



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 668 660 A5

⑤① Int. Cl.4: H 01 B 3/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

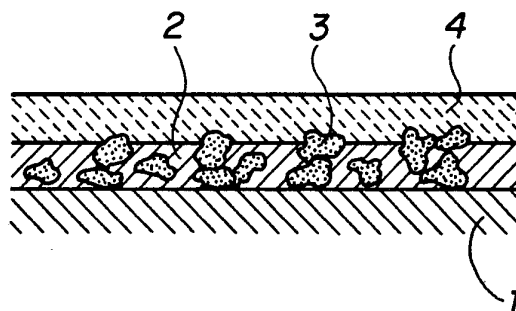
⑳ Numéro de la demande: 4140/86

㉔ Date de dépôt: 16.10.1986

㉔ Brevet délivré le: 13.01.1989

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 13.01.1989㉔ Titulaire(s):
Optec Dai-Chi Denko, Chiyoda-ku/Tokyo㉔ Inventeur(s):
Baumberger, Otto Bastian, Carouge GE㉔ Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE⑤④ **Conducteur électrique revêtu d'une couche isolante adhérente résistant aux températures élevées.**

⑤⑦ Afin de faire adhérer, sur un conducteur électrique en cuivre, une couche isolante d' AL_2O_3 , SiO_2 ou BN réfractaire aux hautes températures, on intercale, entre le conducteur et cette couche isolante, un film d'ancrage composé de fines particules minérales dispersées dans du cuivre électrolytique.



REVENDECATIONS

1. Conducteur électrique en cuivre isolé pour hautes températures comprenant une âme de cuivre revêtue d'une couche isolante minérale réfractaire, caractérisé par le fait qu'il comprend, entre l'âme et la couche isolante, un film d'ancrage constitué par un mélange de cuivre électrolytique et de fines particules minérales réfractaires.

2. Conducteur suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche d'ancrage est rugueuse, au moins certaines des particules émergeant de l'épaisseur du cuivre électrolytique.

3. Conducteur suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la proportion en volume des particules par rapport à celui du Cu électrolytique est comprise entre 1 et 100%.

4. Conducteur suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que la taille des particules dépasse l'épaisseur du Cu électrolytique.

5. Conducteur suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que la taille des particules est comprise entre 0,1 et 10 μm .

6. Conducteur suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que les particules minérales sont choisies parmi SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 et BN.

7. Conducteur suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le matériau de la couche isolante réfractaire est choisi parmi BN, AlN , Al_2O_3 , un silicate ou un phosphate approprié.

8. Procédé pour obtenir un conducteur électrique en cuivre isolé pour hautes températures suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on dépose, successivement, sur une âme en cuivre, une couche intermédiaire d'ancrage de cuivre électrolytique contenant, en dispersion, des particules minérales, puis une couche d'un minéral réfractaire.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait que, pour la couche intermédiaire on utilise un bain de Cu galvanique contenant, en suspension, lesdites particules minérales.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé par le fait qu'on utilise un bain acide ou alcalin contenant de 0,1 à 20% en poids de particules minérales.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait qu'on utilise un bain au sulfate de cuivre et qu'on opère sous 0,5 à 5 A/dm^2 pendant 10 secondes à 3 minutes à température ambiante.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait qu'après dépôt de la couche intermédiaire, on procède au dépôt de la couche isolante par une technique choisie parmi le dépôt chimique en phase vapeur, ou le trempé dans une solution contenant des réactifs précurseurs des composants de la couche minérale, ce trempé étant suivi de séchage puis de pyrolyse.

DESCRIPTION

La présente invention a pour objet des conducteurs électriques fonctionnant à température élevée et, plus particulièrement, des fils de cuivre isolés prévus pour des températures auxquelles les couches de matières isolantes organiques habituelles sont détruites par pyrolyse et dégradation thermique. L'invention concerne également un procédé d'obtention de tels conducteurs en cuivre isolé résistant aux hautes températures.

Pour isoler des fils de cuivre devant résister aux températures élevées, il a été proposé d'utiliser des enduits réfractaires minéraux tels que constitués de BN, AlN , Al_2O_3 , SiO_2 , etc. Cependant les revêtements de tels minéraux sur le cuivre (quelle que soit la technique de dépôt utilisée) présentent une adhérence médiocre sur le substrat et tendent à s'effriter ou à se détacher lors des manipulations du fil. On a donc cherché à remédier à ces défauts en ajoutant une couche intermédiaire d'ancrage entre le substrat de cuivre et le revêtement réfractaire. Les documents suivants décrivent une telle solution.

Le document DE-A-2 500 160 (GOULD) décrit une couche de liaison déposée sur un substrat de Cu et obtenue par voie galvanique en ajoutant un nitrate à un bain de cuivre. Il en résulte la formation, sur le métal de base, de nodules de Cu qui améliorent l'adhérence entre celui-ci et une couche isolante terminale, celle-ci pouvant être en résine synthétique (applications aux circuits imprimés).

Le document US-A-3 564 565 (TEXAS INST) décrit un dépôt de BN sur le Cu. Le métal de base est rendu adhésif par application d'une couche intermédiaire (déposée par un moyen quelconque) d'un métal tel que Va, Cr, Mn, Fe, Ni, Si, Ge, Ag, Au, Al, P, Co, As, Sb, Ti, Zn, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt et diffusion partielle de ce métal dans le substrat.

Le document GB-A-2 140 460 (DOWTY) décrit le dépôt d'une couche isolante d' Al_2O_3 ou SiO_2 sur le Cu. La couche intermédiaire d'ancrage est constituée de 1 μm de Fe ou Mo déposé par pulvérisation ou en phase vapeur.

Le document DE-A-3 417 387 décrit le dépôt d'un revêtement isolant vitreux sur des métaux tels que Cu, Mo, W, etc.

Applications: microcircuits. Couche isolante: Al_2O_3 - BaO - B_2O_3 - SiO_2 obtenue par fusion à température dépassant 800°C. Couche intermédiaire d'ancrage: Ni électrolytique ou «électroless».

Le document Z. Werkstofftechn. (1973), 4 (2), 72-6 (SIE-MEMS) décrit le dépôt d'une couche isolante de mica sur le Cu. Cette opération est effectuée par voie anodique dans une suspension aqueuse de particules de mica.

Le document FR-A-2 102 630 décrit une technique de liaison entre un isolant (verre, quartz, céramique) et un métal (Cu, Ni, Ag, Au, Pt). On pulvérise sur l'isolant une composition contenant un métal et un décaptant. On chauffe à 500-900° pour chasser les matières volatiles et on épaissit la couche métallique par voie galvanique.

Le document DE-A-3 525 416 (KOLLMORGEN) décrit (entre autres) le dépôt électrophorétique d'une couche de résine contenant des particules (ne dépassant pas 5 μ) d'un «solid filler». La présence de celle-ci améliore l'adhésion d'un film de Cu déposé ultérieurement sur la résine.

Quoique les techniques évoquées ci-dessus présentent de l'intérêt, elles ne sont pas exemptées de certains défauts liés, notamment, à la présence de matière organiques dans la couche d'ancrage (cette matière étant susceptible de produire des effets indésirables par décomposition ultérieure à haute température), ou à celle de métaux autres que le cuivre. Les métaux étrangers diffusent en effet dans le cuivre aux températures d'utilisation du conducteur isolé et modifient progressivement ses propriétés conductrices.

En conséquence on a cherché un nouveau type de conducteur isolé par une couche réfractaire bien adhérente ce qui a conduit au conducteur décrit à la revendication 1. Pour la préparation de ce conducteur, on a utilisé le procédé décrit à la revendication 8 et, de préférence, à la revendication 9.

L'invention est illustrée par le dessin en annexe.

La figure 1 représente, en coupe schématique, un conducteur suivant l'invention.

La figure 2 constitue une variante du conducteur de la figure 1.

La figure 3 représente schématiquement un dispositif pour réaliser le procédé suivant l'invention.

La figure 4 représente une vue en plan du même dispositif.

Le conducteur illustré à la figure 1 comporte une âme ou substrat 1 en cuivre sur lequel on a déposé, successivement, une couche d'ancrage 2 en cuivre électrolytique contenant, en dispersion, des particules minérales 3 et une couche réfractaire 4.

On notera qu'une proportion de ces particules émerge de la couche de cuivre; il est probable que la bonne adhérence de la couche minérale 4 sur la couche d'ancrage est due à la présence de ces particules émergentes qui confèrent à la surface de cette

couche d'ancrage une texture rugueuse et peut-être au fait qu'une liaison chimique, par ponts d'oxygène, se forme entre la couche isolante et lesdites particules minérales noyées dans la couche d'accrochage.

On notera aussi qu'au dessin, l'épaisseur de la couche de cuivre électrolytique dépasse la taille moyenne des particules, une partie de celles-ci surnageant en quelques sorte sur la couche de cuivre. En fait, l'épaisseur de la couche d'ancrage peut être quelconque et peut correspondre à plusieurs diamètres de particules (par exemple de 2 à 20 diamètres), celles-ci étant dispersés au sein du métal de cette couche d'ancrage. Une telle disposition n'est cependant pas nécessaire et la variante suivant la figure 2 est également possible. Suivant cette variante, l'épaisseur de la couche électrolytique 2 est inférieure à la taille utile des particules 2, celles-ci étant, en fait, emprisonnés dans la couche de cuivre et dépassant le niveau de celle-ci. Il est à noter qu'une couche d'ancrage épaisse et riche en particules minérales (plusieurs diamètres de particules) permet d'absorber les tensions de surface dues aux différences de dilatation thermique entre le cuivre et le revêtement minéral isolant terminal. Cependant, une couche d'ancrage trop épaisse peut être désavantageuse pour des raisons d'encombrement et de modifications de conductivité.

La proportion volumique des particules dans la couche d'ancrage n'est pas critique. Il est cependant nécessaire que la proportion des particules soit suffisante pour assurer une adhésion convenable de la couche minérale isolante. Par ailleurs, cette proportion ne doit pas être excessive pour ne pas compromettre l'adhésion de la couche d'ancrage sur l'âme de cuivre. De préférence on préfère que la proportion des particules dans le cuivre électrolytique soit comprise entre 1 et 100% c'est-à-dire entre 1 volume et 100 volumes de particules pour 100 volumes de cuivre.

Les particules minérales peuvent être choisies parmi des matériaux tels que la silice, l'alumine et le nitrure de bore; leur taille est, de préférence, comprise entre 0,1 et 10 μm .

Pour obtenir le conducteur suivant l'invention, on dépose la couche intermédiaire, de préférence par voie galvanique au moyen d'un bain électrolytique de cuivre contenant les particules minérales en suspension. La nature du bain de cuivre n'est pas critique et on peut utiliser aussi bien un bain acide qu'alcalin (au cyanure par exemple). On préfère cependant les bains acides au sulfate de cuivre suivant la pratique habituelle en galvanoplastie industrielle, ce bain pouvant, pour le dépôt de la couche d'ancrage, contenir de 0,1 à 20% de particules minérales en suspension. De préférence, on procède au placage de la couche intermédiaire à température ambiante sous 0,5 à 5 A/dm^2 pendant une période de quelques secondes à quelques minutes, par exemple 10 sec. à 3 min. Dans ces conditions, on obtient une couche intermédiaire dont le cuivre présente une épaisseur comprise entre quelques centièmes de μm et 5-100 μm . Bien entendu, l'épaisseur de cette couche d'ancrage sera choisie en fonction des besoins; elle sera de préférence aussi mince que possible dans le cas des conducteurs de faible diamètre (par exemple des fils de 0,05 à 0,5 mm); elle pourra être plus épaisse pour des conducteurs plus gros.

Quant à la couche minérale isolante, elle sera réalisée suivant les critères habituels et suivant les besoins d'après les exigences auxquelles les circuits électriques réalisés au moyen des présents conducteurs seront soumis. Ainsi, leur épaisseur variera en fonction, par exemple, de la tension électrique appliquée au fil ainsi que des paramètres capacitifs.

Pour déposer la couche isolante, on peut utiliser les techniques habituelles de revêtements de couches minérales: CVD (dépôt chimique en phase gazeuse), dépôts par pulvérisation, dépôt par plasma, ou dépôt par trempage.

En ce qui concerne la technique CVD, on peut, par exemple pour les dépôts de BN faire réagir sous forme gazeuse à température élevée un halogénure de bore avec l'ammoniac suivant

les moyens habituels; pour le SiO_2 , on peut faire réagir SiCl_4 avec de la vapeur d'eau.

En ce qui concerne la technique «au trempé», on met en contact le fil recouvert de sa couche d'ancrage avec une solution contenant des ingrédients précurseurs qui, après adhésion sur le fil, séchage et pyrolyse, fournissent le revêtement désiré. Ainsi pour SiO_2 , on peut tremper le fil dans une solution gélifiable (par l'eau) de silicate d'alcoyle, cette solution fournissant par hydrolyse un revêtement polysiloxanique qui, par séchage puis pyrolyse se convertit en silice amorphe adhérente. Pour un revêtement de silicate alcalin, on trempe le fil dans une solution de silice dans la soude caustique puis, après avoir retiré le fil de cette solution, on sèche le revêtement et on le durcit par chauffage à l'air à des températures de l'ordre de 300 à 400°C.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1

Dans un récipient métallique 5 (en cuivre ou en titane plaqué) tel que celui représenté à la fig. 3, on a disposé verticalement un support 6 en matière isolante (verre ou plastique), ce support étant agencé (comme illustré au dessin) pour supporter, tendu par ses extrémités, une portion 7 de fil de cuivre nu de 0,5 mm de diamètre.

On a introduit dans le récipient un bain aqueux de polissage électrolytique contenant H_3PO_4 600 g; H_2SO_4 100 g; glycérine 100 g et H_2O 200 g, et on a procédé à l'électrolyse 1 min. à 70°C sous 100 A/dm^2 , le fil étant relié par son extrémité 8 à l'anode d'un générateur à courant continu et le récipient à la cathode correspondante.

On a retiré le support 6 du bain avec le fil 7 et on l'a rincé successivement par H_2O , H_2O distillée et alcool. Puis on a placé dans le récipient un bain électrolytique de cuivre à 209 g/l de CuSO_4 et 52 g/l de H_2SO_4 contenant 6,4 g/l de SiO_2 (AEROSIL, DEGUSSA) en particules d'environ 1 μm . Ce bain était agité magnétiquement ou au moyen d'un gaz introduit dans le fond du récipient au moyen d'un tube non représenté.

On a brièvement trempé le support 6 dans du H_2SO_4 aqueux à 5% afin d'activer le cuivre du fil 7 et on l'a introduit dans le récipient 5, après quoi on a effectué l'électrolyse 1 min. à 25°C sous 3 A/dm^2 .

On a ensuite retiré le support et rincé le fil à l'eau distillée; sa surface présentait une texture finement rugueuse. On a trempé ce fil dans une solution aqueuse contenant 5 g de SiO_2 /Aerosil), 40 g H_2O et 55 g de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) et on l'en a retiré à une vitesse de 50 cm/min. Puis on a séché le fil 1h à 50°C, 1h à 120°C et 1h à 400°C. On a ainsi obtenu un revêtement silicaté isolant résistant à des températures de 400 à 600°C et bien adhérent à la surface du fil.

Exemples 2 et 3

On a identiquement répété les opérations décrites à l'exemple 1 avec, comme modification, un remplacement de la silice du bain de cuivre par des quantités identiques de:

Al_2O_3 (1-5 μm) = Exemple 2

BN hexagonal ($\sim 1 \mu\text{m}$) = Exemple 3

On a ensuite soumis ces échantillons au traitement conduisant à la formation de la couche isolante de silicate comme dans l'exemple 1. On a obtenu des résultats semblables.

Exemple 4

On a procédé comme dans les exemples précédents et revêtu au trempé au moyen d'une solution de silicate de potassium (AREMCO CERAMABOND-571) des échantillons rendus adhésifs par des couches intermédiaires contenant soit SiO_2 , soit Al_2O_3 , soit BN. Les traitements recommandés pour le dépôt final par AREMCO PRODUCTS INC. Ossining, N.Y. 10562, c'est-à-dire séchage d'une heure à l'air, suivi d'un chauffage de 2h à 93°C ont été effectués. L'adhésion de ces couches isolantes a été reconnue comme excellente.

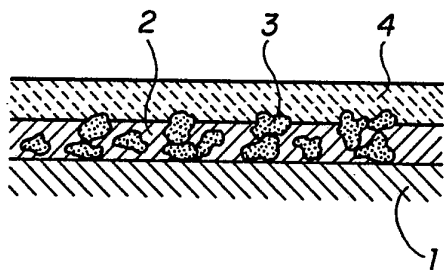


FIG. 1

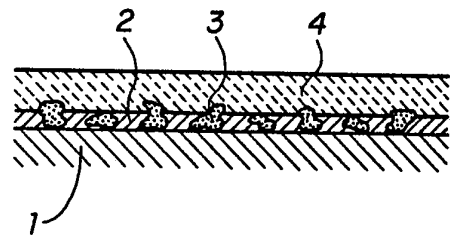


FIG. 2

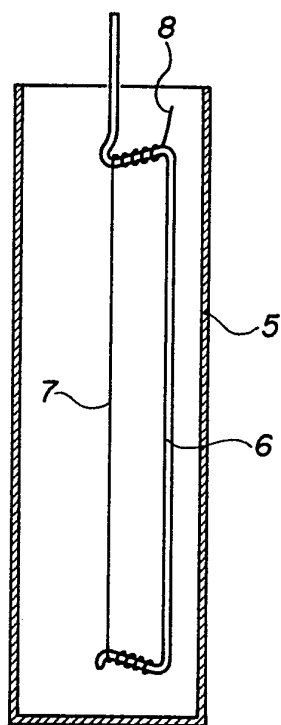


FIG. 3

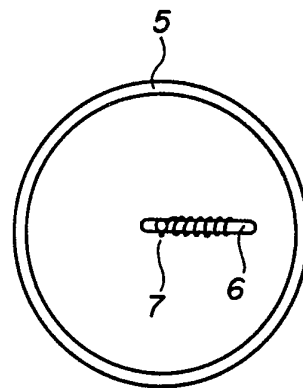


FIG. 4