



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 493 A5

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

5(51) H 05 K 1/03  
H 05 K 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD H 05 K / 344 293 3	(22)	24.02.89	(44)	31.10.91
(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) Leiterplatte und Verfahren zu deren Herstellung

(57) Es wird eine Leiterplatte beschrieben und beansprucht, die eine Isolierschicht und mit dieser verbundene Widerstandsbahnen aufweist. Letztere bestehen aus einem galvanisch aufgetragenen Material, das eine Zusammensetzung aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs ist, das Kohlenstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel ist. Zwei Verfahren beschreiben die Herstellung der Leiterplatte, die eine mit Chrom-Kohlenstoff-Sauerstoff und die andere mit Nickel-Schwefel als Widerstandsmaterial, durch Laminieren und zweistufiges Ätzen von mit Photoresistmasken bedeckten Laminaten.

**Patentansprüche:**

1. Leiterplatte mit einer Isolierschicht und einem mit der Isolierschicht verbundenen Widerstandszug, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Widerstandszug aus einem galvanisch aufgetragenen Material besteht, das eine Zusammensetzung aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs aufweist, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel ist.
2. Leiterplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallkomponente Nickel ist.
3. Leiterplatte nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Schwefel ist.
4. Leiterplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallkomponente Chrom ist.
5. Leiterplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Sauerstoff ist.
6. Leiterplatte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Kohlenstoff ist.
7. Leiterplatte nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtmetallische Additiv Sauerstoff und Kohlenstoff ist.
8. Leiterplatte nach Anspruch 1, 3 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Widerstandszug einen Flächenwiderstand im Bereich von etwa 15 bis etwa 1000 Ohm/Quadrat hat.
9. Leiterplatte nach Anspruch 3 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin eine Vorrichtung für die elektrische Ankopplung eines elektrischen Potentials an den Widerstandszug aufweist.
10. Leiterplatte nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrische Ankopplungsvorrichtung ein Paar getrennt angeordneter Kupferglieder hat, die am Widerstandszug angebracht sind.
11. Leiterplatte nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Widerstandszug und die Ankopplungsvorrichtung durch Ätzen entsprechend galvanisch aufgetragener Schichten erhalten wurden.
12. Verfahren zur Herstellung einer Leiterplatte nach Anspruch 1 und 4, **gekennzeichnet durch folgende Schritte:**
  - Herstellung eines Laminats mit einer Isolierschicht, einer mit der Isolierschicht verbundenen chromhaltigen Widerstandsschicht und einer auf die Widerstandsschicht aufgetragenen leitfähigen Kupferschicht;
  - Abdeckung des Laminats mit einer ersten Maske;
  - Behandlung des Laminats mit der ersten Maske mit einem Kupferchlorid enthaltenden ersten Ätzmittel zur Beseitigung der Kupferschicht von allen Teilen der Widerstandsschicht, die nicht von der ersten Maske bedeckt sind;
  - Behandlung des Laminats mit einem Salpetersäure enthaltenden zweiten Ätzmittel zur Beseitigung der Widerstandsschicht von allen Teilen der Isolierschicht, die nicht von der ersten Maske abgedeckt sind;
  - Entfernung der ersten Maske vom Laminat;
  - Abdeckung des Laminats mit einer zweiten Maske und Behandlung des abgedeckten Laminats mit einem Kupferchlorid enthaltenden dritten Ätzmittel zur Beseitigung der leitfähigen Kupferschicht von allen Teilen des Laminats, die nicht von der zweiten Maske abgedeckt sind, während die verbleibende Chrom-Widerstandsschicht ungelöst bleibt, wobei man einen Widerstandszug auf der Isolierschicht und eine leitfähige Kupferschicht auf einem Teil des Chrom-Widerstandszugs erhält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem zweiten Ätzmittel um 18 Ma.-%ige Salzsäure handelt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannte konzentrierte Salzsäure auf einer Temperatur von etwa 50°C gehalten wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung des Laminats mit dem zweiten Ätzmittel zur Entfernung nichtabgedeckter Teile der Chrom-Widerstandsschicht eine Dauer von etwa 10 Sekunden hat.
16. Verfahren zur Herstellung einer Leiterplatte nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch folgende Schritte:**

- Herstellung eines Laminats mit einer Isolierschicht, einer mit der Isolierschicht verbundenen Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht und einer auf der Widerstandsschicht aufgetragenen leitfähigen Kupferschicht;
  - Abdeckung des Laminats mit einer ersten Maske;
  - Behandlung des abgedeckten Laminats mit einem Kupferchlorid enthaltenden ersten Ätzmittel zur Entfernung der Kupferschicht und der Widerstandsschicht von allen Teilen der Isolierschicht, die nicht von der ersten Maske bedeckt sind;
  - Behandlung des Laminats mit einem Chromsäure und Schwefelsäure enthaltenden zweiten Ätzmittel zur Entfernung des Restes von allen nichtabgedeckten Teilen der Isolierschicht;
  - Abnahme der ersten Maske vom Laminat;
  - Abdeckung des Laminats mit einer zweiten Maske;
  - Behandlung des mit der zweiten Maske bedeckten Laminats mit einem Chromsäure und Schwefelsäure enthaltenden dritten Ätzmittel zur Entfernung der Kupferschicht von allen nichtabgedeckten Teilen des Laminats, während die verbleibende Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht nicht gelöst wird, wobei man einen Widerstandszug aus Nickel und Schwefel auf der Isolierschicht und eine leitfähige Kupferfläche auf einem Teil des Widerstandszuges erhält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Ätzmittel bei einer Temperatur nicht über 50°C gehalten wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Laminats mit dem zweiten Ätzmittel zur Entfernung von Resten von allen nichtabgedeckten Teilen der Isolierschicht eine Dauer von etwa 15 Sekunden hat.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

#### Erfindungsgebiet

Die Erfindung bezieht sich auf eine Leiterplatte (gedruckte Schaltung) mit einer galvanisch aufgetragenen elektrischen Metall-Widerstandsschicht und auf Verfahren zur Herstellung der Leiterplatte.

#### 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 Mehler 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 Fluorborate 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 Bestandteile solcher Galvanisierbäder, mit denen solche Schichten erhältlich sind.

Die Erfindung betrifft nun eine Leiterplatte, die auf einer Isolierschicht und aus einer mit der Isolierschicht verbundenen Widerstandsbahn besteht. Die Widerstandsbahn ist aus einem galvanisch aufgetragenen Material zusammengesetzt, das aus einer normal leitfähigen Metallkomponente und einem widerstandserhöhenden Anteil eines nichtmetallischen Additivs besteht, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Die Widerstandsbahn hat vorzugsweise einen Flächenwiderstand von annähernd 15 bis 1000 Ohm pro Quadrat und kann unter einem wichtigen Aspekt der Erfindung Nickel als die Metallkomponente und Schwefel als das nichtmetallische Additiv enthalten. Die Widerstandsbahn kann so ausgeführt sein, daß die Metallkomponente aus Chrom und das nichtmetallische Additiv aus Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen. In dieser Form der Erfindung kann die Leiterplatte Vorrichtungen zur elektrischen Kopplung eines elektrischen Potentials an die Widerstandsbahn enthalten. Vorzugsweise kann die elektrische Kopplungsvorrichtung ein Paar an der Widerstandsbahn angebrachte getrennte Kupferglieder aufweisen. Allgemein ausgedrückt und in einer bevorzugten Form der Erfindung sind die Widerstandsbahn und die getrennten Kupferglieder dadurch charakterisiert, daß sie durch Ätzen entsprechender galvanisch aufgetragener Schichten erzeugt worden sind.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Leiterplatte mit mindestens einer Widerstandsschicht, die aus einer Chrom-Widerstandsschicht und aus einer leitfähigen Fläche auf einer Isolierschicht besteht. Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird ein Laminat hergestellt, das eine Isolierschicht, eine mit der Isolierschicht verbundene Chrom-Kohlenstoff-Sauerstoff-Widerstandsschicht und eine leitfähige Kupferfolienschicht hat, die an die Chrom-Widerstandsschicht gebunden ist. Das Laminat wird mit einer ersten Maske überdeckt und mit einem ersten Ätzbad, das Kupferchlorid enthält, behandelt, wodurch die leitfähige Kupferfolienschicht von Teilen der von der ersten Abdeckung nicht bedeckten Chromwiderstandsschicht befreit wird. Das Laminat wird dann mit einem zweiten Ätzmittel behandelt, das Salzsäure enthält, um die Chrom-Widerstandsschicht von allen Teilen der nicht durch die erste Maske abgedeckten Isolierschicht zu befreien. Die erste Maske wird von dem Laminat entfernt und dieses mit einer zweiten Maske abgedeckt. Das mit der zweiten Maske abgedeckte Laminat wird dann mit einem dritten Ätzmittel behandelt, das Kupferchlorid enthält, um die leitfähige Kupferfolienschicht von Teilen des nicht durch die zweite Maske abgedeckten Laminats zu befreien, während die verbleibende Chrom-Widerstandsschicht übrigbleibt und mindestens einen Chrom-Widerstandsbahnzug und leitfähige Kupferflächen auf Teilen der Bahn abgrenzt. In dieser Form der Erfindung handelt es sich bei dem zweiten Ätzmittel vorzugsweise um 18%ige (Ma.-%) Salzsäure. Es wird bei einer Temperatur von ungefähr 50°C während des Ätzprozesses gehalten.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren betrifft eine Methode zur Herstellung einer Leiterplatte, die mindestens eine Widerstandsbahn besitzt, die aus einer nickelhaltigen Widerstandsschicht und einer leitfähigen Fläche auf einer Isolierschicht zusammengesetzt ist. In dieser Form der Erfindung wird ein Laminat erzeugt, das eine Isolierschicht, eine mit der Isolierschicht fest verbundene Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht und eine mit der Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht verbundene leitfähige Kupferfolie besitzt. Das Laminat wird mit einer ersten Maske abgedeckt und dann mit einem ersten Ätzmittel behandelt, das Kupferchlorid enthält, um die leitfähige Kupferfolie und die Nickel-Widerstandsschicht, die nicht von der ersten Maske abgedeckt waren, zu befreien. Das abgedeckte Laminat wird dann mit einem zweiten Ätzmittel behandelt, das Chromsäure und Schwefelsäure enthält, um Rückstände von den nichtabgedeckten Teilen der Isolierschicht zu entfernen. Dann wird die erste Maske vom Laminat abgenommen und eine zweite Maske aufgelegt. Das mit der zweiten Maske abgedeckte Laminat wird dann mit einem dritten Ätzmittel behandelt, welches Chromsäure und Schwefelsäure enthält, um die leitfähige Kupferfolienschicht von allen nicht abgedeckten Teilen des Laminats zu befreien, während die verbleibende Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht übrigbleibt und mindestens einen Nickel-Schwefel-Widerstandszug auf der Isolierschicht und den leitfähigen Kupferflächen auf Teilen des Nickelwiderstandszugs abgrenzt.

#### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

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

Abbildung 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;

Abbildung 2: ist ein Querschnitt entlang der Linie 2-2 der Abbildung 1 und zeigt die strukturellen Details des Laminats;

Abbildung 3: ist eine perspektivische Ansicht des Laminats der Abbildung 1 nach der ersten Ätzstufe und

Abbildung 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

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 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 Leitplattenmaterial 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 und/oder Schwefel handelt. 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-Precursor) aus einem Isoliersubstrat und äußeren Schichten eines hochleitfähigen Materials auf einer oder auf beiden äußeren Oberflächen des Substrats.

Das Verfahren zur Umwandlung des Präkursormaterials in ein gewünschtes Produkt umfaßt 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 bisher angewandte Methode zur Entfernung unerwünschter Bereiche von leitfähigen Schichten, die nicht mit einer Widerstandsschicht verbunden sind. 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  $600 \text{ Mikrohm} \cdot \text{cm}$  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  $450^\circ\text{F}$  hat, die einen Temperaturkoeffizienten des Widerstands unter etwa  $300 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  im Temperaturbereich von ungefähr  $20^\circ\text{C}$  bei etwa  $100^\circ\text{C}$  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 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 härtpolymersierender 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  $450^\circ\text{F}$  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.

Nach der Laminierung und zum Zeitpunkt des Einsatzes bei der Herstellung von Leiterplatten kann die Kupferfolie mit einem photoresistenten Material beschichtet werden. Die photoresistente Schicht kann wie üblich auf ein photographisches Negativ übertragen werden (Belichtung), 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 mit einem Ätzmittel geätzt, zum Beispiel ein alkalisches Ätzmittel, mit Salzsäure angesäuertes Eisen- oder Kupferchlorid, oder andere Ätzmittel, bis das exponierte reine Kupfer entfernt worden ist. Das Laminat wird dann mit Wasser gespült und in ein Ätzmittel getaucht, z. B. 18 Ma.-%ige Salzsäure bei erhöhter Temperatur, üblicherweise über  $50^\circ\text{C}$ , das zur Entfernung des belichteten Widerstandsmaterials geeignet ist. Das verbliebene belichtete Photoresist kann dann entfernt und das Laminat mit einer neuen Photoresistschicht beschichtet werden. Das Laminat wird wiederum durch ein photographisches Negativ belichtet, das das Negativbild der Leitermuster enthält. Das belichtete Resist wird wieder entwickelt und der nichtbelichtete Teil abgewaschen. Das Laminat mit dem entwickelten Bild wird dann noch einmal geätzt, um das belichtete, bloße Kupfer zu entfernen. Als letztes wird das Laminat gespült und getrocknet. Jetzt sind die Leiter und die Widerstandsflächen definiert und stehen miteinander in Kontakt, und es ergibt sich eine Leiterplatte mit einem Planarwiderstand.

Während im Vorstehenden die Arbeitsweise zur Herstellung von Leiterplatten aus Lamination allgemein beschrieben wurde, z. B. diejenigen der Erfindung, können andere Verfahren erforderlich werden, je nach den Eigenschaften der wegzuziehenden Schichten. Beispielsweise kann ein Ätzen mit zwei unterschiedlichen Ätzmitteln notwendig sein, um einen einzigen Entfernungsschritt zu bewirken, falls das erste Ätzmittel einen Rückstand hinterlassen hat.

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  $450 \text{ g/l}$ , Schwefelsäure von etwa 0,1 bis etwa  $2,35 \text{ g/l}$ , Oxyhalogensäureanionen von etwa 0 bis etwa  $50 \text{ g/l}$  und etwa 20 bis  $300 \text{ g/l}$  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. 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.

Die erfindungsgemäß 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.

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 Laminat 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 Laminare 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. Hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit ergibt eine Lagerung in Umgebungsluft für 26 Wochen, eine Lagerung in Luft v. 70% rel. Luftfeuchtigkeit und 40°C für 18 Stunden oder in Luft bei 125°C für 4 Stunden eine Gesamtveränderung unter 1,5% für den Flächenwiderstand des Chrom-Composits.

Ein Mehrschichtlaminat, z. B. das Laminat 10 der Fig. 1 und 2 mit einer Chrom-Widerstandsschicht 16, kann zur Herstellung einer Leiterplatte versendet werden. Mit üblichen Verfahren kann ein Photoresist mit Leiterbahnen auf die Oberfläche der leitfähigen Kupferschicht 18 des Laminats 10 aufgetragen werden. Das Photoresist wird dann wie üblich einem ultravioletten Licht ausgesetzt und dann durch Entfernen der unbelichteten Bereiche entwickelt. Was zurückbleibt, ist eine musterkonforme Photoresistenschicht, d. h. eine Leiterbahnmaske, die Teile der leitfähigen Kupferschicht unbedeckt läßt, während andere Teile von der Maske bedeckt bleiben. Das überdeckte Laminat 10 wird dann mit der Mehrfachfoliensicht 14 einem Ätzmittel aus Kupferchlorid und Salzsäure ausgesetzt, das die Kupferfolie 18 in den Bereichen ätzt, die nicht von der Leiterbahnmaske abgedeckt sind. Das Ätzbad kann z. B. 200 g/l Kupferchlorid und 127 ml/l konzentrierte Salzsäure enthalten. Das Bad kann bei einer Temperatur von etwa 52°C gehalten werden. Das Ergebnis ist die Befreiung der Kupferschicht 18 von Bereichen, die nicht von der Maske des entwickelten Photoresists bedeckt sind. Die exponierte, darunterliegende Chrom-Sauerstoff-Kohlenstoff-Widerstandsschicht kann durch Behandlung mit einer 18 Ma.-%igen Salzsäure bei etwa 50°C entfernt werden. Vorzugsweise wird das Laminat 10 etwa 10 s lang in die Salzsäure getaucht, um die genannten Bereiche der Widerstandsschicht 16 zu entfernen. Dann kann das die Leiterbahn abdeckende Photoresist von der Kupferfolie entfernt werden, auf der es sich befand. Ein Muster der leitfähigen Bahnen 30 bleibt zurück, wie es aus Fig. 3 hervorgeht. Jede der Leiterbahnen 30 hat eine äußere Schicht aus leitfähiger Kupferfolie 18 und einer darunterliegenden Schicht 16 aus dem auf das Substrat 12 aufgetragenen Widerstandschrom.

Um einen oder mehrere Planarwiderstände abzugrenzen, kann man eine die Widerstandsbahnen abgrenzende Schicht eines Photoresists auf das Muster der in Fig. 3 dargestellten Leiterbahnen auftragen. Wieder kann ein photoresistisches Muster abgegrenzt werden, indem man das Photoresist ultraviolettem Licht aussetzt und die unbelichteten Teile des Photoresists entfernt. Teile des Photoresists der Widerstandsbahnen verbleiben und decken die Leiterbahnen oder Teile davon ab, die auf dem Substrat 12 verbleiben sollen. Die Kupferschicht 18 kann dann von Anteilen befreit werden, die nicht von der Widerstandsbahnenmaske bedeckt sind, indem man das Laminat 10 in das oben beschriebene Kupferchlorid-Salzsäure-Ätzbad taucht oder einfach die Kupferfolie 18 damit behandelt. Die Widerstandsmaske kann dann entfernt werden, und man erhält die in Fig. 4 dargestellte Leiterplatte, die aus Widerstandsbahnen 40 als Teil der ursprünglichen Widerstandsschicht 16 besteht sowie aus Vorrichtungen für den elektrischen Anschluß von elektrischen Potentialen an die Widerstandsbahn 40, bestehend aus leitfähigen Kupferfolien-Endkontaktstücken 42 und 44 mit innigem Kontakt zur Widerstandsbahn 40. Dem Fachmann ist bekannt, daß die Stücke 42 und 44 Vorrichtungen zur Kopplung der Widerstandsbahn 40 an ein elektrisches Potential darstellen. Eine entsprechende Anzahl von Planarwiderständen aus Widerstandsbahnen kann in Netzwerken angeordnet und durch geeignete Leiter verbunden werden, um Widerstandsreihen und unterschiedliche Kennwerte zu erzeugen. Die Leiterplatte gemäß Fig. 4 kann eine oder mehrere verbleibende Leitfolienbahnen 30 aufweisen, die die Elektrizität auf bekannte Weise leiten.

Erfindungsgemäß erhält man weiterhin eine Widerstandsschicht, die eine galvanisch abgeschiedene Schicht aus Nickel als normal leitfähiger Komponente und einer widerstandserhöhenden Menge an Schwefel als nichtmetallischen Additiv darstellt. Solche Schichten haben in der Regel einen Flächenwiderstand von etwa 25 Ohm/Quadrat und sind sehr stabil; es wurde

gefunden, daß sogar nach einer Exposition in Luft über längere Zeit die Flächenwiderstandswerte im Mittel unter etwa 2% schwanken.

Man kann die galvanisch auf einer leitfähigen Kupferschicht aufgetragene Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht als Mehrschichtfolie für ein Laminat zur Herstellung einer Leiterplatte verwenden. In diesem Falle ist das Laminat 16 in Fig. 1 und 2 eine einfache Nickel-Schwefel-Schicht anstelle der Chrom-Kohlenstoff-Sauerstoffschicht. Ansonsten ist das Laminat 10 das gleiche wie beschrieben. Es besteht daher aus einer Mehrschichtfolie 16, die an das Substrat 12 gebunden oder laminiert ist, und einer leitfähigen Kupferfolie 18, die zur Leiterplattenherstellung geeignet ist. Wirtschaftlich bevorzugt ist es, die leitfähige Kupferfolie 18 vor dem Einsatz als Kathodensubstrat im Galvanisierbad zu stabilisieren, um die Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation zu verbessern.

Das Laminat 10 mit einer Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht 16 kann mit Hilfe von Temperatur und Druck hergestellt werden, wie oben beschrieben. Das erhaltene Laminat kann zur Herstellung der Leiterplatte geätzt werden. Wie oben beschrieben, kann ein Photoresist aufgetragen und Ultraviolettlicht ausgesetzt werden. Nach geeigneter Entwicklung verbleibt eine musterförmige Photoresistschicht oder Leiterbahnmaske, die Teile der leitfähigen Kupferschicht 18 abdeckt und andere Bereiche freiläßt. Die Mehrschichtfolie 14 des Laminats 10 kann dann mittels Kupferchlorid/Salzsäure geätzt werden, wie oben beschrieben ist. Das Ätzbad kann 200g/l Kupferchlorid und 127 ml/l konzentrierte Salzsäure enthalten. Vorzugsweise hält man beim Ätzen bei einer Temperatur von etwa 52°C. Mit einem solchen Ätzbad werden die Kupferschicht 18 und die Nickel-Schwefel-Schicht 16 von Bereichen entfernt, die vom Photoresist nicht abgedeckt sind.

Wird das Laminat wie oben beschrieben bearbeitet, kann ein nicht identifizierter Rückstand auf dem Substrat 12 zurückbleiben. Diesen Rückstand kann man mit einem Ätzmittel aus 300g/l Chromsäure und 30ml/l konzentrierter Salzsäure entfernen. Dieses Bad kann auf einer Temperatur von 45°C gehalten werden, und das Ablösen sollte nicht länger als etwa 15 s brauchen. Das verbleibende Photoresist wird dann von der Kupferfolie 18 entfernt, und es verbleibt ein Muster von Leiterbahnen 30, siehe Fig. 3. Jede Leiterbahn 30 hat eine äußere Schicht aus leitfähiger Kupferfolie 18 und eine darunterliegende Schicht 16 aus Widerstandsnickel, die ans Substrat 12 gebunden ist.

Um einen oder mehrere Planarwiderstände zu definieren, kann man eine Widerstandsbahnen definierende Schicht eines polymeren Photoresists auf das Mehrschichtlaminat oder die Leiterplatte 10 aufbringen. Ein zweites Photoresistmuster kann definiert werden, indem man das Photoresist mit Ultraviolett belichtet und dann entwickelt. Nicht entwickelte Anteile des Widerstandsbahn-Photoresists werden entfernt, und die verbleibenden Anteile stellen eine Widerstandsmaske dar, die die Leiterbahnen 30 oder Teile davon bedeckt, die auf dem Substrat 12 verbleiben sollen. Andere Teile der Leiterbahnen 30 werden von der Widerstandsmaske nicht bedeckt. Die exponierten Bereiche der Kupferfoliensicht 18 der Bahnen 30 können dann mit einem Ätzmittel entfernt werden, das in wäßriger Lösung 300g/l Chromsäure und 30ml konz. Schwefelsäure enthält. Bei einer Temperatur von 45°C greift im allgemeinen das Ätzmittel die Nickel-Schwefel-Widerstandsschicht 16 nicht an.

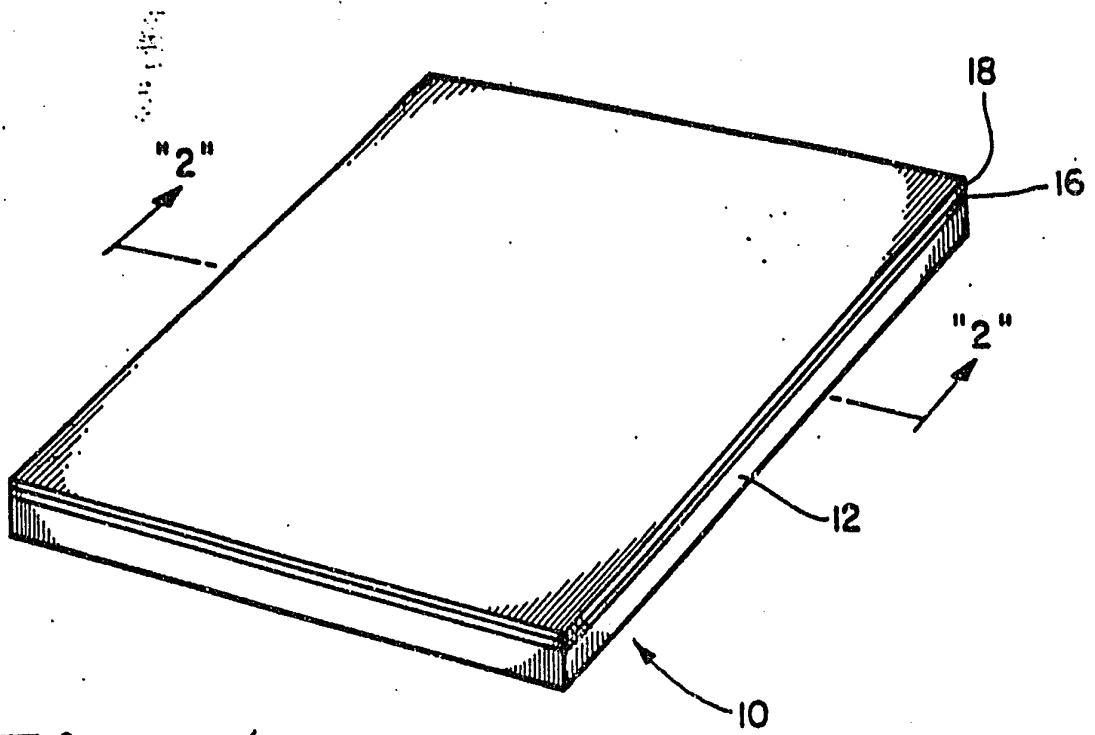
Nach Entfernung der Widerstandsbahn-Maske erhält man eine Leiterplatte mit Widerstandsbahnen 40 aus dem Nickel-Schwefel-Komposit und Mittel zur elektrischen Ankopplung eines Potentials an die Widerstandsbahnen 40, bestehend aus einem Paar leitfähiger Kupferfolien-Endkontakte 42 und 44, die in innigem elektrischen Kontakt mit der Widerstandsbahn stehen, siehe insbesondere Fig. 4. Die Leiterplatte kann auch eine oder mehrere Leiterbahnen 30 aufweisen, um Elektrizität wie üblich zu leiten, und/oder eine Anzahl von Widerstandsbahnen 40 in einem entsprechenden Netzwerk.

Die erfindungsgemäßen Widerstandsschichten werden so verwendet, daß sie die Leiterflächen vollkommen bedecken. Außerdem bedeckt die Widerstandsschicht vollständig das dielektrische Substrat nach Laminieren der Widerstandsschicht auf das Substrat und Entfernung des Kupfers an den gewünschten Bereichen. Bei sauberer Definition des Widerstandes und entsprechend genauer Arbeitsweise ist eine mechanische und/oder chemische Nachbearbeitung des Widerstandes nicht erforderlich.

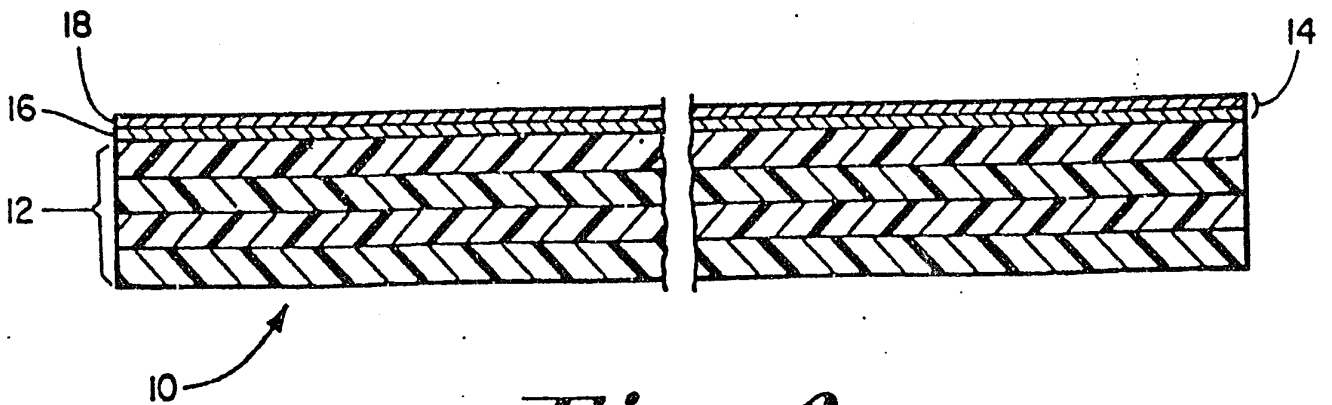
Die Dicke der Schicht 16 kann verändert werden, wenn es die geforderten Widerstandswerte erfordern. Die Dicke der leitenden Schicht 18 beeinflusst nicht den Widerstandswert des Widerstands. In den meisten Fällen hat die Schicht 16 mit einem Flächenwiderstand von 25 Ohm/Quadrat eine Dicke von etwa 0,1 bis 0,4 Mikrometer.

Die Flächenwiderstände der erfindungsgemäßen Leiterplatte liegen im Bereich von etwa 15 bis 1000 Ohm/Quadrat. Es lassen sich Widerstände mit jedem Ohmwert in diesem Bereich herstellen, indem man die Geometrie des geätzten Widerstandes regelt, z. B. durch Veränderung der Länge und Breite des geätzten Widerstandes auf der Leiterplatte. Innerhalb des genannten Bereiches werden etwa 25 Ohm/Quadrat bevorzugt.

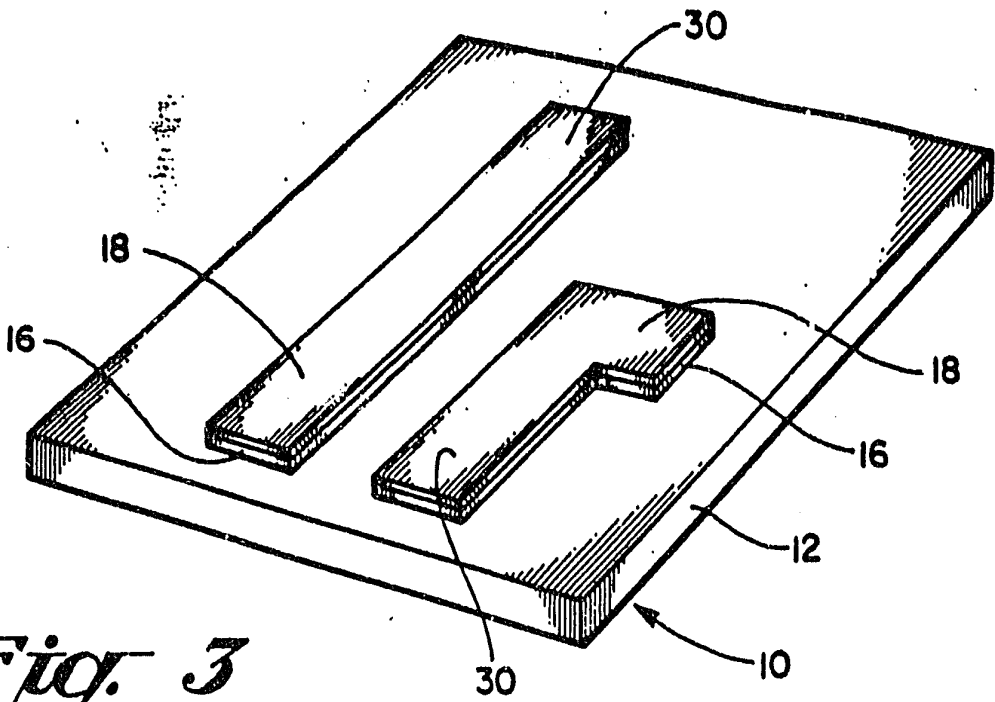
In Kombination mit geeigneter physikalischer und topographischer Ausführung kann man Flächenwiderstände von 25, 100 und 1000 Ohm/Quadrat erzielen und problemlos zur Herstellung von Planarwiderständen verwenden, die ohmsche Widerstände im technisch wünschenswerten Bereich von 1 Ohm bis 1 Megaohm aufweisen.



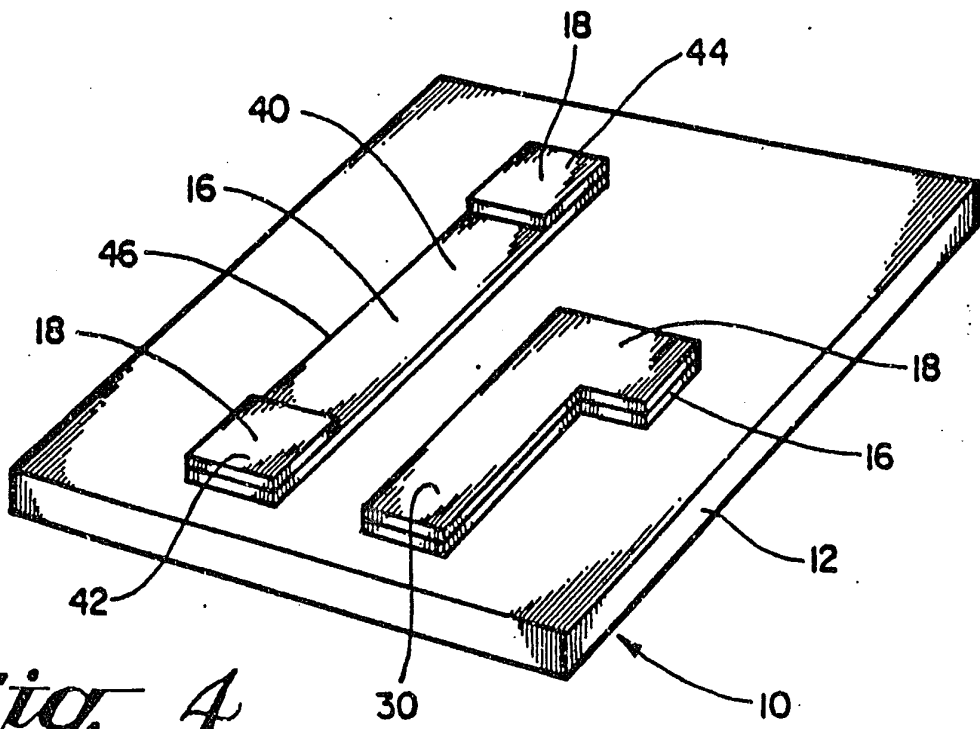
*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*



*Fig. 4*