zu schaffen, um Widerstandsmaterialien herzustellen, die problemlos und reproduzierbar galvanisch abgeschieden werden und eine Widerstandsschicht bilden, die unter Verwendung sicherer Ätzmittel einfach zu ätzen ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Widerstandsschicht und ein Verfahren zum galvanischen Auftragen einer Widerstandsschicht zur Verfügung zu stellen.

Es soll eine Widerstandsschicht geschaffen werden, die eine Nenndicke von etwa 0,1 bis etwa 0,4 Mikron (μ) und einen Flächenwiderstand von annähernd 15 bis 1000 Ohm (Ω) pro Quadrat aufweist. Damit soll die Möglichkeit geschaffen werden, Leiterplatten mit Widerstandszügen und -segmenten herzustellen, die großtechnisch geeignete und brauchbare Widerstandskennwerte aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Schicht eine galvanisch aufgebrachte Zusammensetzung der Metallkomponente und ein widerstandserhöhender Anteil wenigstens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel ist. Die Widerstandsschicht ist ein Teil einer Mehrschichtfolie, bestehend aus einer leitfähigen Folienschicht und der galvanisch aufgetragenen Widerstandsschicht.

Nach einer anderen Ausführungsform ist die Widerstandsschicht ein Teil eines Laminats für Leiterplatten; sie besteht aus einer Isolierschicht und der darauf haftenden Widerstandsschicht.

Ein weiteres Merkmal besteht darin, daß auf der Widerstandsschicht eine leitfähige Folienschicht haftet. Die leitfähige Schicht des Laminats besteht aus Kupfer, oder sie ist eine galvanisch aufgetragene Schicht.

Ein anderes Merkmal besteht darin, daß die Metallkomponente Nickel enthält; das nichtmetallische Additiv enthält Schwefel. Die Widerstandsschicht weist einen Flächenwiderstand von etwa 15 bis etwa 1000 Ohm/Quadrat auf. Die Metallkomponente enthält Chrom und das nichtmetallische Additiv Sauerstoff oder Kohlenstoff bzw. Sauerstoff und Kohlenstoff. In letzterem Merkmal weist die Widerstandsschicht einen Flächenwiderstand von etwa 15 bis etwa 1000 Ohm/Quadrat auf.

In der hier beschriebenen Erfindung wird auch ein Verfahren zur galvanischen Herstellung einer Widerstandsschicht offenbart. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die Stufen zur Herstellung eines Galvanisierbades, das eine wäßrige Lösung eines ersten Ausgangsmaterials einer normal leitfähigen Metallkomponente und als zweites Ausgangsmaterial ein nichtmetallisches, widerstandserhöhendes Additiv enthält, das ein oder mehrere Elemente von Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel aufweist. Erfindungsgemäß wird ein leitfähiges Teil in das Bad gebracht, und dann wird eine Widerstandsschicht, zusammengesetzt aus einer Metallkomponente und dem widerstandserhöhenden Additiv, auf das leitende Teil galvanisch angebracht, indem man einen elektrischen Strom durch das Bad leitet und das leitende Teil als Katode verwendet. Wie vorher kann unter einem Aspekt der Erfindung eine galvanisch erzeugte Widerstandsschicht Chrom als die normal leitfähige Metallkomponente und Kohlenstoff als das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv enthalten. Unter einem weiteren Aspekt der Erfindung kann die galvanisch erzeugte Widerstandsschicht Nickel als die normal leitfähige Metallkomponente und Schwefel als das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv enthalten. In einzelnen Fällen, bei denen die Widerstandsschicht Sauerstoff und/oder Kohlenstoff als das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv aufweist, kann das Ausgangsmaterial dafür eine wasserlösliche organische Säure oder deren ionisierbares Salz enthalten. Insbesondere kann ein derartiges Ausgangsmaterial aus Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure oder einem alkalischen Metallsalz einer solchen Säure bestehen.

Vorzugsweise kann das Ausgangsmaterial für Sauerstoff und/oder Kohlenstoff Propionsäure enthalten.

Insbesondere kann das erfindungsgemäß hergestellte Galvanisierbad einen Katalysator enthalten. Unter einem bevorzugten Aspekt der Erfindung kann der Katalysator Oxyhalogenanionen, z.B. Periodat-, Jodat-, Perbromat-, Bromat-, Perchlorat- oder Chlorationen aufweisen. Der Katalysator kann auch Sulfationen enthalten.

Ein weiteres Merkmal besteht darin, daß das erste Ausgangsmaterial CrO_3 , das zweite Ausgangsmaterial Propionsäure und der Katalysator ein alkalisches Metallchloratsalz enthält. Das Bad kann ferner Sulfationen enthalten. In der Form der Erfindung, bei der die normal leitfähige Metallkomponente Nickel ist, kann als erstes Ausgangsmaterial NiSO_4 und als zweites Ausgangsmaterial $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigelegten Zeichnungen in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

- Fig. 1: ist eine perspektivische Ansicht eines Laminats, das die Erfindung der vorliegenden Anmeldung verkörpert und das als Komponenten eine Isolierschicht, eine auf die Isolierschicht aufgetragene Widerstandsschicht und eine mit der Widerstandsschicht verbundene leitfähige Schicht besitzt;
- Fig. 2: ist ein Querschnitt entlang der Linie 2-2 der Fig. 1 und zeigt die strukturellen Details des Laminats;
- Fig. 3: ist eine perspektivische Ansicht des Laminats der Fig. 1 nach der ersten Ätzstufe und
- Fig. 4: ist eine perspektivische Ansicht einer aus dem Laminat der Fig. 1 hergestellten Leiterplatte, die einen Widerstandszug und getrennte Kupferglieder enthält, die Vorrichtungen zur elektrischen Kopplung eines elektrischen Potentials darstellen.

Allgemein ausgedrückt, kann die leitfähige Schicht jedes zur Zeit allen Fachleuten auf dem Gebiet der Leiterplattentechnik bekannte leitfähige Material einschließen, Kupfer, Nickel etc. enthalten. Die für die Ziele der vorliegenden Erfindung angewendete leitende Schicht sollte eine flache, galvanisch hergestellte Kupferfolie sein, die so behandelt (stabilisiert) wurde, daß eine Oxydation vermieden wird, und die andererseits unbehandelt geblieben ist. Weiterhin findet die Erfindung unabhängig von der Art, wie die Widerstandsschicht und die leitende Schicht aneinander gebunden sind, Anwendung; bei der bevorzugten Form der Erfindung wird jedoch die Widerstandsschicht direkt auf die matte Seite der leitenden Schicht galvanisch aufgetragen. Somit liefert die Erfindung in ihrer bevorzugten Art ein neues Leiterplattenmaterial in Form eines geschichteten Ausgangsmaterials, das mindestens eine Schicht eines elektrischen Widerstandsmaterials enthält, die auf einer Schicht eines hochleitfähigen Materials haftet und mit ihr in innigem Kontakt ist. Das elektrische Widerstandsmaterial enthält eine galvanisch aufgetragene Schicht, die aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs zusammengesetzt ist, bei dem es sich um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Schwefel handeln kann. Als Metallkomponente kann für die Zwecke der Erfindung jedes normal leitfähige elektrisch abscheidbare Material verwendet werden. Vorzugsweise besteht jedoch die Widerstandsschicht aus einem galvanisch aufgetragenen Gemisch aus Chrom, Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus einem galvanisch aufgetragenen Gemisch aus Nickel und Schwefel.

Heutzutage sind verschiedene Materialien bekannt, aus denen Leiterplattenteile hergestellt werden können. Im allgemeinen besteht ein Material für Leiterplatten (oder PCB Präkursor) aus einer Isolierstütze und äußeren Schichten eines hochleitfähigen Materials auf einer oder auf beiden äußeren Oberflächen der Stütze. Die Methode zur Umwandlung des Präkursormaterials in ein gewünschtes Produkt beinhaltet die selektive Entfernung unerwünschter Teile der leitfähigen Schichten, damit leitfähige Bereiche einer gewünschten Struktur verbleiben. Die hier beschriebene Erfindung bezieht sich auf die Festlegung eines elektrischen Widerstandsmaterials (Planarwiderstand), das in Verbindung mit einer hochleitfähigen Schicht zu verwenden ist. Die hochleitfähige Schicht, die physikalisch an dem elektrischen Widerstandsmaterial haftet, kann dann für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzt werden, die sowohl Widerstände als auch Leiter enthalten. Die Methode für die selektive Entfernung unerwünschter Bereiche von der hochleitfähigen Schicht mit dem physikalisch haftenden elektrischen Widerstandsmaterial ist im wesentlichen die gleiche wie die in der Vergangenheit angewendete Methode zur Entfernung unerwünschter Bereiche von leitfähigen Schichten, die nicht mit einer Widerstandsschicht verbunden sind.

Die erfindungsgemäßen Materialien für die Widerstandsschicht enthalten meistens ein galvanisch aufgetragenes, zusammengesetztes Gemisch einer normal leitfähigen Metallkomponente und eines widerstandserhöhenden Anteils eines nichtmetallischen Additivs, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Die Metallkomponente kann jedes Metall sein, das normal leitend und galvanisch aus einer wässrigen Lösung auftragbar ist. Nickel und Chrom werden allerdings bevorzugt. Das nichtmetallische Additiv kann eines oder mehrere der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel sein. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Widerstandsmaterial um ein galvanisch auftragbares zusammengesetztes Gemisch aus Chrom, Kohlenstoff und Sauerstoff (Chrom/Kohlenstoff/Sauerstoff) oder ein galvanisch aufgetragenes zusammengesetztes Gemisch aus Nickel und Schwefel (Nickel/Schwefel). Die bevorzugte Widerstandsschicht kann weiterhin so charakterisiert werden, daß sie einen spezifischen Volumenwiderstand über etwa $600 \mu\Omega\text{cm}$ aufweist und aus einer wässrigen Lösung beschichtbar ist, die eine reproduzierbare Ausbeute einer anhaftenden Abscheidung ergibt, die man an eine Isolierstütze ohne Verlust physikalischer Integrität binden kann, die nicht radioaktiv ist, die einen Schmelzpunkt und kristallographische Phasenübergänge hat – wenn überhaupt – bei Temperaturen über 232°C , die einen Temperaturkoeffizienten der Widerstandsfähigkeit unter etwa $300 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ im Temperaturbereich von ungefähr 20°C bis etwa 100°C bei einwandfreier Abscheidung hat, die Stromkennwerte in Abhängigkeit von der Spannung hat, die typisch für gegenwärtig verfügbare Widerstände sind, und die einen ausreichenden chemischen Widerstand besitzt, um normale Einsatzbedingungen zu überstehen, wenn sie einwandfrei durch Passivierung, Anodisierung, Überbeschichten oder Beschichten mit einer organischen oder anorganischen Schicht geschützt sind.

Die erfindungsgemäße Widerstandsschicht wird aus einem wässrigen Galvanisierbad auf eine leitfähige Folie, z. B. eine stabilisierte Kupferfolienschiicht, aufgetragen. An diesem Punkt ist es von Vorteil – obgleich nicht notwendig –, die so hergestellte Doppelschichtfolie auf eine erhöhte Temperatur in Luft oder in einer kontrollierten Atmosphäre zu erwärmen. Die Doppelschichtfolie kann dann einfach mit einer Widerstandsschicht gegen eine Isolierschicht laminiert werden, die aus einer oder mehreren Lagen eines Fiberglasgewebes besteht, das mit einer entsprechenden Zusammensetzung härter organischer Harze vorimprägniert wurde. Die Mehrschichtfolie und das vorimprägnierte Fiberglasgewebe werden dann zusammen unter Anwendung konventioneller Verfahren gebunden, die ein Pressen bei 1723 bis 5168 kPa und 177 bis 232°C für 40 Minuten bis zwei Stunden beinhalten, um ein Laminat zu erhalten, das aus einer Isolierschicht, einer an die Isolierschicht gebundenen galvanisch aufgetragenen elektrischen Widerstandsschicht und einer an der Widerstandsschicht haftenden leitfähigen Schicht besteht.

Nach der Laminierung und zum Zeitpunkt des Einsatzes bei der Herstellung von Leiterplatten kann die Kupferfolie mit einem fotoresistenten Material beschichtet werden. Die fotoresistente Schicht kann konventionell auf ein fotografisches Negativ übertragen werden (belichtet), das das negative Bild der kombinierten Widerstands- und Leitermuster enthält. Der belichtete Resist wird entwickelt, und der nicht belichtete Teil wird abgewaschen. Das Laminat mit dem entwickelten Bild oder der Maske

darauf wird dann in einem Ätzmittel geätzt, zum Beispiel ein alkalisches Ätzmittel, Eisen- oder Kupferchlorid mit Salzsäure sauer eingestellt, oder in einem anderen geeigneten Ätzmittel geätzt, bis das exponierte reine Kupfer entfernt worden ist. Das Laminat wird dann in Wasser gespült und in ein Ätzmittel getaucht, z. B. 18%ige (Ma.-%) wäßrige Salzsäure bei erhöhter Temperatur, üblicherweise über 50°C, geeignet für die Entfernung des exponierten reinen Widerstandsmaterials. Das verbliebene exponierte Fotoresist kann dann abgestreift und das Laminat mit einer neuen Fotoresistschicht beschichtet werden. Das Laminat wird wiederum durch ein photographisches Negativ exponiert, das das negative Bild der Leiternmuster enthält. Das exponierte Resist wird wieder entwickelt und der nichtexponierte Teil abgewaschen. Das Laminat mit dem entwickelten Bild wird dann noch einmal geätzt, um das exponierte reine Kupfer zu entfernen. Als letztes wird das Laminat gespült und getrocknet. An diesem Punkt werden die Leit- und Widerstandsflächen abgegrenzt und haben alle den entsprechenden Kontakt, eine mit der anderen, und es ergibt sich eine Leiterplatte mit einem Planarwiderstand.

Während im vorhergehenden im allgemeinen die Methode zur Herstellung von Leiterplatten-Teilen aus Laminaten beschrieben wird, z. B. Lamine der vorliegenden Erfindung, können andere und unterschiedliche Verfahren erforderlich werden, in Abhängigkeit von den Charakteristiken der besonderen wegzuzätzenden Schichten. Beispielsweise kann ein Ätzen mit zwei verschiedenen Ätzrezepturen notwendig sein, um einen einfachen Entfernungsschritt entsprechend der Bildung eines Restes zu erzielen, der sich aus der Anwendung eines ersten Ätzmittels ergibt.

Die erfindungsgemäßen Widerstandsschichten sind galvanisch aufgebraute Schichten einer Zusammensetzung aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und aus einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Ein neuer Aspekt der Erfindung basiert auf der Tatsache, daß das Additiv von einem Ausgangsmaterial stammt, das ursprünglich ein Bestandteil des Galvanisierbades ist. Das Bad enthält deshalb zusätzlich zu den anderen üblichen Bestandteilen ein Ausgangsmaterial der normal leitfähigen Metallkomponente der Widerstandsschicht und ein Ausgangsmaterial eines nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs, das ein oder mehrere der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel enthält. Das Ausgangsmaterial des nichtmetallischen Additivs ist meistens eine Verbindung, die in dem wäßrigen Medium des Bades löslich ist und die nicht durch andere Badbestandteile zersetzt wird. Andererseits muß das Ausgangsmaterial nach der Anwendung des Galvanisierstromes im Galvanisierbad einer Zersetzung ausgesetzt werden. Nach Zersetzung des Ausgangsmaterials werden die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelarten aus dem Ausgangsmaterial gelöst und in die galvanisch aufgebraute Masse eingebunden. Mit dieser Erfindung wurde festgestellt, daß organische Säuren und deren Salze als Ausgangsmaterial für Kohlenstoff und Sauerstoff für die Ziele der vorliegenden Erfindung brauchbar sind. Insbesondere wurde festgestellt, daß Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, und deren Alkalimetallsalze wirkungsvoll sind. Gemäß den Prinzipien und Konzeptionen der Erfindung ist Propionsäure ein besonders bevorzugtes und effektives Ausgangsmaterial für Kohlenstoff und Sauerstoff. Es wurde ermittelt, daß Natriumthiosulfat ein besonders effektives und bevorzugtes Ausgangsmaterial für Schwefel ist, wenn das letztgenannte Element als nichtmetallisches, widerstandserhöhendes Additiv verwendet werden soll.

Ein bevorzugtes Widerstandsmaterial der Erfindung enthält eine Zusammensetzung aus Chrom als die normal leitfähige Metallkomponente sowie Kohlenstoff und Sauerstoff als das nichtmetallische Additiv. Das Galvanisierbad für die Herstellung einer Widerstandsschicht aus einem solchen Material muß vorzugsweise Chromtrioxid von etwa 25 bis ungefähr 450 g/l, Schwefelsäure von etwa 0,1 bis ungefähr 2,35 g/l, Oxyhalogensäureanionen von etwa 0 bis ungefähr 50 g/l und von etwa 20 bis ungefähr 300 g/l einer organischen, vorzugsweise aliphatischen Säure enthalten. Allgemein muß die Menge der organischen Säure einfach ausreichend sein, um das Ziel der Erfindung zu erreichen, das darin besteht, eine genügende Menge Kohlenstoff- und/oder Sauerstoffadditiv in die Widerstandsschicht zu bringen, um die gewünschte Widerstandsfähigkeit zu erzielen. Gemäß der Erfindung schwankt die Widerstandsfähigkeit mit dem Anteil des Additivs. Somit wird die Widerstandsfähigkeit generell verringert, wenn der in die galvanisch aufgetragene Widerstandsschicht eingelagerte Anteil des Additivs verringert wird. Der Anteil des Additivs in der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht verändert sich mit dem Ausgangsmaterial, das ursprünglich in dem Bad gelöst ist. Dementsprechend ändert sich der Flächenwiderstand mit der Menge anorganischer Säure im Galvanisierbad (wobei die anderen Bedingungen gleich sind). Infolge der Art der Galvanisierungsdurchführung ist die Abweichung nicht immer genau, und das exakte Verhältnis zwischen dem Anteil der Ausgangssäure im Bad und der spezifischen Widerstandsfähigkeit der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht muß meistens empirisch bestimmt werden. Wiederum allgemein ausgedrückt, muß die Temperatur des Galvanisierbades im Bereich von etwa 5 bis ungefähr 50°C während der Durchführung der Galvanisierung gehalten werden. Die Stromdichte muß generell in einem Bereich von ungefähr 538 A/m² bis zur mit der vorhandenen Ausrüstung erreichbaren maximalen Dichte liegen. In dieser Hinsicht wird die maximale Stromdichte nur durch solche Kriterien begrenzt, die den mit der Galvanisiertechnik vertrauten Fachleuten bekannt sind.

Die erfindungsgemäß erzeugten Widerstandsschichten müssen einfach von ausreichender Dicke sein, damit sie dimensionsmäßig stabil während der Lagerung und weiteren Bearbeitung sowie bei Verwendung als Komponente für Leiterplatten sind. Andererseits ist die Dicke kein kritischer Faktor. Allgemein ausgedrückt, haben jedoch die erfindungsgemäßen Widerstandsschichten eine Dicke im Bereich von etwa 0,1 bis ungefähr 0,4 Mikron (μ). Es wird von den Fachleuten der Galvanisiertechnik jedoch eingeschätzt, daß galvanisch erzeugte Schichten u. ä. eine raue Oberfläche haben, so daß spezifische Zahlen für die Dicke tatsächlich Durchschnittswerte sind.

Hauptsächlich werden Oxyhalogensäureanionen als Katalysator in dem Galvanisierbad eingesetzt, um das Abscheiden von Chrom zu fördern. Man stellt einen synergistischen Effekt fest, wenn Oxyhalogenanionen in Verbindung mit Schwefelsäure verwendet werden. Es wurde festgestellt, daß Chlorat-, Bromat- und Jodationen wirkungsvoll sind und daß in dieser Hinsicht das Jodat wirkungsvoller als das Bromat ist, das wiederum wirkungsvoller als das Chlorat ist. Peroxy-Ionen, z. B. Perjodat, Perbromat und Perchlorat, sind ebenfalls für die Zwecke der Erfindung effektiv. Vorzugsweise kann man Oxyhalogensäureanionen verwenden, indem man Natrium oder Kalisalz der Chlorsäure verwendet, das heißt entweder Natrium oder Kaliumchlorat, wobei der Hauptgrund die relativ niedrigen Kosten und die einfache Verfügbarkeit dieser Stoffe sind. Anwendungsseitig sind Halogensäureanionen starke Oxydationsmittel, und es wurden ähnliche Effekte mit anderen starken Oxydationsmitteln, z. B. dem Permanganat, festgestellt. Das letztgenannte Anion ist allerdings nicht völlig ausreichend, weil es Ausgangsmaterial für Mangan sein kann, was schließlich in der galvanisch erzeugten Schicht zum Ausdruck kommt und ihren Charakter ändert.

Wie oben dargelegt, stellt die organische Säure im Galvanisierbad ein Ausgangsmaterial für Kohlenstoff und Sauerstoff für die sich ergebende Widerstandsschicht dar. Die von der Säure nach der Zersetzung im Ergebnis der Anwendung des Stromes freigesetzten Sauerstoff- und Kohlenstoffatome enden im Kristallgitter der aufgetragenen Schicht, wodurch die Leitfähigkeit vermindert oder umgekehrt deren Widerstandsfähigkeit erhöht wird. Es wird meistens angenommen, daß die Unreinheiten und Defekte im Kristallgitter eines Materials eine Minderungswirkung der Leitfähigkeit im Verhältnis zu der eines reinen massiven Materials haben. Gemäß der Erfindung hat die Widerstandsschicht eine materialeigene geringere Leitfähigkeit (oder größeren Flächenwiderstand), als die Metallkomponente selbst aufweist. Die genaue Art und/oder Form des Additivs in dem zusammengesetzten Material ist nicht völlig erkannt, und es kann sein, daß das Additiv in der Zusammensetzung in elementarer Form oder als eine Verbindung vorhanden ist. In dieser Hinsicht enthalten die zusammengesetzten, erfindungsgemäßen Widerstandsmaterialien zwei Komponenten, das ist die Metallkomponente und das nichtmetallische Additiv. Die sich ergebende, galvanisch abgeschiedene Zusammensetzung kann in Form einer festen Lösung, von reinen Elementen, interelementaren Verbindungen und/oder deren Gemischen auftreten. Das einfache Ziel besteht darin, ein Material zu entwickeln, das einen spezifischen Volumenwiderstand über etwa $630 \Omega \cdot \text{cm}$ aufweist und das in Form einer Schicht galvanisch aufgetragen wird mit einer Dicke von ungefähr 0,1 bis etwa 0,4 μ und somit einen Flächenwiderstand im Bereich von etwa 15 bis ungefähr 1000 Ohm pro Quadrat und vorzugsweise von etwa 25 Ohm pro Quadrat ergibt. Einfach ausgedrückt heißt das, das erfindungsgemäß erzeugte Material kann man einfach als Zusammensetzung einer metallischen und einer nichtmetallischen Komponente betrachten, und es ist nicht unbedingt eine Legierung oder eine Dispersion. Allerdings werden die letztgenannten Phasen oder Stadien möglicherweise erreicht. Infolge der Dimensions- und der physikalischen Charakteristiken der Widerstandsschicht ist es schwieriger, deren genaue Chemie oder sogar das Verhältnis der darin befindlichen Bestandteile zu bestimmen. Dementsprechend müssen die gewünschten Kenndaten der Widerstandsfähigkeit generell durch Variierung der Anteile der Komponenten im Galvanisierbad und der Ermittlung des Widerstandes der sich ergebenden galvanisch erzeugten Schicht empirisch bestimmt werden.

Chromtrioxid (CrO_3) ist das Ausgangsmaterial der normal leitfähigen Metallkomponente, bei der es sich in diesem Fall um Chrom handelt. Schwefelsäure ist ein Ausgangsmaterial für Sulfatanionen, ein bekannter Katalysator für die Abscheidung von Chrom. In dieser Hinsicht ist darauf zu verweisen, daß die organische Säure, als deren Hauptzweck die Bildung einer Quelle für Kohlenstoff und Sauerstoff gilt, auch in Verbindung mit der Schwefelsäure bei dem Abscheidungsprozeß katalytisch wirkt. Eine richtige Steuerung der Prozeßparameter einschließlich der Lösungstemperatur, der Stromdichte, der Galvanisierzeit und des Rührens ist erforderlich, um eine hohe Abscheideeffektivität zu erreichen. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß Temperaturen unter etwa 23°C und über ungefähr 34°C eine nachteilige Wirkung auf die Effektivität haben. Die optimale Badtemperatur liegt demzufolge im Bereich von etwa 25 bis ungefähr 35°C . Die Stromdichte ist das Maß für die Gesamtgeschwindigkeit der an den Elektroden ablaufenden Reaktionen. Die Anwendung übermäßig hoher oder niedriger Stromdichten ist nicht wünschenswert. Hohe Ströme führen zu einer Erwärmung und machen dadurch die Prozeßführung schwieriger. Mit niedrigen Strömen ist infolge der Wasserstoffentwicklung die Abscheidung weniger effektiv. Optimale Stromdichten liegen im Bereich zwischen etwa 807 bis ungefähr 3229 A/m^2 und schwanken von einer Badzusammensetzung zu anderen. Die Gesamtzeit ist direkt von der Stärke der Abscheidung abhängig. Durch längere Galvanisierzeiten werden generell stärkere Abscheidungen und deshalb niedrigere Flächenwiderstände erzeugt, während kürzere Galvanisierzeiten generell höhere Flächenwiderstände ergeben. Das Rühren des Bades während des Galvanisierprozesses vergrößert den Stofftransport und erhöht die Grenzen der anwendbaren Ströme und verbessert die Abscheideeffektivität.

Gemäß der Erfindung ist es wünschenswert, daß die galvanisch erzeugte Widerstandsschicht so gleichmäßig wie möglich ist. In Becherzellen mit festen Elektroden sind die Abscheideeffektivität und die Gleichmäßigkeit hinsichtlich der Elektrodenkonfiguration empfindlich. Horizontale Zellen funktionieren einwandfrei, während die konventionellen vertikalen Zellen eine geringe Gleichmäßigkeit ergeben. Im Hinblick auf den Elektrodenabstand führen größere Spalte zu einem höheren ohmschen Spannungsabfall, tragen aber zu einer besseren Stromverteilung und damit zu einer besseren Gleichmäßigkeit bei. In einer erfindungsgemäß angewendeten horizontalen Zelle von $12,7 \text{ cm} \times 12,7 \text{ cm}$ wurde ein 5,1-cm-Spalt umfassend mit guten Ergebnissen getestet. Die Fließzustände müssen so sein, daß der Betriebsstrom nicht mehr als etwa 40% des von dem Masseübergang begrenzten Stromes beträgt. Die Gleichmäßigkeit der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht ist abhängig von der Rauigkeit des Substrats, auf das die Abscheidung aufgetragen wird. Um eine gute Gleichmäßigkeit zu erzielen, sind Substrate mit einem geringen Rauigkeitsgrad vorschenswert. Die Verwendung von Substraten mit einem geringeren Rauigkeitsgrad kann jedoch zu einer Doppelschichtfolge führen, die eine nichtausreichende Ablösefestigkeit hat. Somit ist bei der Wahl des Substrats ein Kompromiß zwischen Gleichmäßigkeit und Ablösefestigkeit erforderlich.

Sämtliche Badkomponenten müssen in einer übereinstimmenden Art und Weise wirken. Das Chrom-Widerstandsmaterial kann aus einem Bad gewonnen werden, das nur eine organische Säure, Chromtrioxid- und Sulfationen enthält. Das Widerstandsmaterial kann auch aus Bädern gewonnen werden, die nur Oxyhalogenanionen, Chromtrioxid und Schwefelsäure enthalten, oder aus Bädern, die nur Oxyhalogenanionen, Chromtrioxid und die organische Säure enthalten. Die Verwendung von Oxyhalogenanionen ermöglicht jedoch ein gegenüber erhöhten Sulfatniveaus widerstandsfähigeres Bad. Sind beispielsweise keine Oxyhalogenanionen vorhanden, erhält man geringe Ergebnisse, wenn Sulfationen im Überschuß von 0,5 g/l vorhanden sind. Sind jedoch Oxyhalogenanionen vorhanden, ergeben noch Sulfationen-niveaus über 2,0 g/l für den Abscheidungsprozeß eine sehr hohe Effektivität. Wird natürlich das Bad bei höheren Niveaus von Oxyhalogenanionen betrieben, muß man wissen, daß die Bildung explosiver Oxide von den Halogenen auftreten kann. Aus diesem Grunde wird darauf hingewiesen, daß die Oxyhalogenanionenniveaus 7 oder 8 g/l nicht überschreiten dürfen.

Gemäß den Konzeptionen und Prinzipien der Erfindung wurde festgestellt, daß der Flächenwiderstand einer Chrom/Sauerstoff/Kohlenstoff-Widerstandsschicht mit der Konzentration von Chromtrioxid und Schwefelsäure im Bad schwankt. Der Flächenwiderstand verändert sich auch mit der Lösungstemperatur und der Stromdichte während des Galvanisiervorganges. Diese Einflüsse werden in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 5 veranschaulicht, in denen Ergebnisse von Untersuchungen dargestellt werden, die in Systemen mit Chromtrioxid, Schwefelsäure und Essigsäure durchgeführt wurden. Die Einflüsse einer einzelnen Änderung der Konzentrationen von Chromsäure, Essigsäure und Schwefelsäure sind in den Tabellen 1, 2 bzw. 3 dargestellt. Bei diesen drei Lösungsbestandteilen ist der Flächenwiderstand der galvanisch hergestellten Schicht am empfindlichsten gegenüber der Schwefelsäurekonzentration. Eine Erhöhung des Anteils Schwefelsäure verursacht eine

anfängliche Verringerung des Flächenwiderstandes und dann eine Erhöhung, nachdem ein Bereich minimalen Widerstandes durchlaufen ist, wie in Tabelle 3 gezeigt. In Tabelle 3 werden auch die mit dem Chromgehalt der Chrom-Widerstandsschicht zusammenhängenden Änderungen dargestellt. Das deutet darauf hin, daß Verringerungen des Flächenwiderstandes von Erhöhungen des Chromgehaltes und umgekehrt begleitet werden. Der Chromgehalt ist am höchsten in der Schicht mit dem niedrigsten Widerstand, wodurch somit ein Hinweis auf den Punkt gegeben wird, an dem der Abscheideeffekt höher ist. Daher kann man aus Tabelle 3 erkennen, daß die höchste Abscheideeffektivität an dem Punkt auftritt, an dem die Schwefelsäurekonzentration im Bereich von etwa 200 bis ungefähr 250 ppm liegt. Der Flächenwiderstand der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht ist gegenüber der Veränderung der Konzentrationen der anderen Bestandteile nicht so empfindlich. Allerdings sind die Einflüsse der Variierung der Konzentrationen dieser Bestandteile ähnlich wie bei den Schwefelsäureeinflüssen, insofern, daß man eine Bedingung erkennen kann, bei der sich der Flächenwiderstand auf seinem minimalen Niveau befindet, und das tritt bei etwa 275 g/l für Chromsäure und zwischen etwa 140 und 170 g/l für Essigsäure auf.

Tabelle 1:

Einfluß der Veränderung der Chromsäure im Galvanisierbad auf den Widerstand von Chromwiderstandsschichten

Lösungschemie – CrO_3 : variiert
 Essigsäure: 200 g/l
 H_2SO_4 : 250 ppm

Lösungstemperatur – 27,5°C

CrO_3 (g/l)	C. D.* × Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
200	300 ASF** × 120 s	76,0
225	300 ASF** × 120 s	50,5
250	300 ASF** × 120 s	58,6
275	300 ASF** × 120 s	45,7
300	300 ASF** × 120 s	51,9
200	300 ASF × 140 s	43,9
225	300 ASF × 140 s	46,3
250	300 ASF × 140 s	37,4
275	300 ASF × 140 s	24,9
300	300 ASF × 135 s	37,1

* C.D. = Stromdichte

** ASF = Ampere pro Quadratfuß

Tabelle 2:

Einfluß der Veränderung der Essigsäure im Galvanisierbad auf den Widerstand der Chrom-Widerstandsschicht

Lösungschemie – CrO_3 : 275 g/l
 Essigsäure: variiert
 H_2SO_4 : 220 ppm

Lösungstemperatur – 30°C

Essigsäure (g/l)	C. D. × Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
100	300 ASF × 135 s	35,2
110	300 ASF × 135 s	33,3
120	300 ASF × 135 s	29,6
130	300 ASF × 135 s	29,3
140	300 ASF × 135 s	17,6
150	300 ASF × 135 s	15,8
160	300 ASF × 135 s	18,7
170	300 ASF × 135 s	18,6
180	300 ASF × 135 s	22,4
190	300 ASF × 135 s	20,8
200	300 ASF × 135 s	22,4
210	300 ASF × 135 s	26,8
220	300 ASF × 135 s	43,5
230	300 ASF × 135 s	42,3

Tabelle 3:

Einfluß der Veränderung der Schwefelsäure im Galvanisierbad auf den Widerstand der Chrom-Widerstandsschichten

Lösungschemie – CrO_3 : 247,5 g/l
Essigsäure: 211,5 g/l
 H_2SO_4 : variiert

Lösungstemperatur – 28°C

H_2SO_4 (ppm)	C. D. x Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)	Chromgehalt (mg/dm ²)***
0	300 ASF x 160 s	54,9	12,0
75	300 ASF x 150 s	52,5	14,1
100	300 ASF x 150 s	35,5	16,2
150	300 ASF x 150 s	29,4	20,0
200	300 ASF x 150 s	25,1	19,4
250	300 ASF x 150 s	26,4	19,4
300	300 ASF x 150 s	34,0	19,7
400	300 ASF x 150 s	78,5	18,3
500	300 ASF x 150 s	152	16,0

*** mg/dm² = Milligramm pro Quadratdezimeter

Die unten dargestellte Tabelle 4 veranschaulicht die Tatsache, daß der bevorzugte Lösungstemperaturbereich zwischen etwa 28 und ungefähr 33°C liegt. Die Flächenwiderstände werden höher bei Temperaturen unter und über dem bevorzugten Bereich. Diese Tabelle deutet darauf hin, daß Temperaturen im Bereich von etwa 28 bis 48°C angewendet werden können, um einen gewünschten Flächenwiderstand einfach durch Regulierung der Galvanisierzeiten zu erreichen.

Tabelle 4:

Einfluß der Veränderung der Galvanisierbadtemperatur auf den Widerstand der Chrom-Widerstandsschicht

Lösung	CrO_3 (g/l)	Essigsäure (g/l)	H_2SO_4 (ppm)
1	247,5	211	200
2	272	200	236

Lösungstemp. (°C)	Lösung	C. D. x Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
28	1	300 ASF x 160 s	54,9
38	1	300 ASF x 160 s	49,7
48	1	300 ASF x 160 s	135
21,5	2	300 ASF x 140 s	35,8
25	2	300 ASF x 140 s	31,3
28	2	300 ASF x 140 s	22,4
29	2	300 ASF x 140 s	22,4
33	2	300 ASF x 140 s	21,5
36,5	2	300 ASF x 140 s	30,7

Tabelle 5 zeigt, daß der Flächenwiderstand der galvanisch aufgetragenen Widerstandsschicht bei einer Stromdichte von 3229 A/m² niedriger ist als bei einer Stromdichte von 6458 A/m².

Tabelle 5:

Einfluß der Veränderung der Galvanisierstromstärke auf den Widerstand der Chromwiderstandsschicht

Lösungschemie – CrO_3 : 247,5 g/l
Essigsäure: 211 g/l
 H_2SO_4 : 250 ppm

Lösungstemperatur – 28°C

C. D. x Zeit	Ladungsdichte (Coul./ft ²)	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
300 ASF x 200 s	60 000	10,5
600 ASF x 100 s	60 000	62,3
300 ASF x 240 s	72 000	8,5
600 ASF x 120 s	72 000	48,5
300 ASF x 280 s	84 000	7,0
600 ASF x 140 s	84 000	34,8

Die Abscheidung von Chrom wird gefördert, wenn man Natriumchlorat einem Widerstandschrom-Galvanisierbad zusetzt, das 300g/l CrO_3 , 200g/l Essigsäure und 100ppm Schwefelsäure enthält. Die Anwesenheit von Natriumchlorat führt zu einem niedrigeren Flächenwiderstand, wie das aus Tabelle 6 hervorgeht. Bei der Gewinnung der in Tabelle 6 angeführten Werte betrug in jedem Fall die Stromdichte 3229 A/m^2 , die Badtemperatur 30°C und die Galvanisierzeit 45s. Es wird angenommen, daß das Vorhandensein von Chlorat einfach zu einem Anstieg der Abscheidegeschwindigkeit des Chroms führt. Wenn Chlorat und andere Oxyhalogenide im Galvanisierbad verwendet werden, ist das Galvanisierverfahren effektiver und leichter zu steuern.

Tabelle 6:
Einfluß der Veränderung von Natriumchlorat im Galvanisierbad auf den Widerstand der Chromwiderstandsschicht

NaClO ₃ im Bad	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
0,4	163,2
0,5	80,1
0,6	38,4
0,75	17,5
1,0	10,7
1,5	7,7
2,5	5,9

Bei den Experimenten zur Gewinnung der Werte für die vorstehenden Tabellen wurde Essigsäure als organische Säure verwendet. Allerdings wurde festgestellt, daß Propionsäure die gegenwärtig am besten bekannte Substanz für den Einsatz als Ausgangsmaterial für Kohlenstoff und Sauerstoff in der Chromwiderstandsschicht sein kann. Demzufolge wurde ein Bad hergestellt, das 300g/l CrO_3 , 15ml/l Propionsäure und 3g/l Natriumchlorat enthielt. Die Galvanisierbedingungen waren eine Badtemperatur von 22°C , eine Stromdichte von 75 Ampere/Quadratfuß und eine Galvanisierzeit von 45s. Die so hergestellte Widerstandsschicht hatte einen Flächenwiderstand von 25 Ohm/Quadrat.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurden drei verschiedene Galvanisierbadrezepturen zur Erlangung übereinstimmender Ergebnisse ermittelt. Die Badzusammensetzungen und die Durchführungsarten sind in der nachfolgenden Tabelle 7 dargestellt. Die Galvanisierverfahren erfolgten in einer horizontalen Badzelle, und es wurde in jedem Fall ein Flächenwiderstand von 25 Ohm erzielt.

Tabelle 7:
Bevorzugte Galvanisierbadrezepturen und Durchführungsarten

	Rezepturen		
	I	II	III
CrO_3 (g/l)	300	300	300
H_2SO_4 (g/l)	,2-,3	,2-,3	,2-,3
Natriumchlorat (g/l)	-	2,5	3,0
Essigsäure (g/l)	150	150	-
Propionsäure (ml/l)	-	-	40
Lösungstemp. (0°C)	28-30	28-30	28-30
Stromdichte (ASF)	300	300	75
Galvanisierzeit (s)	100	25-30	44
Elektrodenpalt (s)	2	2	2
Substrat	LP-P & S	LP-P & S	LP-P & S*
Rühren	kein	kein	kein

* Dieses Zeichen bezieht sich auf eine gering profilierter (LP) Kupferfolie mit einer Stärke von etwa 35μ und einer durchschnittlichen Rauheit unter etwa 1μ und die plan (unbehandelt außer Stabilisierung) und stabilisiert (P & S) ist.

In obiger Tabelle wird die Rezeptur III nur deshalb bevorzugt, weil damit die Stromdichte niedriger sein kann. Das Ergebnis jedes Galvanisierverfahrens ist eine Mehrschichtfolie, die eine galvanisch aufgetragene Chrom-Widerstandsschicht mit einer Dicke von etwa $0,25$ bis ungefähr $0,35\mu$ und eine leitfähige Kupferschicht mit einer Dicke von ungefähr 35μ hat. Erfindungsgemäß wird das Kupfersubstrat als Kathode in dem Prozeß verwendet, und die Chrom-Widerstandsschicht wird direkt auf die matte Seite der glatten und stabilisierten Kupferfolie galvanisch aufgetragen.

Eine mit einem Bad der Rezeptur III und den in Tabelle 7 dargestellten Durchführungsbedingungen erzeugten Mehrschichtfolie wurde dann mit der leitfähigen Kupferschicht außen mit einem Prepreg fest verbunden, das aus einer Vielzahl von Glasgewebeschnitten bestand, die anfangs mit einem teilweise ausgehärteten flüssigen Epoxydharz beschichtet wurde. Solche Prepregs sind den Fachleuten bestens bekannt und im Handel problemlos verfügbar. Der Bindungsvorgang besteht einfach aus der Anwendung von Wärme und Druck auf die Struktur, und das Ergebnis ist ein Laminat 10, wie in den Fig. 1 und 2 veranschaulicht, wobei die Mehrschichtfolie mit der Bezugsnummer 14, die leitfähige Kupferfolienschicht mit der Bezugsnummer 18, die Chrom-Widerstandsschicht mit der Nummer 16 und eine durch Wärme und Druck auf das Prepreg erzeugte Isolierschicht mit der Nummer 12 bezeichnet ist. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Dicke der in den Zeichnungen dargestellten verschiedenen Lagen nicht unbedingt maßstabsgerecht ist.

Man kann die erfindungsgemäße Widerstandsschicht in Verbindung mit jeder den Fachleuten in der Leiterplattenindustrie bekannten leitfähigen Folie anwenden. Beispielsweise kann man die Widerstandsschicht auf alle behandelten oder unbehandelten Kupferfolien galvanisch auftragen. In diesem Zusammenhang muß man darauf hinweisen, daß die Widerstandsschicht grundsätzlich auf die matte Seite einer galvanisch erzeugten leitfähigen Folie aufgetragen werden muß, und in der Praxis soll diese Kupferfolie behandelt (stabilisiert) sein, um eine Oxydation zu verhindern. Man muß jedoch erkennen, daß es in einigen Fällen wünschenswerter sein könnte, die Widerstandsschicht auf eine unbehandelte Folie oder auf eine solche aufzutragen, die vollkommen bindingsbehandelt wurde. Andere leitfähige Folien, die in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung Anwendung finden könnten, beinhalten beispielsweise gewalzte Kupfer- oder galvanisch hergestellte Nickelfolien. Man muß auch anerkennen, daß die Isolierschicht nicht, wie oben ausgeführt, unbedingt ein Prepreg sein muß. In dieser Beziehung hat man festgestellt, daß eine Mehrschichtfolie, die eine Isolierschicht enthält, z. B. wie die oben beschriebene Folie 14, an einen haftfähigen beschichteten Polyesterfilm gebunden werden kann. Bei Verwendung einer Laminierungstemperatur von 300°C, Drücken im Bereich von 276 bis 2067 kPa und Präßzeiten von 10 bis 90s wurden Lamine unter Verwendung einer Polyesterfilm-Isolierschicht mit Ablösefestigkeiten über 1,7 kg/cm produziert. Die gemäß der hier beschriebenen Erfindung hergestellten Widerstandsschichten zeichnen sich durch eine hervorragende Wärme- und Alterungsbeständigkeit aus. Die Chrom-Widerstandsschichten sind generell charakterisiert durch einen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes unter etwa 300 ppm/°C in einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C. Das bedeutet für einen Flächenwiderstand von etwa 25 Ω pro Quadrat, daß der Flächenwiderstand in dem genannten Temperaturbereich sich ungefähr um 0,0075 Ω /Quadrat für jedes Grad Celsius Temperaturanstieg erhöht. Hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit ergibt eine Lagerung in Umgebungsluft für 26 Wochen, eine Lagerung in einer Atmosphäre von 70% relativer Luftfeuchtigkeit und 40°C für 18 Stunden oder eine Exposition in Luft bei 125°C für 4 Stunden eine Gesamtveränderung unter 1,5% für den Flächenwiderstand des Chrom-Composits. Ein Mehrschichtelement, wie das Laminat 10 der Fig. 1 und 2 und das eine Chrom-Widerstandsschicht 16 hat, kann zur Herstellung einer Leiterplatte verwendet werden. Unter Anwendung konventioneller Verfahren kann ein leitfähiger Zug angrenzendes Fotoresist auf die obere Fläche der leitfähigen Kupferschicht 18 des Laminates 10 aufgetragen werden. Das Fotoresist kann dann auf konventionelle Weise einem ausgewählten Muster ultraviolett Lichts ausgesetzt und durch Entfernung der nichtbelichteten Bereiche des Resistfilms entwickelt werden. Was zurückbleibt, ist eine gemüsterte Fotoresistschicht oder, mit anderen Worten, eine leitfähige Zugmaske, die Teile der leitfähigen Kupferfoliensicht 18 unbedeckt läßt, während andere Teile von der Maske bedeckt bleiben. Das überdeckte Laminat 10 wird dann so behandelt, daß die Mehrschichtfolie 14 einem Ätzmittel aus Kupferchlorid (CuCl_2)/Salzsäure (HCl) ausgesetzt wird, das die Kupferschicht 18 in den Bereichenätzt, die nicht von der Leiterzugmaske abgedeckt sind. Das Ätzbath kann z. B. 200 g/l Kupferchlorid und 127 ml/l konzentrierte Salzsäure enthalten. Das Ätzbath kann bei einer Temperatur von etwa 52°C gehalten werden. Das Ergebnis ist die Befreiung der Kupferfoliensicht 18 von Bereichen, die nicht von der Maske des entwickelten Fotoresists bedeckt sind. Die exponierte, darunterliegende Chrom/Sauerstoff/Kohlenstoff-Widerstandsschicht kann entfernt werden durch Behandlung der exponierten Teile der Widerstandsschicht des Laminats 10 mit einer 18%igen (Masseprozent) Salzsäurelösung bei einer Temperatur von 50°C. Vorzugsweise wird das Laminat 10 etwa 10 Sekunden lang in die Salzsäure getaucht, um die Befreiung der Chrom/Sauerstoff/Kohlenstoff-Widerstandsschicht 16 zu vervollständigen. Dann kann das den Leiterzug abdeckende Fotoresist von den Kupferfolienbereichen entfernt werden, auf die es fixiert worden war. Ein Muster der leitfähigen Züge 30 bleibt zurück, wie man am besten aus Fig. 3 erkennen kann. Jeder der leitfähigen Züge 30 hat eine äußere Schicht aus der leitfähigen Kupferfolie 18 und aus einer darunterliegenden Schicht 16 aus dem auf das Substrat 12 aufgetragenen Widerstandschrom. Um einen oder mehrere Planarwiderstände abzugrenzen, kann man eine den Widerstandszug abgrenzende Schicht eines Fotoresist auf das Muster der in Fig. 3 dargestellten Leiterzüge auftragen. Wieder kann ein fotoresistentes Muster abgegrenzt werden, indem man das Fotoresist einem Muster ultravioletten Lichtes aussetzt und die nichtbelichteten Teile des Fotoresistes entfernt, das alles auf eine konventionelle Art und Weise. Teile des Fotoresists des Widerstandszuges verbleiben und decken die Leiterzüge 30 oder Teile davon ab, die auf dem Substrat 12 bleiben sollen. Die Kupferfoliensicht 18 kann dann von Teilen entfernt werden, die nicht von der Widerstandszugmaske überdeckt sind, indem man das Laminat 10 in das oben beschriebene Kupferchlorid/Salzsäure-Ätzmittel eintaucht oder einfach die Kupferfolie 18 damit behandelt. Die Widerstandszugmaske kann dann entfernt werden und man erhält die in Fig. 4 dargestellte Leiterplatte, die aus einem Widerstandszug 40 besteht, der einen Teil der ursprünglichen Chrom/Sauerstoff/Kohlenstoff-Widerstandsschicht 16 enthalten kann mit Vorrichtungen für die elektrische Kopplung eines elektrischen Potentials an dem Widerstandszug 40, die ein Paar leitfähiger Kupferfolien-Endkontaktglieder 42 und 44 aufweisen, die sich in innigem elektrischen Kontakt mit dem Widerstandszug 40 befinden. Wie einem Fachmann der Leiterplattentechnik bekannt ist, stellen die Glieder 42 und 44 Vorrichtungen zur Kopplung des Widerstandszuges 40 an das elektrische Potential dar. Außerdem muß man wissen, daß eine entsprechende Anzahl von Planarwiderständen und Widerstandszügen in Netzwerken angeordnet und durch geeignete Leiter verbunden werden kann und eine Reihe von Widerständen und Widerstandskennwerten ergibt. Die Leiterplatte der Fig. 4 kann einen oder mehrere darauf verbleibende Leitfolienzüge 30 haben, die den elektrischen Strom in konventioneller Weise leiten. Erfindungsgemäß können die Flächenwiderstände der Chrom-Widerstandsschichten oder -züge gezielt verändert werden, indem man den Anteil des aufgetragenen Kohlenstoffes und/oder Sauerstoffes einfach durch Veränderung der Galvanisierungsbedingungen oder der Zusammensetzung des Galvanisierbades ändert. Wie oben dargelegt, kann das Ausgangsmaterial für Kohlenstoff und Sauerstoff eine organische oder, spezifischer, eine aliphatische Säure sein. Vorzugsweise kann das Ausgangsmaterial Propionsäure sein. Aus der Verwendung eines Widerstandsmaterials, das aus einer galvanisch erzeugten Schicht einer Zusammensetzung aus Chrom und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs, z. B. Sauerstoff und/oder Kohlenstoff, besteht, resultieren mehrere Vorteile. Ein Widerstandsmaterial aus Chrom/Kohlenstoff/Sauerstoff widersteht einem Ätzen mit einem Kupferchlorid/Salzsäure-Ätzmittel, und daher kann ein derartiges Ätzmittel verwendet werden, um selektiv Kupfer zu entfernen. Das erleichtert die Regelung des Ätzverfahrens und führt zu einer Erhöhung der Qualität des Endproduktes. Widerstandsschichten aus Chrom/Kohlenstoff/Sauerstoff sind auch gegenüber Korrosion beständig, eine Eigenschaft, die in erheblichem Maße zur Produktstabilität während der Lagerung, bei weiteren Verarbeitungsverfahren und bei den praktischen Anwendungen beiträgt. Obwohl Chrom-Widerstandsschichten mit Chromsäure geätzt werden können, erfordern die Ätzstufen nicht die Verwendung von Chromsäure als ein Reagenz. Dadurch verringern sich die Umweltprobleme im Zusammenhang mit der Beseitigung von Chromsäure und von Chromsäure

verunreinigten Materialien. In dieser Beziehung sind erfindungsgemäße Chromwiderstandsmaterialien auch mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, FeCl_3 , alkalischen ammoniakalischen und CuCl_2 -Ätzmitteln (die Kupfer entfernen) nicht ätzbar, wodurch man ein Ätzmittel wählen kann, das eine geeignete Differential-Ätzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Ätzcharakteristiken der speziell verwendeten Leit- und Widerstandsschichten aufweist.

Unter einem weiteren Aspekt der Erfindung der vorliegenden Anmeldung wird eine Widerstandsschicht hergestellt, die eine galvanisch aufgetragene Schicht einer Zusammensetzung aus Nickel als der normal leitfähigen Metallkomponente und aus einem widerstandserhöhenden Anteil von Schwefel als dem nichtmetallischen Additiv besteht. Somit kann eine Widerstandsschicht aus Nickel/Schwefel erzeugt werden unter Verwendung eines Galvanisierbades, aufbereitet aus einer wäßrigen Lösung, die 100 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 30 g/l Borsäure (H_3BO_3) und 50 g/l Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) enthält. Eine ursprünglich so hergestellte Lösung ist schwach sauer, so daß ihr pH-Wert in der Nähe von ungefähr 3,2 liegt. Der pH-Wert kann vor dem Galvanisieren durch Zugabe einer ausreichenden Menge Natronlauge (NaOH) eingestellt werden, um die Lösung auf ungefähr 6 zu bringen, gemessen mit einem pH-Meßgerät. Die Galvanisierbadlösung kann dann auf eine Temperatur von ungefähr 45°C erwärmt werden, und während sie auf dieser Temperatur gehalten wird, wird eine aufzu Plattierende leitfähige Kupferfolien-schicht als Kathode eines Bechergalvanisiergerätes angeschlossen und in das Galvanisierbad getaucht. Dann läßt man einen elektrischen Strom mit einer Stromdichte von etwa 10 bis ungefähr 431 A/m² durch das Galvanisierbad fließen, worauf die Kupferfolie mit einer aus Nickel/Schwefel zusammengesetzten Schicht überzogen wird.

Als Alternative kann ein Galvanisierbad, das 100 g/l Nickelsulfat, 30 g/l Borsäure und 10 g/l Natriumthiosulfat enthält, verwendet werden. Wiederum ist der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natronlauge auf etwa 6 einzustellen. Das Galvanisieren kann, wie oben dargelegt, erfolgen.

In jedem Fall kann die Stromdichte des durch die Galvanisierlösung fließenden Stromes von etwa 108 bis ungefähr 431 A/m² und die Galvanisierzeit von ungefähr 30 s bei einer Stromdichte von 431 A/m² auf ungefähr 120 s bei einer Stromdichte von 108 A/m² variiert werden.

Nachdem sich die Nickel/Schwefelschicht auf dem Kupferfolien-substrat ausgebildet hat, wird die Mehrschichtfolie aus dem Galvanisierbad herausgenommen. Nach Herausnehmen der mehrschichtigen Widerstandsfolie aus dem Galvanisierbad kann diese als wahlweiser Schritt in eine Lösung aus Chromsäure (CrO_3) mit einer Konzentration von ungefähr 2 g/l getaucht werden, um die mehrschichtige Widerstandsfolie zu stabilisieren.

Die in dem oben beschriebenen Bad und unter Anwendung der oben beschriebenen Galvanisierzeiten und Stromdichten auf einer leitfähigen Kupferfolie aus Nickel und Schwefel ausgebildete Schicht besitzt einen Flächenwiderstand von ungefähr 25 Ohm/Quadrat. Die so gebildeten Nickel-Widerstandsschichten sind sehr stabil, und es wurde festgestellt, daß sogar nach einer Exposition in Luft über längere Zeiträume die Flächenwiderstandswerte im Durchschnitt um weniger als etwa 2% schwanken.

Man kann die durch Galvanisierung einer Nickel/Schwefel-Widerstandsschicht auf einer leitfähigen Kupferschicht erzeugte Mehrschichtfolie verwenden, um ein Laminat für den nachfolgenden Einsatz bei der Herstellung einer Leiterplatte zu erzeugen. Unter Hinweis auf die Fig. 1 und 2 ist das Laminat in diesem Fall vielmehr eine Nickel/Schwefel-Schicht als die oben beschriebene Chrom/Sauerstoff-Schicht. In allen anderen Beziehungen kann das Laminat 10 im wesentlichen das gleiche wie oben beschrieben sein. Demzufolge wird das Laminat 10 aus einer Mehrschichtfolie 14 hergestellt, die eine galvanisch erzeugte Nickel-Widerstandsschicht 16 enthält, die auf das Substrat 12 gebunden oder laminiert ist und aus einer für die Herstellung von gedruckten Schaltungen geeigneten leitfähigen Kupferschicht 18 besteht. Und unter einem begrenzten großtechnischen Aspekt vor der Verwendung als das katodische Substrat in dem Galvanisierbad die leitfähige Kupferfolie 18 vorzugsweise stabilisiert werden, um damit ihre Beständigkeit gegenüber Oxydation zu verbessern.

Das Laminat 10, das eine Nickel/Schwefel-Widerstandsschicht 16 enthält, kann durch Anwendung von Temperatur und Druck, wie oben dargestellt, hergestellt werden. Das sich ergebende Laminat kann einem Ätzprozeß unterzogen werden, um eine Leiterplatte herzustellen. Wie oben beschrieben, kann ein Fotoresist aufgetragen und einem ausgewählten Muster von ultraviolettem Licht ausgesetzt werden. Was nach einer geeigneten Entwicklung bleibt, ist eine gemusterte Fotoresistschicht oder eine leitfähige Zugmaske, die Teile der leitfähigen Kupferfolien-schicht 16 abdeckt und andere Teile unbedeckt läßt. Die Mehrschichtfolie 14 des Laminats 10 kann dann einem Ätzmittel aus Kupferchlorid-Salzsäure, wie oben beschrieben, ausgesetzt werden. Das Ätzbad kann 200 g/l Kupferchlorid und 127 ml/l konstante Salzsäure enthalten. Während des Äzens kann das Ätzbad vorzugsweise bei einer Temperatur von ungefähr 52°C gehalten werden. Mit einem solchen Ätzbad werden die Kupferfolie 18 und die Nickel/Schwefelschicht 16 von jenen Bereichen beseitigt, die nicht durch die Fotoresistmaske abgedeckt sind.

Wird das Laminat wie oben hergestellt bearbeitet, kann ein nichterkannter Rest auf dem Substrat 12 zurückbleiben. Diesen Rest kann man unter Verwendung eines Restablöse-Ätzmittels, hergestellt aus 300 g/l Chromsäure und 30 ml/l konzentrierter Salzsäure, entfernen. Dieses Bad kann auf einer Temperatur von 45°C gehalten werden, und das Ablösen muß in etwa 15 s erreicht sein. Das verbleibende Fotoresist wird dann von der Kupferschicht 18 entfernt, und es verbleibt ein Muster von Leitfolienzügen 30, wie in Fig. 3 veranschaulicht. Jeder Leitfolienzug 30 hat eine äußere Schicht der leitfähigen Kupferfolie 18 und eine darunterliegende Schicht der Nickel-Widerstandsschicht 16, die an das Substrat 12 gebunden ist.

Um ein oder mehrere Planarwiderstände abzugrenzen, kann man einen Widerstandszug abgrenzende Schicht eines fotopolymeren Filmresists auf das bestückte Mehrschichtlaminat oder die Leiterplatte 10 auftragen. Ein zweites Fotoresistmuster kann man abgrenzen, indem man das Fotoresist einem Ultraviolettlicht-Muster aussetzt. Das Fotoresist kann dann in geeigneter Weise entwickelt werden. Unentwickelte Teile des Widerstandsleiterzug-Fotoresist werden entfernt, und die verbleibenden Teile stellen eine Widerstandsschicht-Maske dar, die die Leitfolienzüge 30 oder Teile davon bedeckt, die auf dem Substrat 12 bleiben sollen. Andere Teile der Leitfolienzüge 30 werden nicht von der Widerstandsleiterzug-Maske bedeckt. Die exponierten Teile der Kupferfolien-schicht 18 der Leitfolienzüge 30 können dann entfernt werden, indem man die Kupferschicht 18 mit einem bevorzugten Ätzmittel behandelt, das aus einer wäßrigen Lösung besteht, die 300 g/l Chromsäure und 30 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält. Bei einer Temperatur von 45°C greift im allgemeinen das aus Chromsäure/Schwefelsäure bestehende bevorzugte Ätzmittel die Nickel/Schwefel-Widerstandsschicht 16 nicht an.

Nach Entfernung der Widerstandsleiterzug-Maske ergibt sich eine Leiterplatte mit dem Widerstandsleiterzug 40, bestehend aus einer Nickel/Schwefelzusammensetzung und Vorrichtungen für die elektrische Kopplung eines Potentials an den

Nickel/Schwefel-Widerstandsleiterzug 40, bestehend aus einem Paar leitfähiger Kupferfolien-Endkontaktglieder 42 und 44, die sich in innigem elektrischen Kontakt mit dem Widerstandsleiterzug befinden, wie das am besten aus Fig. 4 ersichtlich ist. Die Leiterplatte kann auch eine oder mehrere verbleibende Folienleiterzüge 30 haben, die den elektrischen Strom in konventioneller Weise leiten und/oder eine Anzahl in einem entsprechenden Netzwerk angeordnete Widerstandsleiterzüge 40.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Nickel/Schwefel-Widerstandsmaterials verwendet man ein Bad, welches Nickelsulfat als Ausgangsmaterial für das normal leitfähige Metall Nickel, Natriumthiosulfat als Ausgangsmittel eines nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs und Borsäure als pH-Puffermittel enthält. Die Konzentration der einzelnen Materialien kann zur Erzielung unterschiedlicher Effekte verändert werden. Höhere Nickelsulfat-Konzentrationen im Bad führen generell zu höheren Nickelkonzentrationen in den galvanisch erzeugten Widerstandsschichten und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit und erniedrigen im Ergebnis den Schichtwiderstand der galvanisch aufgetragenen Schicht. Höhere Niveaus von Nickelsulfat führen jedoch meistens durch Ausschleppen zu einem größeren chemischen Verlust während des Galvanisierungsprozesses. Höhere Konzentrationen von Natriumthiosulfat erzeugen generell höhere Schwefelniveaus in der galvanisch aufgetragenen Widerstandsschicht und erhöhen dadurch – zumindest im allgemeinen – den Flächenwiderstand der galvanisch aufgetragenen Schicht.

Bei der Herstellung der Nickel/Schwefel-Widerstandsschichten kann man die Stromdichte und die Galvanisierzeit zur Erzielung unterschiedlicher Ergebnisse variieren. Da, zumindest im allgemeinen, die Querschnittsfläche der Nickel/Schwefel-Schicht den Flächenwiderstand bestimmt, erzeugt eine unterschiedliche Schichtdicke unterschiedliche Widerstände. Indem man einen bestimmten Betrag einer Coulomb-Ladung durch die Lösung leitet, wird eine bestimmte begrenzte Metalldicke abgeschieden. Die Stromdichte kann von etwa 10 bis ungefähr 431 A/m² und die Galvanisierzeit von etwa 30 bis ungefähr 120 Sekunden für jede Stromdichte variiert werden. Innerhalb dieser Bereiche nimmt die Dicke der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht linear mit der erhöhten Galvanisierzeit zu, und somit nimmt der Flächenwiderstand mit der erhöhten Galvanisierzeit ab. Nickel/Schwefel-Widerstandsschichten, die erfindungsgemäß auf eine leitfähige Kupferfoliensicht unter Anwendung einer elektrischen Ladung von 1 200 Coulomb galvanisch aufgetragen wurden, haben eine Stärke von etwa 0,4 µ und Flächenwiderstände von ungefähr 25 Ohm/Quadrat.

In Übereinstimmung mit der Erfindung wird meistens angenommen, daß Unreinheiten und Defekte im Kristallgitter eines galvanisch erzeugten Materials die Wirkung einer Verringerung der Leitfähigkeit gegenüber der eines reinen massiven Materials haben. Die auf Kupfersulfat oder alle anderen Substrate zu diesem Zweck galvanisch aufgetragenen Chrom- und Nickelschichten haben eine materialeigene geringere Leitfähigkeit (oder höheren Flächenwiderstand) der entsprechenden metallischen Chrom- und Nickelschichten. Man nimmt an, daß die höheren Flächenwiderstände der Chrom und Nickel enthaltenden Widerstandsschichten durch den Einschluss von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverunreinigungen in dem metallischen Überzug ansteigen. Durch den materialeigenen größeren Flächenwiderstand kann die Schicht über die gesamte Fläche des Leiters aufgetragen werden, ohne die Notwendigkeit der Verwendung mechanischer oder chemischer Mittel in der Verdünnung oder Entfernung der Schichten in ausgewählten Bereichen, um damit die effektive Querschnittsfläche der Schicht zur Erzielung des gewünschten Flächenwiderstandes an örtlich begrenzten Stellen zu verringern. Eher kann man den gewünschten Flächenwiderstand einfach durch Variierung des Chemikaliengehaltes im Galvanisierbad und/oder der Galvanisierungsbedingungen erreichen.

Die erfindungsgemäßen Widerstandsschichten werden auf eine solche Weise verwendet, daß sie vollkommen die Leitflächen bedecken. Außerdem bedeckt die Widerstandsschicht vollständig das elektrische Substrat, nachdem die Widerstandsschicht auf ein dielektrisches Substrat laminiert und das Kupfer in dem gewünschten Bereich entfernt wurde. Wenn der Widerstand durch Anwendung einer geeigneten Maschenführung und technischen Bearbeitung richtig abgegrenzt wurde, ist eine Nachbearbeitung des Widerstandsmaterials durch mechanische und/oder chemische Mittel nicht erforderlich, um den gewünschten Widerstand zu erzielen.

Die Dicke der Widerstandsschicht 16 kann z. B. – ob es eine Chrom/Sauerstoff/Kohlenstoff-Zusammensetzung oder eine Nickel/Schwefel-Zusammensetzung ist – variiert werden, um die technisch geforderten Dimensionen des Planarwiderstands und dessen Flächenwiderstand zu erreichen. Die Dicke der leitenden Kupferschicht 18 beeinflusst den ohmschen Widerstand des Widerstandes nicht. Charakteristischerweise hat eine erfindungsgemäß hergestellte Widerstandsschicht 16 zur Erzielung eines Flächenwiderstandes von 25 Ohm/Quadrat eine Dicke im Bereich zwischen etwa 0,1 und ungefähr 0,4 µ.

Gemäß der Erfindung erstreckt sich der beabsichtigte Flächenwiderstandsbereich von etwa 15 bis ungefähr 1 000 Ohm/Quadrat. Man kann Funktionswiderstände mit jedem Flächenwiderstand in diesem Bereich herstellen, indem man die Geometrie des geätzten Widerstandes regelt, z. B. durch Variierung der Länge und Breite des geätzten Widerstandes auf der Leiterplatte. Innerhalb dieses Widerstandsbereichs wird ein Flächenwiderstandswert von ungefähr 25 Ohm/Quadrat zur Vereinfachung des Produktionsprozesses bevorzugt. Somit kann durch Regelung der Galvanisierzeit fast jede der oben beschriebenen Galvanisierbadbedingungen, z. B. Konzentration der Badbestandteile und Temperatur, zur Herstellung von Widerständen angewandt werden, die einen Flächenwiderstand von etwa 25 Ohm/Quadrat haben.

Kombiniert mit einer geeigneten physikalischen und topographischen Ausführung kann man Flächenwiderstände von 25, 100 und 1 000 Ohm/Quadrat gemäß der vorliegenden Erfindung erzielen und problemlos zur Herstellung von Planarwiderständen verwenden, die ohmsche Widerstände im technisch wünschenswerten Bereich von 1 Ohm bis 1 Mega-Ohm aufweisen.

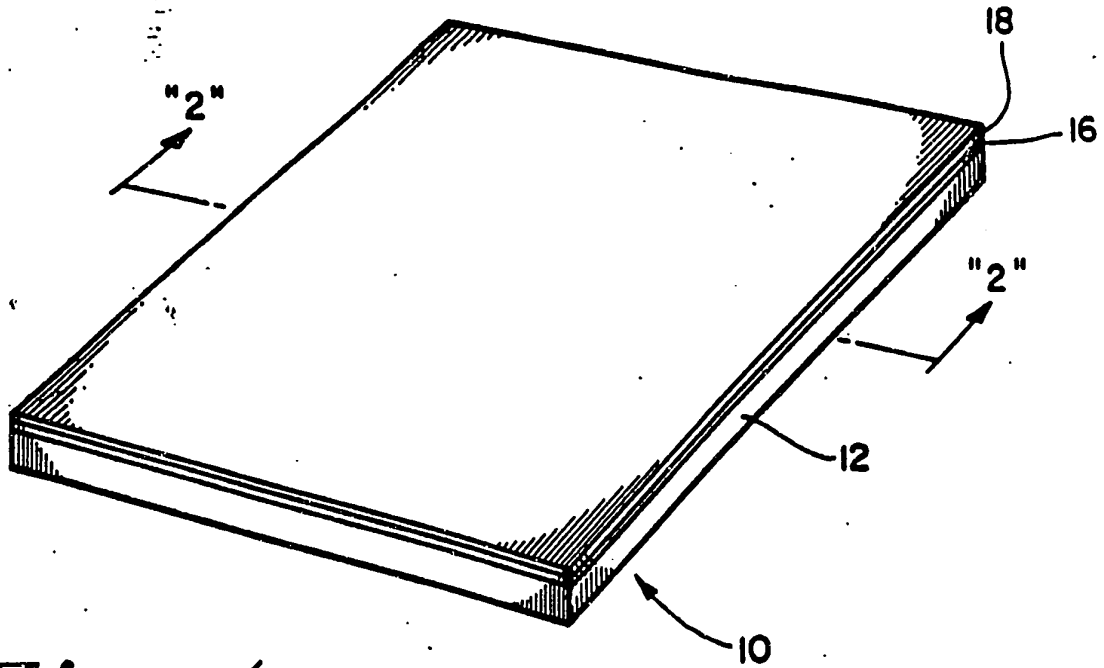


Fig. 1

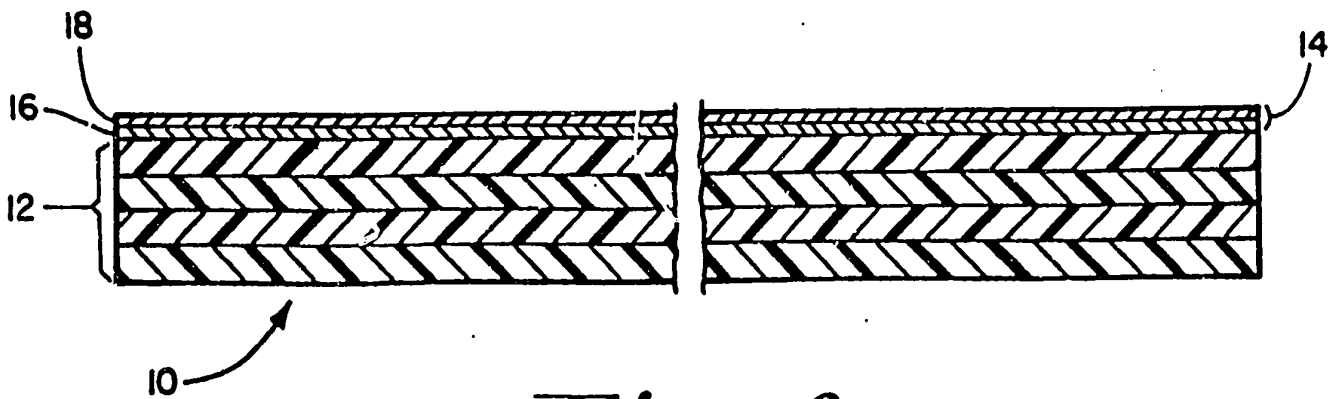
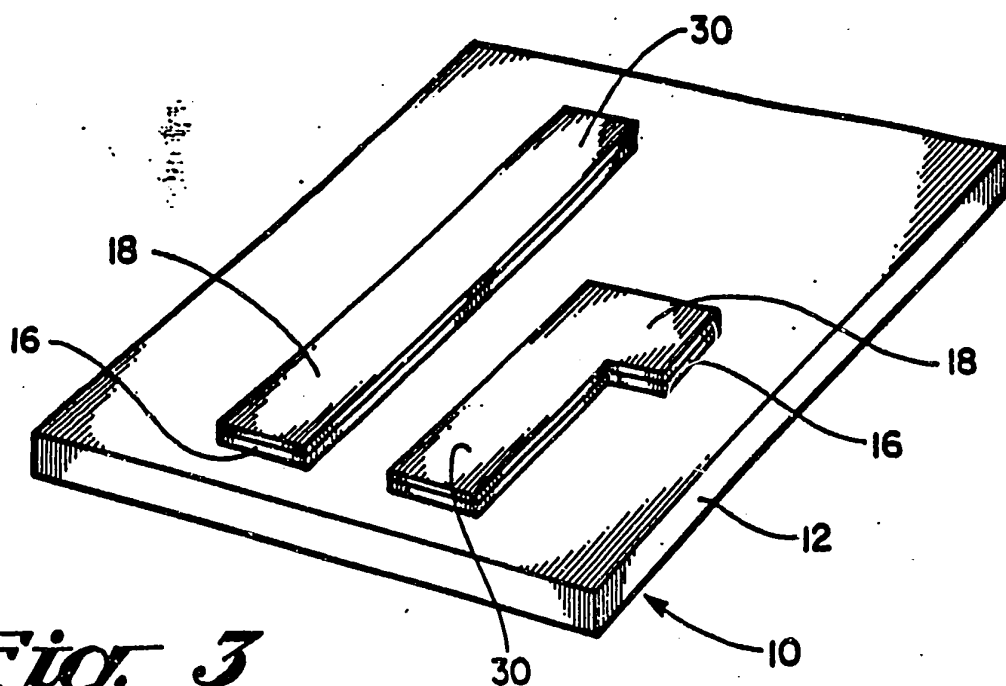
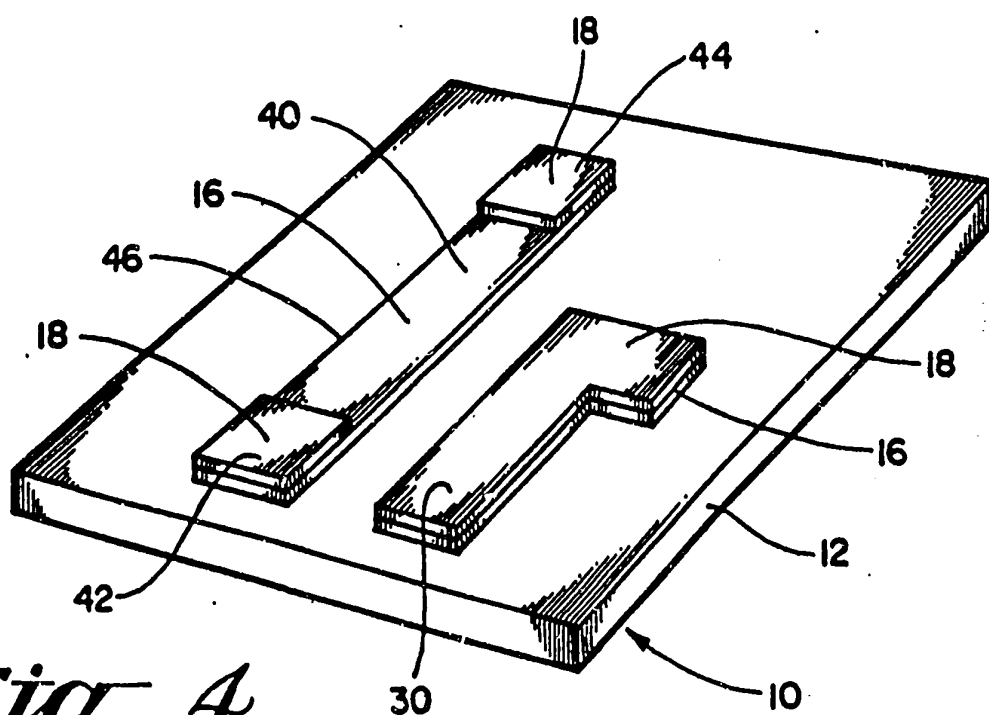


Fig. 2

*Fig. 3**Fig. 4*