



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 298 292 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 D 3/02
C 25 D 5/10
C 25 D 5/56
H 05 K 1:03
H 05 K 3:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 25 D / 344 291 7	(22)	24.02.89	(44)	13.02.92
(31)	160794	(32)	26.02.88	(33)	US
	160795		26.02.88		
	307493		09.02.89		

(71)	siehe (73)
(72)	Clouser, Sidney J.; Lee, Chinho; Prokop, Mary K.; Whewell, Christopher J., US
(73)	Gould Inc., Rolling Meadows, Illinois, US
(74)	Türk, Gille, Hrabal, Patentanwälte, Brucknerstraße 20, W - 4000 Düsseldorf 13, DE

(54) **Galvanisierbad zur galvanischen Abscheidung einer Widerstandsschicht**

(57) Es wird ein Galvanisierbad zur galvanischen Abscheidung einer Widerstandsschicht beschrieben, die sich aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und aus Kohlenstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel als widerstandserhöhendes Additiv zusammensetzt. Das Bad ist eine wässrige Lösung, die eine Quelle für die normal leitfähige Metallkomponente und eine Quelle für das nichtmetallische Additiv sowie gegebenenfalls einen Katalysator enthält. Die Widerstandsschicht findet bei der Herstellung gedruckter Leiterplatten in der Elektronik Verwendung.

Patentansprüche:

1. Galvanisierbad zur galvanischen Abscheidung einer Widerstandsschicht zur Herstellung von gedruckten Leiterplatten, wobei die Widerstandsschicht eine Zusammensetzung aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs darstellt, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel ist, **gekennzeichnet durch** eine wäßrige Lösung, die ein erstes Ausgangsmaterial der normal leitfähigen Metallkomponente und ein zweites Ausgangsmaterial des nichtmetallischen widerstandserhöhenden Additivs Kohlenstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel enthält.
2. Galvanisierbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial eine Quelle für Chrom ist.
3. Galvanisierbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial eine Quelle für Nickel ist.
4. Galvanisierbad nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Schwefel ist.
5. Galvanisierbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Sauerstoff ist.
6. Galvanisierbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Kohlenstoff ist.
7. Galvanisierbad nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial eine Quelle für Sauerstoff und Kohlenstoff ist.
8. Galvanisierbad nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial aus einer wasserlöslichen organischen Säure oder deren ionisierbarem Salz besteht:
9. Galvanisierbad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder einem Alkalimetallsalz einer solchen Säure besteht.
10. Galvanisierbad nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Ausgangsmaterial Propionsäure ist.
11. Galvanisierbad nach Anspruch 1 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bad ferner einen Katalysator enthält.
12. Galvanisierbad nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator Oxyhalogenionen enthält.
13. Galvanisierbad nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator Anionen einer wasserlöslichen, ioinisierbaren Oxydationsverbindung enthält, deren Anionen nicht in der Lage sind, zur Abscheidung einer Metallkomponente beizutragen.
14. Galvanisierbad nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannten Anionen Oxyhalogenionen sind.
15. Galvanisierbad nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anionen Periodat-, Iodat-, Perbromat-, Perchlorat- oder Chlorationen sind.
16. Galvanisierbad nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anionen Chlorationen sind.
17. Galvanisierbad nach Anspruch 11 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator Sulfationen enthält.
18. Galvanisierbad nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial CrO_3 und das zweite Ausgangsmaterial Propionsäure ist und daß der Katalysator ein Alkalimetall-Chloratsalz enthält.
19. Galvanisierbad nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bad fernerhin Sulfationen enthält.
20. Galvanisierbad nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Ausgangsmaterial NiSO_4 und das zweite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist.
21. Galvanisierbad nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bad fernerhin Borsäure enthält.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Erfindungsgebiel

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Galvanisierbad zur galvanischen Abscheidung von elektrischen Metall-Widerstandsschichten.

Stand der Technik

Seit 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 Abscheidungsverfahren 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 Arbeiten sind in einem Artikel von Mahler mit dem Titel „Planarwiderstandstechnik für Hochgeschwindigkeits-Mehrlagenleiterplatten“.

Electronic Packaging & Production, Januar 1986, Seiten 151–154 zusammengefaßt.

Bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der ätzbaren, galvanisch aufgetragenen Schichten aus widerstandsbildenden Werkstoffen wurden von Castonquay erzielt, siehe US-A-3.857.683, US-A-3.808.576 und WO 86/07100.

Eine große Anzahl binärer Legierungen werden in US-A-3.857.683 angegeben, die als Widerstandsschichten brauchbar sind. Allerdings haben die meisten dieser Legierungen spezifische Widerstände, die für praktische Zwecke zu niedrig sind. Außerdem sind in vielen Fällen die Bestandteile für die entsprechenden Galvanisierbäder zur Herstellung der Legierungen schwer zugänglich, sind teuer und in einigen Fällen schwierig und/oder gefährlich zu handhaben. Beispielsweise werden in den Beispielen XI und XXXI der US-A-3.857.683 Fluoborate von Antimon und entweder Kobalt oder Nickel und Flußsäure zur Herstellung von Kobalt-Antimon- beziehungsweise Nickel-Antimon-Legierungen benötigt.

In jedem Fall sind aus diesem oder jenem Grund und wie in US-A-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 US-A-3.808.576 enthält die Widerstandsschicht bis zu 30 Ma.-% Phosphor, und das Bad, aus dem sie abgeschieden 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 widerstandsbildende 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 widerstandsbildenden Materialien fortgesetzt, die problemlos und reproduzierbar galvanisch abgeschieden werden könnten und eine Widerstandsschicht bilden, die einfach unter Verwendung sicherer Ätzmittel zu ätzen ist, um Leiterplatten mit Widerstandsbahnen und -segmenten herzustellen, die großtechnisch geeignete und brauchbare Widerstandskennwerte aufweisen. Die in der vorliegenden Anmeldung offenbarte Erfindung liefert Galvanisierbäder, mit denen solche Schichten erhältlich sind.

Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung betrifft nun ein Galvanisierbad zur galvanischen Abscheidung von Widerstandsschichten, welche aus einem normalerweise leitfähigen Metall und einem den Widerstand erhöhenden nichtmetallischen Additiv entstehen, und das erfindungsgemäße Galvanisierbad ist gekennzeichnet durch eine wäßrige Lösung, enthaltend ein erstes Ausgangsmaterial einer normal leitfähigen Metallkomponente und ein zweites Ausgangsmaterial eines nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs, das mindestens eines der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel ist.

In einer Form der Erfindung kann es sich bei der normal leitfähigen Metallkomponente um Chrom handeln, und das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv ist Sauerstoff und Kohlenstoff. In einer weiteren Form der Erfindung ist die normal leitfähige Metallkomponente Nickel und das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv Schwefel. In den Fällen, in denen das Ausgangsmaterial des nichtmetallischen, widerstandserhöhenden Additivs Sauerstoff und/oder Kohlenstoff erzeugt, kann ein solches Ausgangsmaterial eine wasserlösliche organische Säure und deren ionisierbares Salz sein. Insbesondere kann ein solches Ausgangsmaterial Ameisensäure oder Essigsäure, Propionsäure oder ein alkalisches Metallsalz einer solchen Säure sein. Und in der bevorzugten Form der Erfindung ist das Ausgangsmaterial für Sauerstoff und Kohlenstoff Propionsäure. In der Form der Erfindung, bei der das nichtmetallische, widerstandserhöhende Additiv Schwefel ist, besteht dessen Ausgangsmaterial vorzugsweise aus Natriumthiosulfat.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Galvanisierbad einen Katalysator enthalten. Unter einem bevorzugten Aspekt der Erfindung kann der Katalysator Oxyhalogenanionen, z. B. Periodat-, Iodat-, Perbromat-, Bromat-, Perchlorat- oder Chlorationen aufweisen. Der Katalysator kann auch Sulfationen enthalten. In der Form der Erfindung, bei der die normal leitfähige Metallkomponente Chrom ist, kann man Chromtrioxid als Ausgangsmaterial für Chrom verwenden. In der Form der Erfindung, bei der die normal leitfähige Metallkomponente Nickel ist, kann man Nickelsulfat als Ausgangsmaterial für Nickel verwenden.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

In den Zeichnungen sind schematisch Produkte dargestellt, die durch galvanische Prozesse nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

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

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsarten der Erfindung

Wie oben erläutert, liefert die hier beschriebene Erfindung galvanisch hergestellte elektrische Mehrschicht-Widerstandsfolien, die eine Isolierschicht, eine galvanisch hergestellte Metallwiderstandsschicht und eine leitfähige Schicht beinhalten. Allgemein ausgedrückt kann die leitfähige Schicht jedes zur Zeit allen Fachleuten auf dem Gebiet der Leiterplattentechnik bekannte leitfähige Material inkl. Kupfer, Nickel usw. sein. Die angewandte 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. Bei der bevorzugten Form der Anwendung des Bades wird jedoch die Widerstandsschicht direkt auf die matte Seite der leitenden Schicht galvanisch aufgetragen. Das elektrische Widerstandsmaterial enthält eine galvanisch aufgebrachte Schicht, die aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs zusammengesetzt ist, bei dem es sich um Kohlenstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel handelt. Als Metallkomponente kann 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.

Die 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 leitet und galvanisch aus einer wäßrigen Lösung auftragbar ist. Nickel und Chrom werden bevorzugt. Das nichtmetallische Additiv kann eines oder mehrere der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel sein. Vorzugsweise handelt es sich beim Widerstandsmaterial um ein galvanisch abscheidbares zusammengesetztes Gemisch aus Chrom, Kohlenstoff und Sauerstoff (Chrom-Kohlenstoff-Sauerstoff) oder ein galvanisch abgeschiedenes zusammengesetztes Gemisch aus Nickel und Schwefel (Nickel-Schwefel). Die bevorzugte Widerstandsschicht kann weiterhin so charakterisiert werden, daß sie einen spezifischen Volumenwiderstand über 600 Mikrohm · cm hat und aus einer wäßrigen Lösung abscheidbar ist, die eine reproduzierbare Ausbeute einer festhaftenden Schicht ergibt, die man an ein isolierendes Substrat ohne Verlust physikalischer Integrität binden kann, die nicht radioaktiv ist, die einen Schmelzpunkt und kristallographische Phasenübergänge – wenn überhaupt – bei Temperaturen über 450°F hat, die einen Temperaturkoeffizienten des Widerstands unter etwa 300 ppm/°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 ausreichend chemisch beständig ist, um normale Einsatzbedingungen zu überstehen, wenn sie einwandfrei durch Passivierung, Anodisierung, Übersichten oder Beschichten mit einer organischen oder anorganischen Schicht geschützt sind.

Die genannte Widerstandsschicht wird aus einem erfindungsgemäßen wäßrigen Galvanisierbad auf eine leitfähige Folie, z. B. eine stabilisierte Kupferschicht, aufgetragen. An diesem Punkt ist es von Vorteil, wenn auch nicht notwendig, die so hergestellte Doppelschicht in Luft oder in einer kontrollierten Atmosphäre auf eine erhöhte Temperatur zu bringen. 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 härtbarer organischer Harze imprägniert wurde. Die Mehrschichtfolie und das vorimprägnierte Fiberglasgewebe (Prepreg) werden dann zusammen nach üblichen Verfahren gebunden, wie Pressen bei 250 bis 750 psi und 350 bis 450°F für 40 Minuten bis 2 Stunden, um ein Laminat zu bilden, das aus einer Isolierschicht, einer daran gebundenen galvanisch aufgetragenen elektrischen Widerstandsschicht und einer an der Widerstandsschicht haftenden leitfähigen Schicht besteht.

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 eines oder mehrere der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel ist. Das Ausgangsmaterial des nichtmetallischen Additivs ist meistens eine Verbindung, die in dem wäßrigen Medium des Bades löslich ist und die nicht durch andere Bestandteile zersetzt wird. Andererseits muß das Ausgangsmaterial nach der Anwendung des Galvanisierstromes im Galvanisierbad einer Zersetzung ausgesetzt werden. Nach Zersetzung des Ausgangsmaterials werden Kohlenstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel aus dem Ausgangsmaterial freigesetzt und in die galvanisch aufgebrachte 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 enthält vorzugsweise Chromtrioxid von etwa 25 bis etwa 450 g/l, Schwefelsäure von etwa 0,1 bis etwa 2,35 g/l, Oxyhalogensäureanionen von etwa 0 bis etwa 50 g/l und etwa 20 bis etwa 300 g/l einer organischen, vorzugsweise aliphatischen Säure. 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. Der Widerstand schwankt mit dem Anteil des Additivs. Somit wird der Widerstand 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 dem spezifischen Widerstand 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 50 A pro Quadratfuß 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 Galvanisierertechnik vertrauten Fachleuten bekannt sind.

Die so erzeugten Widerstandsschichten müssen 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. Im allgemeinen haben jedoch die erfindungsgemäßen Widerstandsschichten eine Dicke im Bereich von etwa 0,1 bis ungefähr 0,4 Mikrometer. Es wird jedoch von den Fachleuten der Galvanotechnik angenommen, daß galvanisch erzeugte Schichten u. ä. eine raue Oberfläche haben, so daß spezifische Werte für die Dicke in Wirklichkeit 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 Kalisalze der Chlorsäure verwendet, das heißt entweder Natrium- oder Kaliumchromat, 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 Widerstand 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 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 600 Ohm · cm aufweist und das in Form einer Schicht galvanisch aufgetragen wird mit einer Dicke von ungefähr 0,1 bis etwa 0,4 Mikrometer 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. Hoher 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 75 bis ungefähr 300 Ampere pro Quadratfuß und schwanken von einer Badzusammensetzung zur 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 Galvanisierungsprozesses 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 geringere Gleichmäßigkeit ergeben. Im Hinblick auf den Elektrodenabstand führen größere Abstände zu einem höheren ohmschen Spannungsabfall, tragen aber zu einer besseren Stromverteilung und damit zu einer besseren Gleichmäßigkeit bei. In einer bevorzugt angewendeten horizontalen Zelle von 5 Zoll $\times$ 5 Zoll wurde ein Abstand von 2 Zoll umfassend mit guten Ergebnissen getestet. Die Strömungszustände 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 wünschenswert. Die Verwendung von Substraten mit einem geringen Rauigkeitsgrad kann jedoch zu einer Doppelschichtfolie führen, die eine nicht ausreichende 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 oder aus Bädern, die nur Oxyhalogenanionen, Chromtrioxid und die organische Säure enthalten. Die Verwendung von Oxyhalogenanionen ermöglicht jedoch ein gegenüber erhöhten Sulfatkonzentrationen widerstandsfähigeres Bad. Sind beispielsweise keine Oxyhalogenanionen vorhanden, erhält man geringe Ergebnisse, wenn Sulfationen in Mengen von mehr als 0,5 g/l vorhanden sind. Sind jedoch Oxyhalogenanionen vorhanden, ergeben noch Sulfationenkonzentrationen über 2,0 g/l für den Abscheideprozeß eine sehr hohe Effektivität. Wird das Bad bei höheren Konzentrationen an Oxyhalogenanionen betrieben, muß man sich natürlich darüber im klaren sein, daß die Bildung explosiver Oxide aus den Halogenen auftreten kann. Aus diesem Grunde wird vorgeschlagen, daß die Oxyhalogenanion-Konzentrationen 7 oder 8 g/l nicht überschreiten dürfen. Erfindungsgemäß 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 1-5 veranschaulicht, in denen Ergebnisse von Untersuchungen dargestellt werden, die in Systemen mit Chromtrioxid, Schwefelsäure und Essigsäure durchgeführt wurden. Die Einflüsse einer einzelnen Änderung der Konzentration von Chromsäure, Essigsäure und Schwefelsäure sind in den Tabellen 1, 2 bzw. 3 dargestellt. Bei diesen drei Lösungsbestandteilen ist der 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 bedeutet 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 etwa 250 ppm liegt. Der Flächenwiderstand der galvanisch erzeugten Widerstandsschicht ist gegenüber der Veränderung der Konzentration der anderen Bestandteile nicht so empfindlich. Allerdings sind die Einflüsse der Variierung der Konzentrationen dieser Bestandteile ähnlich wie bei den Schwefelsäureinflüssen, insofern, daß man eine Bedingung erkennen kann, bei der sich der Flächenwiderstand auf seinem minimalen Wert 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 Chromsäuremenge im Galvanisierbad auf den Widerstand von Chromwiderstandsschichten

Lösungschemie	-	CrO ₃ :	variiert
		Essigsäure:	200 g/l
		H ₂ SO ₄ :	250 ppm

Lösungstemperatur: 27,5°C

CrO ₃	S. D. * $\times$ Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
200	300 ASF ⁺⁺ $\times$ 120 s	76,0
225	300 ASF ⁺⁺ $\times$ 120 s	50,5
250	300 ASF ⁺⁺ $\times$ 120 s	58,6
275	300 ASF ⁺⁺ $\times$ 120 s	45,7
300	300 ASF ⁺⁺ $\times$ 120 s	51,9
200	300 ASF $\times$ 140 s	43,9
225	300 ASF $\times$ 140 s	46,3
250	300 ASF $\times$ 140 s	37,4
275	300 ASF $\times$ 140 s	24,9
300	300 ASF $\times$ 140 s	37,1

+ S. D. = Stromdichte.

++ ASF = Ampere pro Quadratfuß.

Tabelle 2:

Einfluß der Essigsäurekonzentration im Galvanisierbad auf den Widerstand der Chrom-Widerstandsschicht

Lösungsschemie	– CrO ₃ :	275 g/l
	Essigsäure:	variiert
	H ₂ SO ₄ :	220 ppm

Lösungstemperatur: 30°C

Essigsäure (g/l)	S. 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	26,6
220	300 ASF × 135 s	43,5
230	300 ASF × 135 s	42,3

Tabelle 3:

Einfluß der Schwefelsäuremenge im Galvanisierbad auf den Widerstand der Chrom-Widerstandsschicht

Lösungsschemie	– CrO ₃ :	247,5 g/l
	Essigsäure:	211,5 g/l
	H ₂ SO ₄ :	variiert

Lösungstemperatur: 28°C

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

Die nachstehende Tabelle 4 veranschaulicht die Tatsache, daß die bevorzugte Lösungstemperatur zwischen etwa 28°C 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 ₂ SO ₄ (ppm)
1	247,5	211	200
2	272	200	236
Lösungstemp. (°C)	Lösung	S. D. × Zeit	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
28	1	300 ASF × 160 s	54,9
38	1	300 ASF × 160 s	49,7
48	1	300 ASF × 160 s	135
21,5	2	300 ASF × 140 s	35,8
25	2	300 ASF × 140 s	31,3
28	2	300 ASF × 140 s	22,4
29	2	300 ASF × 140 s	22,4
33	2	300 ASF × 140 s	21,5
36,5	2	300 ASF × 140	30,7

Tabelle 5 zeigt, daß der Flächenwiderstand der galvanisch aufgetragenen Widerstandsschicht bei einer Stromdichte von 300 Ampère pro Quadratfuß niedriger ist als bei einer Stromdichte von 600 Ampère pro Quadratfuß.

Tabelle 5:

Einfluß der Veränderung der Galvanisierstärke auf den Widerstand der Chromwiderstandsschicht

Lösungsschemie	–	CrO ₃ :	247,5 g/l
		Essigsäure:	211 g/l
		H ₂ SO ₄ :	250 ppm

Lösungstemperatur: 28°C

S. D. × Zeit	Ladungsdichte (Coul./ft ²)	Flächenwiderstand (Ohm/Quadrat)
300 ASF × 200 s	60 000	10,5
600 ASF × 100 s	60 000	62,3
300 ASF × 240 s	72 000	8,5
600 ASF × 120 s	72 000	45,5
300 ASF × 280 s	84 000	7,0
600 ASF × 140 s	84 000	34,8

Die Abscheidung von Chrom wird gefördert, wenn man Natriumchlorat einem Widerstandschrom-Galvanisierbad zusetzt, das 300 g/l CrO₃, 200 g/l Essigsäure und 100 ppm 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 300 Ampère pro Quadratfuß, die Badtemperatur 30°C und die Galvanisierzeit 45 s. Es wird angenommen, daß das Vorhandensein von Chlorat einfach zu einem Anstieg der Abscheidengeschwindigkeit des Chroms führt. Wenn Chlorate 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 g/l	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 300 g/l CrO₃, 15 ml/l Propionsäure und 3 g/l Natriumchlorat enthält. Die Galvanisierbedingungen waren eine Badtemperatur von 22°C, eine Stromdichte von 75 Ampère/Quadratfuß und eine Galvanisierzeit von 45 s. Die so hergestellte Widerstandsschicht hatte einen Flächenwiderstand von 25 Ohm/Quadrat.

Bis jetzt 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/Quadrat erzielt.

Tabelle 7:
Bevorzugte Galvanisierbadrezepturen und Durchführungsarten

	Rezepturen		
	I	II	III
CrO ₃ (g/l)	300	300	300
H ₂ SO ₄	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,3
Natriumchlorat (g/l)	–	2,5	3,0
Essigsäure (g/l)	150	150	–
Propionsäure (ml/l)	–	–	40
Lösungstemp. (°C)	28–30	28–30	28–30
Stromdichte (ASF)	300	300	75
Galvanisierzeit (s)	100	25–30	44
Elektrodenabstand (Zoll)	2	2	2
Substrat	LP – P & S	LP – P & S	LP – P & S ⁺
Rühren	kein	kein	kein

+ Dieses Zeichen bezieht sich auf eine schwach profilierte (LP) Kupferfolie mit einer Stärke von etwa 35 Mikron und einer durchschnittlichen Rauheit unter etwa 1 Mikron und die eben (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 Mikron und eine leitfähige Kupferschicht mit einer Dicke von ungefähr 35 Mikron 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 wie oben hergestellte Mehrschichtfolie wurde mit der leitfähigen Kupferschicht nach außen mit einem Prepreg fest verbunden, das aus mehreren Glasgewebeschnitten bestand, die zuvor mit einem teilweise ungehärteten Epoxyharz beschichtet worden waren. Solche Prepregs sind den Fachleuten gut 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 Lamiat 10, wie in den Figuren 1 und 2 veranschaulicht, wobei die Mehrschichtfolie 14, die leitfähige Kupferschicht 18, die Chrom-Widerstandsschicht 16 und eine durch Wärme und Druck auf dem Prepreg erzeugte Isolierschicht 12 dargestellt ist. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Dicke der in den Figuren dargestellten einzelnen Lagen nicht unbedingt maßstabgerecht ist.

Man kann die erfindungsgemäße Widerstandsschicht in Verbindung mit jeder den Fachleuten der Leiterplattenindustrie bekannten leitfähigen Folie anwenden. Beispielsweise kann man die Widerstandsschicht auf alle behandelten oder unbehandelten Kupferfolien galvanisch auftragen. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, 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 Oxidation zu verhindern. Man muß jedoch erkennen, daß es wünschenswert sein kann, die Widerstandsschicht auf eine unbehandelte Folie oder auf eine solche aufzutragen, die vollkommen bindungsbehandelt wurde. Andere leitfähige Folien, die in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung Anwendung finden können, sind z. B. gewalzte Kupfer- oder galvanisch hergestellte Nickelfolien.

Die Isolierschicht braucht nicht, wie oben ausgeführt, unbedingt ein Prepreg zu sein. Eine Mehrschichtfolie, z. B. die oben beschriebene Folie 14, kann auch an einen haftfähigen beschichteten Polyesterfilm gebunden werden. Bei einer Laminierungstemperatur von 300°C, Drücken im Bereich von 40 bis 300 psi und Preßzeiten von 10 bis 90 s wurden Lamine mit Polyester-Isolierschichten erhalten, die Ablösefestigkeiten über 9,5 lbs/Zoll hatten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Widerstandsschichten zeichnen sich durch eine hervorragende Wärme- und Alterungsbeständigkeit aus. Die Chrom-Widerstandsschichten haben allgemein einen Widerstands-Temperatur-Koeffizienten unter etwa 300 ppm/°C in einem Temperaturbereich von 20°C bis 100°C. Das bedeutet für einen Flächenwiderstand von etwa 25 Ohm/Quadrat, daß der Flächenwiderstand sich um etwa 0,0075 Ohm/Quadrat für jedes °C Temperaturanstieg erhöht. Erfindungsgemäß können die Flächenwiderstände der Chrom-Widerstandsschichten oder -züge gezielt verändert werden, indem man den Anteil des aufgetragenen Kohlenstoffes und/oder Sauerstoff einfach durch Veränderung der Galvanisierungsbedingungen oder 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.

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 den nichtmetallischen Additiv besteht. Somit kann eine Widerstandsschicht aus Nickel-Schwefel erzeugt werden unter Verwendung eines Galvanisierbades aus einer wäßrigen Lösung, die 100g/l Nickelsulfat (NiSO₄ · 6H₂O, 30g/l Borsäure (H₃BO₃) und 50g/l Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) enthält. Eine ursprünglich so hergestellte Lösung ist schwach sauer, so daß ihr pH-Wert in der Nähe ungefähr 3,2 liegt. Der pH-Wert kann vor dem Galvanisieren durch Zugabe einer ausreichenden Menge Natronlauge (NaOH) eingestellt werden, um die Lösung auf ein pH von 6 zu bringen, gemessen mit einem pH-Meßgerät.

Galvanisierbadlösung kann dann auf eine Temperatur von ungefähr 45°C erwärmt werden, und während sie auf dieser Temperatur gehalten wird, wird eine aufzuplattierende 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 40 Ampere pro Quadratfuß durch das Galvanisierbad fließen, worauf die Kupferfolie mit einer aus Nickel-Schwefel zusammengesetzten Schicht überzogen wird.

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

In jedem Fall kann die Stromdichte des durch die Galvanisierlösung fließenden Stromes von etwa 10 bis ungefähr 40 Ampere pro Quadratfuß und die Galvanisierzeit von ungefähr 30s bei einer Stromdichte von 40 Ampere pro Quadratfuß auf ungefähr 120s bei einer Stromdichte von 10 Ampere pro Quadratfuß variiert werden.

Nachdem sich die Nickel-Schwefelschicht auf dem Kupferfoliensubstrat 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 2g/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 Abbildungen 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 kathodische Substrat in dem Galvanisierbad die leitfähige Kupferfolie 18 vorzugsweise stabilisiert werden, um damit ihre Beständigkeit gegenüber Oxidation zu verbessern.

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 Nickelsulfatwerte führen jedoch meistens durch Ausschleppen zu einem größeren chemischen Verlust während des Galvanisierprozesses. Höhere Konzentrationen von Natriumthiosulfat erzeugen generell höhere Schwefelwerte 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 40 Ampere/Quadratfuß 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 Kupferfolien-schicht unter Anwendung einer elektrischen Ladung von 1200 Coulomb galvanisch aufgetragen wurden, haben eine Stärke von etwa 0,4 Mikron 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 bei 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 Galvanisierbedingungen erreichen.

Gemäß der Erfindung erstreckt sich der beabsichtigte Flächenwiderstandsbereich von etwa 15 bis ungefähr 1000 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.

In Kombination mit geeigneter physikalischer und topographischer Ausführung kann man Flächenwiderstände von 25, 100 und 1000 Ohm/Quadrat erzielen und problemlos zur Herstellung von Planarwiderständen verwenden, die ohmsche Widerstände im technisch wünschenswerten Bereich von 1 Ohm bis 1 Megaohm aufweisen.

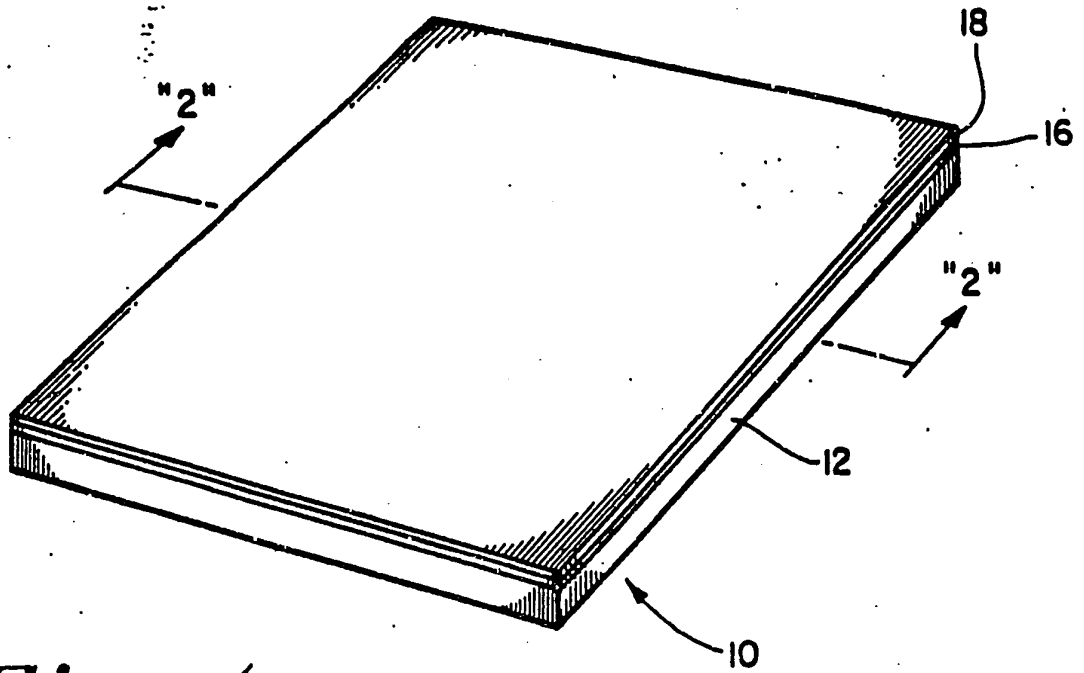


Fig. 1

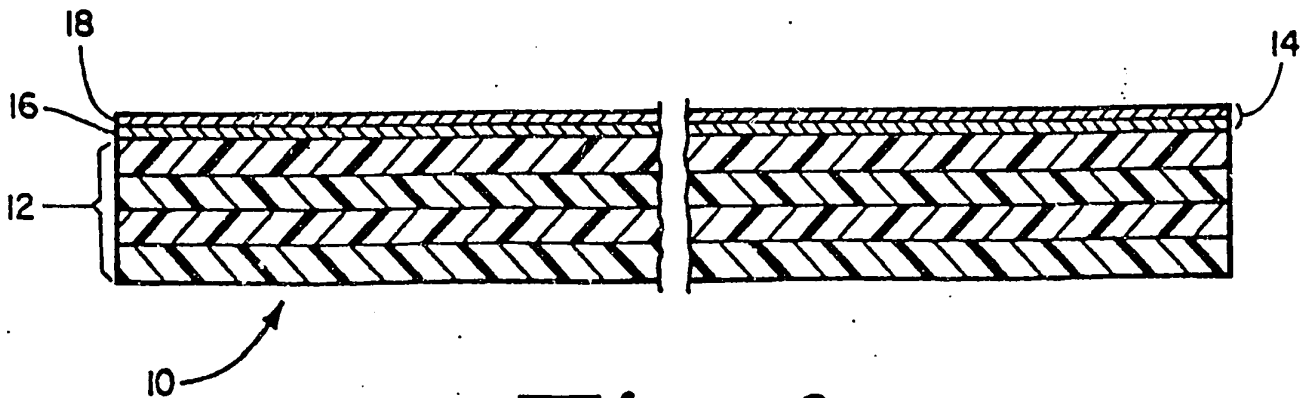


Fig. 2

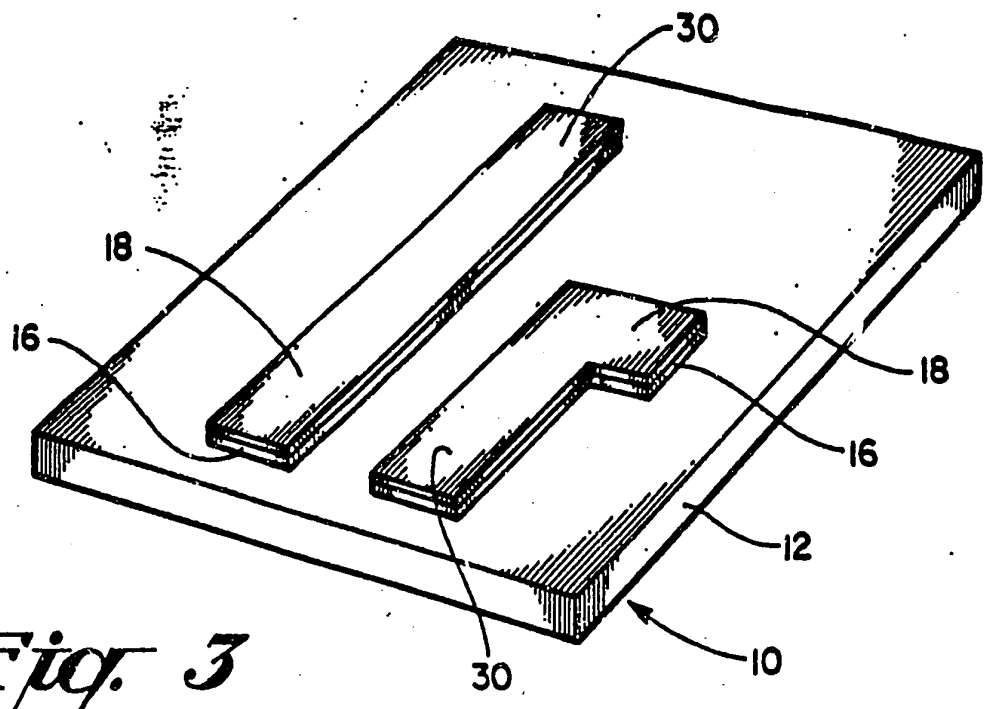


Fig. 3

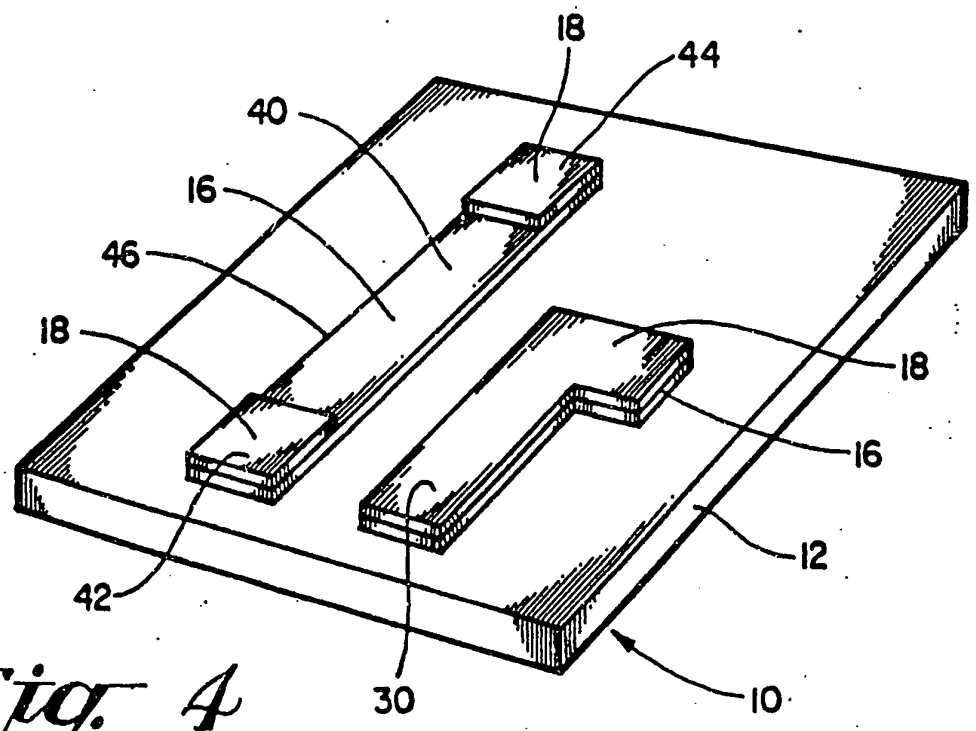


Fig. 4