

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 03044

(54) Résistance céramique non linéaire à faible tension de seuil, et son procédé de fabrication.

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

(22) Date de dépôt..... 12 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 14-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : THOMSON-CSF, société anonyme, résidant en France.

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

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

L'invention se rapporte aux résistances du type céramique, appelées varistances, qui présentent une caractéristique non linéaire du courant en fonction de la tension appliquée à leurs bornes. Elle a pour but l'obtention de résistances présentant une croissance exponentielle à partir d'une tension de seuil à faible valeur, par exemple de 5 à 10 volts.

Par la technique de fabrication des céramiques polycristallines, en partant de matières premières comportant plus de 90 % d'oxyde de zinc, on obtient des varistances dont la loi de variation du courant électrique I en fonction de la tension appliquée V aux bornes de la varistance, est la suivante :

$$I = k \left(\frac{V}{V_0} \right)^\alpha$$

dans laquelle k est une constante, V_0 est la tension de seuil et α est un exposant qui peut dépasser 10.

Dans le cas de varistances connues, à base d'oxyde de zinc, le coefficient α est supérieur à 50. La tension de seuil peut varier de 5 à 50 volts en fonction de divers facteurs.

On a démontré que la tension V_0 est la somme de chutes de potentiel, de l'ordre de 2 à 3 volts, existant dans les différentes barrières intergranulaires que l'on rencontre en allant d'une électrode à l'autre dans le corps céramique de la varistance.

En outre la chute de potentiel par barrière intergranulaire est pratiquement constante pour une composition céramique donnée dans toute la structure de la varistance. Il en résulte que, si l'on a affaire à une structure à granulométrie régulière, c'est-à-dire ayant une grosseur s'écartant peu d'une grosseur moyenne, par exemple de 15 à 25 microns pour un grain moyen de 20 microns de diamètre, la tension de seuil pourrait être ajustée en choisissant l'épaisseur du disque dans le cas de varistances réalisées sous cette forme.

Une solution connue pour obtenir une varistance à faible tension de seuil consiste à favoriser la croissance des grains jusqu'à dépasser 70 à 80 microns ou à diminuer le nombre de grains existant entre deux électrodes en diminuant la distance de celles-ci, c'est-à-dire l'épaisseur de céramique traversée par le courant électrique. Les moyens utilisés sont les suivants :

- incorporation aux matières premières de la céramique d'additifs tels que de l'oxyde de titane pour augmenter la grosseur des cristallites ;

- technologie des couches dites épaisses, en fait de l'ordre d'une à quelques centaines de microns, en incorporant en outre des matières premières du verre à celles de la céramique.

Les inconvénients de cette solution résultent de la médiocrité des résultats obtenus :

1) Le coefficient est souvent inférieur à 10 ;

2) La valeur de la tension de seuil est aléatoire, en tout cas difficilement reproductible en raison de la difficulté d'obtenir des grains aussi gros de façon homogène.

L'invention tend à faire disparaître tout ou partie de ces inconvénients.

La résistance selon l'invention est du type céramique à caractéristique courant-tension non linéaire, principalement caractérisée en ce qu'elle est réalisée sous la forme d'une plaquette en matériau céramique comportant au moins deux électrodes situées sur la même face de la plaquette et formant des lignes dont la distance moyenne est beaucoup plus faible que leurs longueurs respectives.

Selon une autre caractéristiques de l'invention, les dents des électrodes en forme de peigne présentent une épaisseur d'un ordre de grandeur voisin de leur largeur et sont implantées dans le matériau constituant la plaquette en céramique.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres caractéristiques apparaîtront au moyen de la description qui suit, et des dessins qui l'accompagnent, parmi lesquels :

- les figures 1 et 2 représentent en plan et en coupe une réalisation de l'invention ;

- la figure 3 représente en coupe partielle une variante de l'invention ;

- les figures 4 à 6 représentent en coupe différents stades de fabrication d'une résistance conforme à l'invention ;

- les figures 7 et 8 sont des vues en plan d'autres variantes de l'invention.

5 Une résistance selon l'invention comporte un substrat en céramique à cristallites de moyenne grosseur, assez réguliers, par exemple dont les dimensions sont comprises entre 15 et 25 microns. On obtient un tel substrat par exemple par un procédé comportant les étapes suivantes :

a) Mélange de matières premières dans les proportions molaires ci-
10 après :

Zn O : 95 % (87,5 à 97,5 de façon plus générale)

$\text{Bi}_2 \text{O}_3$: 1 % (0,5 à 1,5)

Co O : 1 % (0,5 à 4)

Mn O : 1 % (0,5 à 4)

15 $\text{Sb}_2 \text{O}_3$: 2 % (1 à 3 %)

En pratique, le cobalt et le bismuth seront introduits respectivement sous forme de carbonate et de sous-nitrate ;

b) Broyage des matières premières en milieu aqueux dans un appareil à mouvement hélicoïdal utilisant un flacon en polyéthylène et des billes en
20 polytétrafluoréthylène ;

c) Séchage et calcination à l'air libre dans des gazettes en alumine à 700° C pendant 1/2 heure ;

d) Broyage du produit obtenu dans les mêmes conditions qu'à l'étape (b) ci-avant ;

25 e) Incorporation d'un liant, granulation et pressage sous la forme de plaquettes de 2 mm d'épaisseur et de dimensions longitudinales et transversales de l'ordre du centimètre ;

f) Frittage à l'air suivant un cycle comportant les éléments suivants :

- montée en température à la vitesse de 400° C par heure ;
30 - palier de une heure à une température comprise entre 1250 à 1350° C ;

- descente à une vitesse de 400° C par heure jusqu'à 800° C puis à la vitesse de refroidissement naturel du four.

Sur la plaquette de céramique ainsi obtenue on dépose deux électrodes

en forme de peignes dont les dents ou doigts sont "interdigités". On procède à cet effet au dépôt d'un masque de protection en ayant recours à une technique de photolithographie utilisant une résine photosensible. Cette opération est suivie, dans le cas le plus simple, par la métallisation des parties non protégées, en procédant à une évaporation sous vide d'aluminium, de nickel, d'argent ou de zinc ou à une métallisation par pulvérisation ou une autre méthode classique.

Une méthode plus simple consiste à disposer les électrodes par sérigraphie, procédé dont la résolution pourrait se révéler parfois insuffisante.

Dans une variante plus largement décrite ci-après, on grave profondément les parties à métalliser de façon à ce que les dents du peigne présentent une épaisseur du même ordre de grandeur que leur largeur en contact avec le matériau céramique.

La vue en plan de la figure 1 s'applique aussi bien au cas de la variante que l'on vient d'indiquer qu'au cas plus général d'une simple métallisation. Sur une plaquette 1 on trouve deux électrodes 11 et 12 en forme de peignes dont les dents sont intercalées sur tout ou partie de leur longueur. Les dents 111 et 121 ont par exemple une largeur de 50 à 100 microns et l'écartement de deux dents appartenant à des peignes différents est du même ordre de grandeur. En outre chaque peigne comporte une région (112, 122) élargie pour permettre le raccordement par soudure aux connexions d'utilisation de la résistance non linéaire ainsi constituée.

La figure 2 représente une coupe, suivant un plan de trace AA sur la figure 1, de la plaquette céramique, dans le cas de métallisations implantées dans des tranchées de profondeur égale à leur largeur.

Figure 3, on a représenté en coupe partielle deux métallisations 31 et 32 appartenant à deux électrodes différentes et déposées de façon seulement superficielle. On voit aussi la structure granulaire de la plaquette qui supporte ces métallisations. On a figuré en traits interrompus deux lignes de courant électrique 33 et 34 traversant des nombres variables de cristallites en fonction de leur trajet. Si la chute de potentiel intergranulaire est de 2,5 volts, les valeurs des tensions de seuil changent en fonction des nombres de grains traversés, soit 3 et 6 dans le cas de la figure 3, et sont :

$2,5 \times 3 = 7,5$ volts pour la ligne 33 ;

$2,5 \times 6 = 15$ volts pour la ligne 34.

L'inconvénient de la structure représentée figure 3 est dûe au petit nombre de chemins analogues à la ligne 33 entre les deux électrodes. Il en résulte que la densité de courant effective est relativement très forte sur ces chemins ce qui risque de dégrader la résistance. La densité de courant maximale et par conséquent la valeur du courant total que l'on peut tolérer dans la résistance doit donc rester très faible ce qui peut être gênant dans la pratique.

La structure représentée figure 2, où les électrodes sont implantées en profondeur ne présente pas cet inconvénient. Le nombre de chemins analogues à la ligne 33 est beaucoup plus important ; par exemple il est environ cinq fois plus grand dans le cas d'une profondeur de 100 microns et de grains de diamètre égal à 20 microns.

La fabrication de la résistance selon l'invention, dans le cas de la structure de la figure 2, comporte les étapes suivantes, en ce qui concerne seulement la réalisation des électrodes :

A) Gravure des tranchées 40 (figure 4) dans la plaquette 1, par exemple par érosion ionique pour obtenir deux réseaux de tranchées en forme de peignes interdigités. Dans le cas où on utilise un appareil classique d'érosion ionique, cette opération suppose l'application préalable d'un masque de protection.

B) Préparation de la plaquette pour la métallisation. Un stade de cette préparation est représenté figure 5 où une couche de résine 50 a été déposée sur l'ensemble de la plaquette, et, en outre, une partie 51 de cette résine, dans le fond des tranchées, est soluble dans l'agent de développement de la résine, tandis que la partie 52 de la couche 50, en surface, est rendue insoluble par insolation à la longueur d'onde de l'irradiation normale de la résine photosensible utilisée. Cette étape comporte aussi un développement photographique de la plaquette.

C) Dépôt de métal dans les tranchées 40 par une méthode classique en utilisant le dépôt 52 pour protéger la plaquette en surface. La résine de ce dépôt est enlevée par un solvant capable de dissoudre la résine polymérisée en faisant également disparaître le métal qui la recouvrait, suivant le

mécanisme classique du "lift-off".

Figure 7, on a représenté, de façon analogue à celle de la figure 1, une résistance constituée par une plaquette céramique 1 comportant des réseaux de dents 111 et 121, organisés en peignes interdigités, mais dont les directions sont obliques : entre deux dents de chaque peigne il existe un angle de quelques degrés. Cet angle pourrait être plus ou moins prononcé, soit de quelques degrés jusqu'à vingt ou trente degrés, voire davantage. On voit que la distance entre deux dents voisines est variable lorsqu'on se déplace parallèlement à l'une ou à l'autre de ces dents. La caractéristique I (V) d'une telle varistance présente un angle beaucoup plus arrondi et une croissance beaucoup moins forte, comme s'il existait pour la tension une zone de seuil au lieu d'une valeur précise et un coefficient plus faible. Une telle courbe peut convenir à certaines applications, notamment en téléphonie.

Selon une autre variante, représentée figure 8, on trouve deux peignes du type "à pas variable" 81 et 82, les écartements successifs entre dents voisines croissant progressivement d'une borne (83) de la varistance à l'autre (84).

Dans tous les cas, il est utile, pour protéger la résistance de l'action des agents atmosphériques et des pollutions de toute sorte, de revêtir la face du corps céramique supportant les électrodes d'une couche de passivation. Une telle couche est obtenue à partir d'une composition vitreuse se ramollissant au dessous de 900° C. Par exemple la composition vitreuse contient 10 à 40 % en poids d'oxyde de bismuth, bore et/ou plomb et, en outre, 1 à 10 % d'oxyde de zinc lui-même additionné d' Al_2O_3 ou de TiO_2 dans une proposition de 10 à 40 % d'additif.

REVENDECATIONS

1. Résistance céramique non linéaire à faible tension de seuil, caractérisée en ce qu'elle est réalisée sous la forme d'une plaquette en matériau céramique pour varistance comportant au moins deux électrodes situées sur la même face de la plaquette et formant des lignes dont la distance
5 moyenne est beaucoup plus faible que leurs longueurs respectives.

2. Résistance selon la revendication 1 dont les électrodes dessinent des peignes interdigités.

3. Résistance selon la revendication 1, caractérisée en ce que les électrodes présentent une épaisseur d'un ordre de grandeur voisin de leur
10 largeur et sont implantées dans le matériau constituant la plaquette en céramique.

4. Résistance selon la revendication 1, caractérisée en ce que la céramique est formée de cristallites dont le diamètre moyen est de 15 à 25 microns.

15 5. Résistance selon la revendication 4, caractérisée en ce que la distance entre électrodes est de 50 à 100 microns le long des dents des peignes.

6. Résistance selon la revendication 2, caractérisée en ce que les directions générales des dents des peignes appartenant à des électrodes
20 distinctes forment entre elles un angle constant de valeur comprise entre quelques degrés et trois dizaines de degrés.

7. Résistance selon la revendication 2, caractérisée en ce que les écartements des dents varient progressivement le long de chaque peigne.

8. Procédé de fabrication d'une résistance selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les étapes suivantes
25 relatives à la préparation du substrat en céramique :

a) Mélange de matières premières dans les proportions molaires :

Zn O : 87,7 à 97,5 %

Bi₂ O₃ : 0,5 à 1,5 %

30 Co O : 0,5 à 4 %

Mn O : 0,5 à 4 %

Sb₂ O₃ : 1 à 3 %

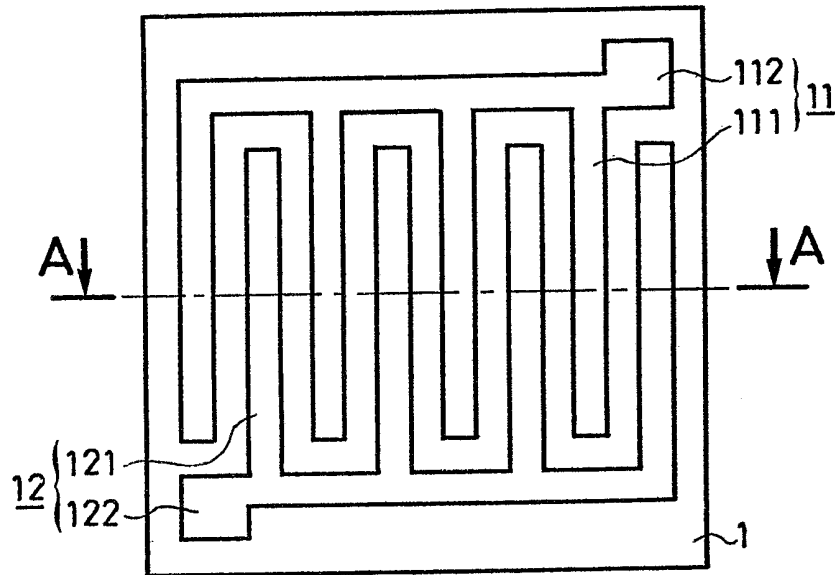
- b) Premier broyage en milieux aqueux ;
- c) Séchage et calcination ;
- d) Deuxième broyage en milieux aqueux ;
- e) Incorporation d'un liant et mise en forme du substrat ;
- 5 f) Frittage à une température comprise entre 1250° C et 1350° C, le palier d'une heure correspondant étant situé entre deux rampes dont la pente est de 400° C par heure.

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes relatives au dépôt des électrodes :

- 10 A) Gravure des tranchées par usinage ionique ;
- B) Dépôt de résine protégeant le substrat à l'exception des tranchées ;
- C) Dépôt de métal dans les tranchées et élimination du métal déposé sur la résine par dissolution de ladite résine.

1/2

FIG. 1



Vue A-A

FIG. 2

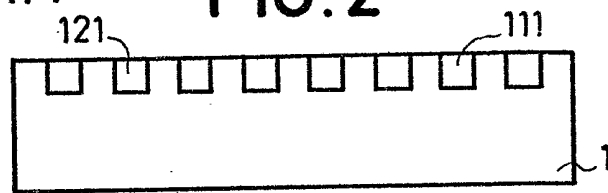


FIG. 3

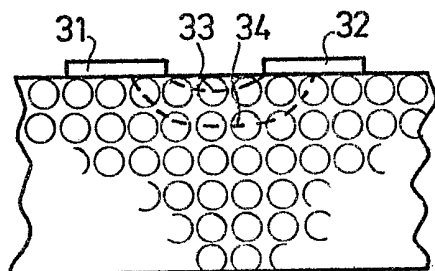
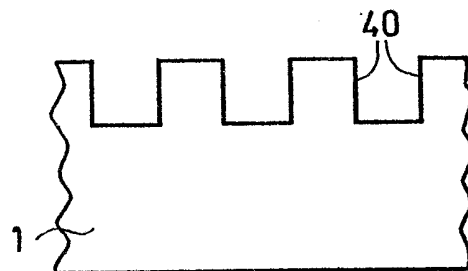


FIG. 4



2/2

FIG. 5

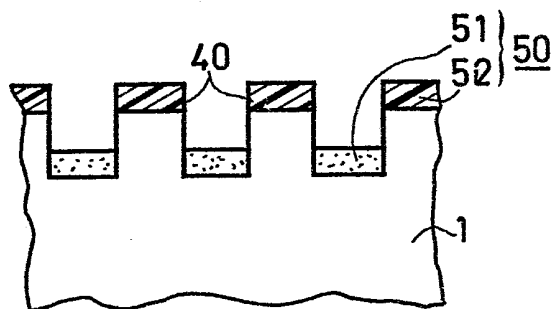


FIG. 6

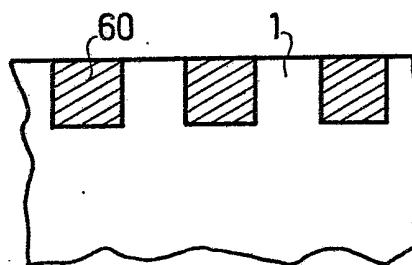


FIG. 7

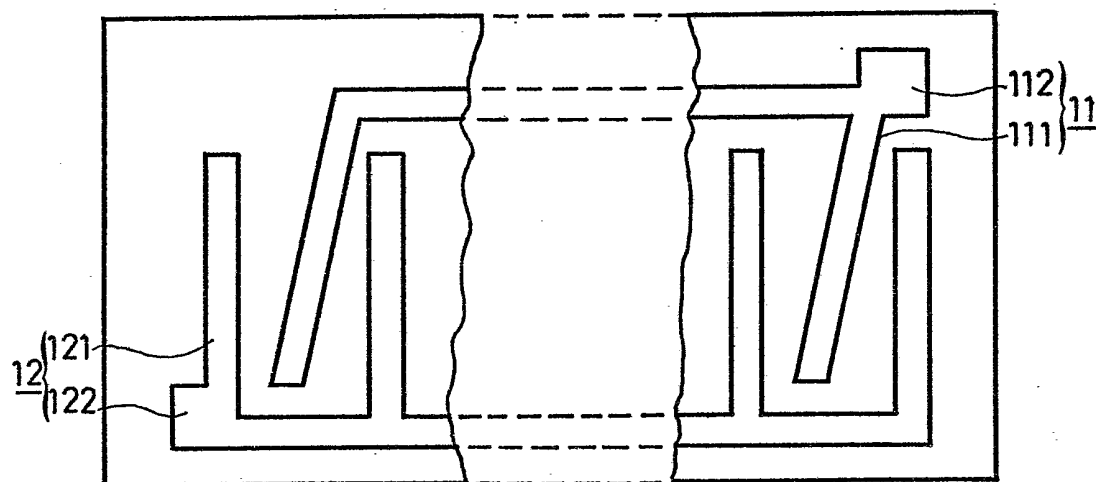


FIG. 8

