

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16872

(54) Procédé de fabrication de varistance à couche épaisse sur un substrat de circuit hybride, et varistance ainsi obtenue.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 C 7/10.

(22) Date de dépôt..... 4 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 11-3-1983.

(71) Déposant : Société dite : THOMSON-CSF. — FR.

(72) Invention de : Michel Graciet, Annick Romann et François Buchy.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Thomson-CSF, SCPI,
173, bd Haussmann, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE DE FABRICATION DE VARISTANCE A COUCHE EPAISSE
SUR UN SUBSTRAT DE CIRCUIT HYBRIDE,
ET VARISTANCE AINSI OBTENUE

L'invention concerne un procédé de fabrication de résistances non linéaires, désignées habituellement sous l'appellation de varistances, réalisées en céramique à couche épaisse, notamment sur un substrat de circuit hybride ou un dispositif exigeant de ne pas dépasser, lors de leur fabrication, une température prédéterminée, ce qui est notamment le cas pour les écrans de visualisation à accès matriciel (le substrat de dépôt de la varistance étant alors le verre).

On sait qu'il existe un petit nombre de matériaux qui présentent des propriétés électriques de résistance non linéaire et dont les caractéristiques tension-courant sont représentées par la relation :

$$I = \left(\frac{V}{C} \right)^\alpha$$

où V est la tension entre des points séparés par un corps constitué par le matériau considéré, I est l'intensité du courant s'écoulant entre les deux points, C est une constante et le coefficient de non linéarité, α est un exposant supérieur à 1.

On connaît des varistances fabriquées sous la forme de composants discrets, les plus utilisées étant des résistances céramiques polycristallines préparées à partir d'un oxyde métallique avec de petites quantités d'un ou plusieurs oxydes métalliques ou sels métalliques. A titre d'exemple l'oxyde métallique majoritaire est l'oxyde de zinc avec de petites quantités d'oxyde de bismuth, d'antimoine, de cobalt, de chrome et de manganèse. Pour obtenir des coefficients élevés de non-linéarité, il est connu qu'il est nécessaire de fritter ces matériaux à des températures supérieures à 1000°C.

Or, en technologie de circuit hybride, il est intéressant de fabriquer les résistances non plus en composants discrets mais sous la forme de dépôts effectués par sérigraphie, c'est-à-dire en couche épaisse. En ce cas la nature du substrat de circuit hybride déjà revêtu, au moment de la sérigraphie,

d'électrodes non réfractaires aux températures élevées, interdit l'utilisation des procédés classiques de fabrication de telles varistances. On a donc recours à une technique de frittage préalable du matériau à 1100°C puis au broyage de ce matériau pour obtenir une poudre polycristalline qui sert de
5 matière première au dépôt par sérigraphie. La demande de brevet français publiée sous le N° 2 315 772 décrit notamment un procédé de fabrication de varistances sous forme de couches épaisses caractérisé en ce qu'il consiste à :

- fabriquer préalablement une varistance sous la forme d'un corps
10 céramique ;
- broyer ce corps céramique en grains inférieurs à 3 microns ;
- mélanger la poudre ainsi obtenue avec une fritte de verre en poudre de même granulométrie et incorporer au mélange un liant organique pour obtenir une pâte sérigraphiable ;
- appliquer cette pâte en couche épaisse, par sérigraphie, sur un
15 substrat diélectrique ;
- cuire la pâte à une température comprise entre 650°C et 1100°C selon les caractéristiques de non-linéarité désirées pour la varistance en couche épaisse.

20 Ce procédé présente toutefois deux inconvénients :

- 1°) Les coefficients de non-linéarité sont faibles, en général bien inférieurs à 10 ;
- 2°) L'isolement électrique en basse tension est médiocre, dans la
25 plupart des cas, en raison, notamment, du manque d'adhérence des grains entre eux et avec le substrat. On peut éviter ce dernier inconvénient en utilisant le procédé du brevet de la République Fédérale Allemande publié sous le N° 2 375 484, dans lequel on emploie des températures supérieures à 1100°C, mais cela exige alors l'utilisation d'un substrat réfractaire tel que l'alumine, ce que l'on désire précisément éviter dans le cas présent.

30 L'invention vise à supprimer ces inconvénients tout en rendant le procédé de fabrication d'une varistance en couche épaisse compatible avec l'utilisation de supports non réfractaires.

Le procédé selon l'invention comporte les étapes préliminaires de fabrication d'une varistance sous la forme d'un corps céramique et de

broyage de ce corps céramique en grains de taille homogène et contrôlée, par exemple de l'ordre de trois microns. Il est caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :

5 a) Préparation d'une poudre constituée par un matériau conducteur ou semiconducteur de conductivité comprise entre 10^{-8} ohm.cm et 10^6 ohm.cm, susceptible de prendre l'état liquide ou un état pâteux à une température prédéterminée inférieure à 850°C ;

10 b) Préparation d'une pâte sérigraphique comprenant 40 à 90 % en poids de grains de céramique obtenue au cours des étapes préliminaires, 10 à 30 % en poids de la poudre obtenue à l'étape (a) ci-avant, le reste étant constitué, pour 10 % en poids au moins, par un liant organique du type utilisé en sérigraphie ;

15 c) Dépôt, par exemple par sérigraphie, de la pâte ainsi obtenue, sur un substrat préalablement muni par exemple par sérigraphie d'une électrode constituant la première électrode de la varistance à couche épaisse et cuisson du dépôt s'il a été obtenu par sérigraphie ;

d) Finition de la varistance en déposant par exemple par sérigraphie une deuxième électrode sur le dépôt effectué au cours de l'étape (c) ci-avant et en cuisant cette dernière électrode.

20 Dans une variante de l'invention, les électrodes sont déposées seulement à l'étape (d) sur deux positions non jointives du dépôt de varistance en couche épaisse.

25 A l'étape (a) le matériau conducteur ou semiconducteur peut être un verre semiconducteur et en particulier comporter de l'oxyde de vanadium dans un pourcentage de 50 à 90 % en moles.

L'invention sera mieux comprise au moyen des exemples suivants :

Premier exemple :

30 La poudre fabriquée au cours des étapes préliminaires est constituée par des cristallites ou morceaux de cristallites d'une céramique comprenant, avant frittage, en moles :

97 % de ZnO ;

0,5 % de CoO ;

0,5 % de Bi_2O_3 ;

0,5 % de Mn_2O_3 ;

0,5 % de Ni_2O_3 ;

1 % de Sb_2O_3

5 La température de frittage de la céramique initiale est comprise entre 1050° C et 1350° C.

10 A l'étape (a), on prépare une poudre contenant 50 à 90 % en moles d'oxyde de vanadium (V_2O_5) et 10 à 50 % en moles de métaphosphate de sodium (NaPO_3). La poudre obtenue par mélange des matières premières et broyage par une méthode classique est portée à 950° C pendant quatre heures puis coulée sur une plaque à 100°C. On broie en poudre fine le dépôt ainsi obtenu. On fait subir à cette poudre un traitement thermique d'une demi-heure à deux heures à une température comprise entre 200°C et 400°C en vue d'augmenter sa conductivité électrique. La résistivité des grains de poudre doit être comprise entre 1 et 1000 ohms-cm.

15 A l'étape (b), on effectue un mélange comprenant 40 à 90 % en poids de la poudre obtenue à la fin des étapes préliminaires, 20 à 30 % en poids de la poudre obtenue au cours de l'étape (a), et 10 à 40 % de liant organique. Ce liant est préparé à partir de 170 g de nitrocellulose mélangé à une quantité suffisante de butoxyacétate pour obtenir un volume de deux litres et demi en faisant varier ce dernier volume selon la viscosité désirée.

20 Au cours de l'étape (c), on prend un substrat isolant constitué par exemple par un verre de borosilicate très pur (moins de 0,2 % d'ions alcalins dans le cas du verre de désignation commerciale Corning N° 7059). Sur ce substrat on dépose par sérigraphie une première électrode de la varistance à 25 couche épaisse en utilisant une encre à sérigraphier au nickel, par exemple la pâte de désignation commerciale "nickel T 9197 Engelhardt". Ce dépôt est traité pendant dix minutes à 520°C.

30 Ensuite on dépose sur l'électrode la pâte préparée à l'étape (b) et l'on procède au séchage de cette pâte à 120°C pour éliminer le liant puis au frittage à 580°C pendant 10 minutes.

Au cours de l'étape (d) on dépose par sérigraphie une deuxième électrode en utilisant une encre à sérigraphier à l'or, par exemple la pâte de désignation commerciale "or 6394 Engelhardt". Cette deuxième électrode est traitée thermiquement comme la première.

On a observé le résultat suivant en déposant par sérigraphie, à l'étape (c), une couche de trente microns. Pour une tension de 32 volts, l'intensité est de 10 m A/cm^2 . Le coefficient de non-linéarité mesuré entre 1 et 10 mA est de l'ordre de 28.

Deuxième Exemple :

5

La poudre fabriquée aux étapes préliminaires est identique à celle du premier exemple. La poudre préparée à l'étape (b) est analogue à celle du premier exemple, si ce n'est que le phosphate de sodium est remplacé par du phosphate de potassium. De ce fait la température de frittage de l'étape (c) est de 520°C , la durée du traitement thermique étant identique.

10

En ce qui concerne le résultat obtenu, le courant mesuré dans des conditions analogues à celles du premier exemple, est de 10 mA pour une tension de 28 volts, le coefficient de non-linéarité mesuré entre 1 et 10 mA étant de l'ordre de 37.

Troisième Exemple :

15

La poudre fabriquée aux étapes préliminaires est identique à celle du premier exemple. Il en est de même pour la poudre préparée à l'étape(b). Mais le substrat de l'étape (c) est de l'alumine recouverte d'une électrode d'argent déposée par sérigraphie et traitée à 850°C . A l'étape (d) on dépose une laque d'argent que l'on traite à 250°C pendant dix minutes.

20

En ce qui concerne le résultat obtenu, le courant mesuré dans des conditions analogues à celles du premier exemple est de 10 mA pour une tension de 50 volts, le coefficient de non-linéarité mesuré entre 1 et 10 mA étant de l'ordre de 16.

Quatrième Exemple :

25

Les étapes préliminaires ainsi que les étapes (a) et (b) sont identiques à celles du premier exemple. Mais, à l'étape (c), on dépose d'abord par sérigraphie, directement sur le substrat en verre, la couche épaisse de 30 microns formant la varistance, puis les deux électrodes recouvrant chacune une partie de la couche épaisse, après frittage de celle-ci. Entre les électrodes on laisse un espace de 1/10 mm, par exemple. Les électrodes sont formées toutes deux de la même pâte à l'or désignée pour la deuxième électrode dans le premier exemple.

30

Pour des électrodes se faisant face sur une longueur de 1 cm et distantes de 1/10 mm, on mesure un courant de 1 mA pour une tension de 112 volts. Le coefficient de non-linéarité mesuré entre 0,1 et 1 mA est de l'ordre de 12.

- 5 Les variantes des procédés de fabrication illustrés par les 1er, 2e et 4e exemples, sont également applicables au cas d'un substrat en alumine.

Les varistances obtenues par le procédé de l'invention sont de deux types principaux :

- un type dans lequel la couche épaisse de matériau à résistance non-
10 linéaire est insérée entre deux électrodes d'entrée et de sortie ;
- un type dans lequel la couche épaisse du même matériau est revêtue, sur deux portions distinctes de sa surface, d'électrodes d'entrée et de sortie.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de varistance à couche épaisse déposée sur un substrat de circuit hybride, du type comportant des étapes préliminaires de fabrication d'une varistance sous la forme d'un corps céramique et de broyage de ce corps céramique en grains de taille homogène et contrôlée caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :

5 a) Préparation d'une poudre constituée par un matériau conducteur ou semiconducteur de conductivité comprise entre 10^{-8} ohm.cm et 10^6 ohms.cm, susceptible de prendre l'état liquide ou un état pâteux à une température prédéterminée inférieure à 850°C ;

10 b) Préparation d'une pâte sérigraphique comprenant 40 à 90 % en poids de grains en céramique, provenant des étapes préliminaires, 10 à 30 % en poids de la poudre obtenue à l'étape (a), le reste étant constitué, pour 10 % en poids au moins, par un liant organique du type utilisé en sérigraphie ;

15 c) Dépôt, par sérigraphie, de la pâte ainsi obtenue, sur le substrat, préalablement muni d'une électrode constituant la première électrode de la varistance à fabriquer ;

d) Finition de la varistance en déposant, par sérigraphie, une deuxième électrode sur le dépôt effectué au cours de l'étape (c).

20 2. Procédé de fabrication de varistance à couche épaisse déposée sur un substrat de circuit hybride, du type comportant des étapes préliminaires de fabrication d'une varistance sous la forme d'un corps céramique et de broyage de ce corps céramique en grains caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :

25 a) Préparation d'une poudre constituée par un matériau conducteur ou semiconducteur de conductivité comprise entre 10^{-8} ohm.cm et 10^6 ohm.cm, susceptible de prendre l'état liquide ou un état pâteux à une température prédéterminée inférieure à 850°C ;

30 b) Préparation d'une pâte sérigraphique comprenant 40 à 90 % en poids de grains en céramique, provenant des étapes préliminaires, 10 à 30 % en poids de la poudre obtenue à l'étape (a), le reste étant constitué, pour 10 %

en poids au moins, par un liant organique du type utilisé en sérigraphie ;

c) Dépôt sur le substrat, par sérigraphie, de la pâte obtenue à l'étape précédente ;

d) Finition de la varistance en déposant, par sérigraphie, deux électrodes, sur deux parties distinctes du dépôt effectué au cours de l'étape (c).

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), le matériau est un verre semiconducteur.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le verre semiconducteur utilisé à l'étape (a) comporte 50 à 90 % en moles d'oxyde de vanadium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (a) on prépare une poudre contenant 50 à 90 % en moles d'oxyde de vanadium (V_2O_5) et 10 à 50 % en moles de métaphosphate de sodium ou de potassium, la poudre obtenue par mélange des matières premières suivi d'un broyage effectué par une méthode classique, le mélange étant ensuite porté à 950°C pendant quatre heures puis coulé sur une plaque à 100°C, le dépôt ainsi obtenu étant broyé en poudre fine, et la poudre ainsi obtenue étant enfin traitée thermiquement pendant une demi-heure à deux heures à une température comprise entre 200°C et 400°C, et en ce qu'à l'étape (b) on effectue un mélange comprenant 40 à 90 % en poids de la poudre obtenue à la fin des étapes préliminaires, 20 à 30 % en poids de la poudre obtenue à la fin de l'étape (a) et 10 à 40 % de liant organique du type utilisé en sérigraphie.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (c) on dépose par sérigraphie sur un substrat en verre une première électrode constituée par une encre au nickel, que l'on fait subir au substrat un traitement thermique de dix minutes à 520°C, puis qu'on dépose en couche épaisse, par sérigraphie, la pâte obtenue à l'étape (b) sur la première électrode, cette couche étant ensuite séchée à 120°C puis frittée à une température comprise entre 520°C et 580°C pendant dix minutes, enfin qu'on dépose sur cette couche un électrode par sérigraphie d'une encre à l'or.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (c), on dépose par sérigraphie sur un substrat en alumine une première électrode constituée par une encre à l'argent, que l'on fait subir à

cette électrode un traitement thermique à 850°C, puis qu'on dépose en couche épaisse, par sérigraphie, la pâte obtenue à l'étape (b) sur la première électrode, cette couche étant ensuite séchée à 120°C puis frittée à une température comprise entre 520°C et 580°C pendant dix minutes, enfin
5 qu'on dépose par sérigraphie sur cette couche une laque d'argent que l'on traite à 250°C pendant dix minutes.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, au cours de l'étape (c) on dépose par sérigraphie, directement sur le substrat, la pâte obtenue à l'étape (b), cette couche étant ensuite séchée à 120°C puis frittée
10 à une température comprise entre 520°C et 580°C pendant dix minutes, enfin que l'on dépose par sérigraphie sur deux parties distinctes de cette couche une encre à l'or que l'on traite pendant dix minutes à 520°C.

9. Varistance obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est du type dans lequel la
15 couche épaisse de matériau à résistance non-linéaire est insérée entre deux électrodes d'entrée et de sortie.

10. Varistance obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'elle est du type dans lequel la couche épaisse de matériau à résistance non-linéaire est revêtue sur deux
20 portions distinctes de sa surface par des électrodes d'entrée et de sortie.