

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 81 19525**

---

⑤④ Encres pour former des glaçures en couche épaisse et leur utilisation dans les circuits électriques sur des substrats métalliques revêtus de porcelaine.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 09 D 11/00; H 01 B 3/08; H 01 C 1/00.

②② Date de dépôt..... 16 octobre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 17 octobre 1980, n° 80 33 566; EUA, 6 juillet 1981, n° 280,920.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

---

⑦① Déposant : RCA CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Ashok Narayan Prabhu et Kenneth Warren Hang.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud Aîné,  
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à des encres destinées à produire des glaçures en couches épaisses, ainsi qu'à leur utilisation comme couche de protection dans des structures de circuits électriques multicouches, sur des substrats métalliques revêtus de porcelaine.

5 L'emploi de formules spéciales, pour des encres destinées à former des films épais ayant des fonctions variées sur des substrats appropriés, dans la fabrication de circuits intégrés à couches multiples, est bien connu. Cette technologie devient de plus en plus importante dans la fabrication des réseaux de circuits multicouches très denses sur des substrats variés, dans de nom-  
10 breuses applications de l'industrie électronique.

Des substrats très notablement améliorés, pour la fabrication de tels circuits, ont été décrits et revendiqués dans le brevet américain n° 4 256 796, publié le 17 mars 1981. Le contenu de ce brevet sera exposé ci-après, à titre documentaire. Les substrats selon ce brevet sont en métal revêtu d'une compo-  
15 sition pour porcelaine améliorée comprenant, en ce qui concerne sa teneur en oxydes, de l'oxyde de magnésium (MgO) ou des mélanges d'oxyde de magnésium et/certains autres oxydes, de l'oxyde de baryum (BaO), du trioxyde de bore  
( $B_2O_3$ ) et du bioxyde de silicium ( $SiO_2$ ). Le métal préféré est l'acier, en particulier l'acier à faible teneur en carbone, qui peut être revêtu de divers autres  
20 métaux, tels que, par exemple, le cuivre. Les compositions pour porcelaine sont appliquées sur le noyau métallique, puis soumises à la cuisson, pour obtenir un revêtement en porcelaine partiellement dévitrifié sur le noyau métallique. Ce revêtement présente une très faible viscosité à son point de fusion initial, et acquiert ensuite presque instantanément une viscosité élevée, due à  
25 la dévitrification. Ces revêtements obtenus par cuisson sont préférentiels pour des circuits hybrides, et présentent une température de déformation d'au moins 700°C et un coefficient élevé d'expansion thermique, c'est-à-dire d'au moins  $110 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ .

Bien que les substrats métalliques revêtus de porcelaine selon ce bre-  
30 vet américain antérieur constituent une amélioration importante par rapport aux matériaux pour substrats antérieurs, ils sont moins avantageux par le fait qu'ils ne sont pas, ou seulement peu, compatibles avec les encres pour films épais du commerce. Bien que de nouvelles encres aient été développées par la demanderesse, ces nouvelles encres étant compatibles avec les plaquettes

selon le brevet américain cité ci-dessus, le besoin se fait encore actuellement sentir de pouvoir disposer d'une composition améliorée permettant de produire des glaçures compatibles avec les plaquettes selon le brevet américain cité ci-dessus, ainsi qu'avec les encres conçues pour de telles plaquettes. Les encres  
5 pour glaçures sont utilisées pour assurer non seulement une protection mécanique, mais également une protection, vis-à-vis des conditions de l'environnement, aux parties des films dont les fonctions peuvent varier, mais qui, de façon déterminante, sont des films résistants (à l'égard des courants électriques) et conducteurs, ces parties n'étant pas recouvertes, par exemple, par  
10 des composants. Une telle encre pour glaçures, perfectionnée, fait précisément l'objet de la présente invention.

Les encres perfectionnées pour glaçures en couche épaisse selon l'invention sont constituées par un verre d'oxyde de plomb, un agent modificateur qui comprend des oxydes de cadmium, de zinc, de baryum et d'antimoine, un  
15 composant formant un verre de borosilicate d'aluminium, un oxyde colorant et, si on le désire, une substance de support organique appropriée.

La présente invention se propose d'apporter des encres améliorées, destinées à produire des glaçures, et permettant de fabriquer de façon avantageuse des circuits complexes à film épais, mono ou multicouches, sur des pla-  
20 quettes pour circuits imprimés en métal revêtu de porcelaine. Bien que les encres pour glaçures selon la présente invention soient particulièrement utiles pour des circuits réalisés sur les plaquettes métalliques revêtues de porcelaine conformément au brevet américain mentionné ci-dessus, elles peuvent être utilisées efficacement en combinaison avec des plaquettes classiques.

25 Il est généralement admis que les films de glaçures formés à partir d'encres telles que décrites ici doivent présenter : un coefficient de dilatation thermique assez proche de celui du substrat, et aussi assez proche de ceux des différents films fonctionnels présents sur le circuit ; une bonne résistance mécanique ; une porosité minimale en général, et exempte de porosité de part  
30 en part ; et, ce qui est le plus important, une bonne compatibilité avec les films sous-jacents, tant résistants que conducteurs.

Bien que, dans certains cas, on effectue la cuisson des encres, pour former des glaçures, en même temps que celle des éléments conducteurs et des résistances sous-jacents, pour des raisons économiques, on effectue ces

cuissons en général séparément, à des températures maximales nettement inférieures à celles mises en oeuvre en vue de réaliser la cuisson de films conducteurs et résistants. Les encres pour glaçures objet de la présente invention sont cuites, en général, à des températures maximales comprises 5 entre 475 et 600°C, et elles sont uniques, par le fait que leur cuisson peut être réalisée soit à l'air, soit de préférence sous une atmosphère inerte, constituée d'azote par exemple. Etant donné que la plupart des encres classiques ne peuvent être cuites que sous une seule de ces atmosphères, l'aptitude de ces encres à la cuisson dans l'une ou l'autre de ces atmosphères constitue un 10 avantage important en vue de la production de circuits multicouches très complexes.

Les encres destinées à produire des glaçures contiennent généralement de l'oxyde de plomb, afin d'abaisser la température de cuisson très nettement en-dessous de celles des films fonctionnels déjà présents sur la plaquette. Ce- 15 pendant, l'inconvénient inhérent à une teneur élevée en plomb réside en ce que l'augmentation de la teneur en plomb de l'encre augmente également la probabilité d'une réduction chimique en surface de l'oxyde de plomb lors de la cuisson sous une atmosphère inerte, par exemple une atmosphère d'azote. La réduction en surface de l'oxyde de plomb interfère avec le frittage et réduit l'ap- 20 titude à l'écoulement de l'encre. Ce problème est d'autant plus sérieux qu'une encre soumise à une cuisson sous atmosphère d'azote doit s'écouler de la même façon que si elle était cuite dans de l'air.

Il est également désirable qu'une encre pour glaçures ne réagisse pas d'une manière notable avec une quelconque partie du circuit présent sur la 25 plaquette. Ceci est particulièrement exact pour des résistances, étant donné qu'une telle réaction a généralement un effet nuisible sur la stabilité et les valeurs de la résistance de tels composants, lesquelles ont été soigneusement réglées, par exemple en mettant en oeuvre un laser. Pour être acceptable, un film de glaçures ne doit pas modifier de plus de 5 % la valeur d'une résistance 30 Une variation de  $\pm 2\%$  constitue un standard industriel normal. Des films formés à partir des encres pour glaçures selon la présente invention sont situés, sans problème, à l'intérieur de ces tolérances standard.

Les nouvelles encres pour glaçures selon la présente invention comprennent : un verre unique comportant trois composants, à savoir : de l'oxyde

de plomb en une quantité nettement inférieure à celle généralement utilisée dans les encres pour glaçures, un agent modificateur constitué d'oxydes de cadmium, de zinc, de baryum et d'antimoine, et un mélange formant un verre constitué d'oxyde d'aluminium, de trioxyde de bore et de bioxyde de silicium ;  
5 si on le désire, un oxyde colorant, tel que l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de nickel, et une substance de support organique appropriée. Les présentes encres contiennent, calculé en poids, entre environ 60 à 90 %; de préférence de 70 à 85 % environ de poudre de verre, jusqu'à environ 5 %, et de préférence de 0,5 à 2 % de l'oxyde colorant (dans le cas où ce dernier  
10 est présent), et d'environ 8 à 35 %, de préférence de 14 à 25 % environ, de la substance de support organique appropriée.

Le verre, dans les encres selon la présente invention, comprend, calculé en poids, entre environ 58 à 66 %, de préférence de 61 à 63 % d'oxyde de plomb, de 12 à 20 %, de préférence de 13 à 16 % de l'agent modificateur,  
15 et d'environ 20 à 27 %, de préférence de 22 à 25 %, du mélange formant un verre. Il est nécessaire que tous les ingrédients de chaque composant soient présents dans la composition du verre.

L'agent modificateur comprend, calculé en poids, entre environ 2 à 6 %, de préférence de l'ordre de 4 %, d'oxyde de cadmium, de 4 à 8 % environ, et  
20 de préférence d'environ 7 % d'oxyde de zinc, de 0,1 à 3 % environ, et de préférence d'environ 1 % d'oxyde de baryum, et d'environ 0,1 à 3 %, et de préférence de l'ordre de 2 %, de trioxyde d'antimoine. C'est la combinaison unique des oxydes dans l'agent modificateur du verre, qui permet d'obtenir  
25 une réduction importante de la quantité d'oxyde de plomb par rapport à la quantité généralement utilisée, sans constater de dégradation des propriétés essentielles des encres selon la présente invention.

Le mélange formant un verre contient, calculé en poids, de 0,1 à environ 2 %, et de préférence 1 % d'oxyde d'aluminium, de 14 à 20 % environ, et de préférence de l'ordre de 17 % de trioxyde de bore, et de 1 à 7 % envi-  
30 ron, et de préférence de l'ordre de 6 %, de bioxyde de silicium. Les compositions pour encres selon la présente invention peuvent également contenir une quantité mineure d'un oxyde colorant classique, tel que, par exemple, les oxydes de chrome, de cobalt, de nickel et similaires.

Le verre, dans les encres objet de la présente invention, est formé

en mélangeant en premier lieu tous les oxydes et en les faisant fondre pendant environ 30 à 60 mn, à une température de l'ordre de 1200°C. Le verre est ensuite solidifié en le faisant refroidir, puis il est broyé et moulu en vue d'obtenir une poudre présentant une granulométrie comprise entre environ 1 et 5 microns. La poudre de verre est ensuite combinée à l'agent oxydant, dans le cas où ce dernier est présent, et elle est mélangée énergiquement avec la substance de support organique, afin d'obtenir l'encre. Les substances de support organique sont choisies de façon à conférer aux encres des caractéristiques permettant la sérigraphie, et de façon à ce que ces encres brûlent proprement lors de la cuisson sous atmosphère d'azote ou d'air, c'est-à-dire sans laisser de résidus carbonés.

Les substances de support organiques sont des liants tels que, par exemple, des dérivés de la cellulose, notamment l'éthylcellulose, les résines synthétiques, telles que les polyacrylates ou les polyméthacrylates, les polyesters, les polyoléfinés et similaires. En général, les substances de support organiques généralement utilisées dans le type d'encre décrit ici peuvent être utilisées dans les encres selon la présente invention. Les substances préférées actuellement disponibles dans le commerce sont, par exemple, les polybutènes liquides purs, comme l' "Amoco H-25", l' "Amoco H-50", et l' "Amoco L-100" fabriqués par la Société américaine Amoco Chemicals Corporation, ou le poly(n-butylméthacrylate), commercialisé par la firme américaine E.I. DuPont de Nemours and Co., et des substances similaires.

Les résines mentionnées ci-dessus peuvent être utilisées seules ou en toutes combinaisons comportant au moins deux résines. Un agent approprié, modificateur de la viscosité, peut être ajouté à la matière résineuse si on le désire. Ces modificateurs peuvent être des solvants, tels que ceux habituellement utilisés dans des compositions pour encres similaires, tels que, notamment, l'huile de pin, le terpinéol, l'acétate de butylcarbitol, un ester-alcool commercialisé sous la marque "Texanol" par la firme américaine Texas Eastman Company, et des substances similaires, ou bien des produits solides tels que, par exemple, un dérivé d'huile de castor, commercialisé sous la marque "Thixatrol" par la firme américaine N.L. Industries.

Les encres pour glaçures selon la présente invention sont appliquées sur la plaquette formant le substrat, de préférence une plaquette métallique

revêtue de porcelaine selon le brevet américain mentionné ci-dessus, de façon à recouvrir une partie des circuits électroniques mono ou multicouches déjà en place. Les encres peuvent être appliquées en mettant en oeuvre tout procédé classique, par exemple par sérigraphie, par application à la brosse, 5 par pulvérisation et similaires, la sérigraphie constituant le procédé préféré. En général, on applique deux couches de glaçures afin de réduire à un minimum la possibilité de formation de trous d'épingle, et en vue d'obtenir une protection maximale. Les couches sont séchées et cuites individuellement. Chaque couche d'encre est séchée à l'air pendant environ 15 mn, à une température de 100 à 125°C. Le film résultant peut ensuite être soumis à la cuisson 10 à une température maximale de 475 à 600°C, de préférence à une température comprise entre 500 et 525°C, pendant une durée de l'ordre de 5 à 15 mn, sous une atmosphère constituée d'air ou d'azote. Les films de glaçures ainsi obtenus présentent une excellente résistance mécanique, une bonne stabilité au 15 réchauffement, et elles exercent un effet minimal sur les valeurs de résistance superficielle des éléments résistants du circuit. Les films de glaçures réalisés conformément à l'invention possèdent une importante aptitude à réduire la dérive des résistances résultant de l'abrasion, de l'immersion dans la soudure, et de l'exposition à la chaleur et à l'humidité.

20 L'exemple suivant illustre l'invention en détail, étant bien entendu que cet exemple n'a aucun caractère limitatif. Dans l'exemple, toutes les parties et pourcentages sont donnés en poids, et les températures exprimées en degrés Celsius, sauf indication contraire.

Exemple :

25 On a préparé une poudre de verre en mélangeant les oxydes suivants, dont les pourcentages sont indiqués entre parenthèses : PbO (62, 0) ; CdO (4, 0) ; ZnO (7, 25) ; BaO (1, 0) ; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2, 0) ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 0) ; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17, 0) ; et SiO<sub>2</sub> (5, 75). Ce mélange d'oxydes a été chauffé à 1200°C, température à laquelle il fond et se transforme en verre, puis on l'a laissé refroidir, et 30 on l'a broyé jusqu'à obtenir une granulométrie comprise entre environ 1 et 5 microns. La poudre de verre a été combinée à une substance de support organique constituée par une solution à 13 % en poids de résine poly (méthacrylate d'isobutyle), (il s'agit d'une résine acrylique "Elvacite 2045" de DuPont) dans de l'huile de pin, et elle a été mélangée en différentes propor-

tions avec l'ester-alcool "Texanol", fabriqué par la firme américaine Texas Eastman Company. Dans la composition contenant de l'oxyde de chrome comme colorant, celui-ci est d'abord mélangé à la poudre de verre avant l'addition de la substance de support organique.

5 On a préparé des encres présentant les compositions suivantes :

Ingrédients	Composition (% en poids)	
	A	B
Poudre de verre	76,19	74,07
10 $\text{Cr}_2\text{O}_3$		1,85
Elvacite 2045 dans l'huile de pin	20,00	19,44
Texanol	3,81	4,64

Les poudres ont d'abord été mélangées à la main, puis à l'aide d'un  
 15 broyeur à trois cylindres, avec effet de cisaillement, afin d'obtenir une pâte lisse permettant la mise en oeuvre de la sérigraphie. On a ajouté la substance de support complémentaire, afin de compenser les pertes pendant l'opération de mélange, et également pour obtenir de bonnes propriétés rhéologiques. Des encres à base d'oxyde d'indium, pour réaliser des résistances, ont été  
 20 appliquées, puis cuites, sur un substrat métallique recouvert de porcelaine du type décrit dans le brevet américain sus-mentionné. On a déterminé la résistance superficielle de chaque élément résistant.

On a appliqué, par sérigraphie, la composition A sur une partie pré-déterminée des films résistants. Le film de glaçures a été soumis à une cuis-  
 25 son pendant 10 mn, à une température de 500°C. On a encore mesuré la résistance superficielle des éléments résistants, afin de déterminer les effets éventuels du revêtement de glaçures.

Les résultats de ces mesures sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau

Résistance n°	Résistance superficielle K ohms/carré	Dérive après glaçage (en %)
1	0,32	1,55
2	2,10	0,69
3	10,70	0,40
4	201,00	0,94

On a obtenu des résultats comparables avec la composition B. On a également constaté que les films de glaçures diminuaient la dérive de la résistance résultant de l'abrasion, de l'immersion dans la soudure et de l'exposition à la chaleur et à l'humidité.

Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux exemples de mise en oeuvre décrits ci-dessus, mais qu'elle en englobe toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1 - Encre destinée à produire une glaçure sous la forme d'un film de protection sur une structure de circuit électrique sur un substrat, caractérisé en ce qu'elle comprend de l'ordre de 60 à 90 % en poids d'une poudre de verre et d'environ 8 à 35 % en poids d'une substance de support organique approprié ladite poudre de verre comprenant :

a) de l'ordre de 58 à 66 % en poids d'oxyde de plomb ;

b) de 12 à 20 % en poids environ d'un agent modificateur constitué d'oxyde de cadmium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de baryum, et de trioxyde d'antimoine

10 et,

c) de l'ordre de 20 à 27 % en poids d'un mélange pour former un verre qui comprend de l'oxyde d'aluminium, du trioxyde de bore et du bioxyde de silicium.

2 - Encre pour glaçure selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 70 à 85 % en poids de ladite poudre de verre, et d'environ 14 à 25 % en poids de la substance de support organique.

3 - Encre pour glaçure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la poudre de verre comprend de l'ordre de 61 à 63 % en poids d'oxyde de plomb, de 13 à 16 % en poids de l'agent modificateur, et d'environ 22 à 25 % en poids du mélange formant un verre.

4 - Encre pour glaçure selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'agent modificateur du verre comprend de 2 à 6 % en poids d'oxyde de cadmium, de 4 à 8 % environ en poids d'oxyde de zinc, de l'ordre de 0,1 à 3 % en poids d'oxyde de baryum, et d'environ 0,1 à 3 % en poids de trioxyde d'antimoine.

5 - Encre pour glaçure selon la revendication 3, caractérisée en ce que le mélange formant le verre comprend de l'ordre de 0,1 à 2 % en poids d'oxyde d'aluminium, d'environ 14 à 20 % en poids de trioxyde de bore, et de l'ordre de 1 à 7 % en poids de bioxyde de silicium.

30 6 - Encre pour glaçure selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que ledit verre comprend :

a) environ 62 % en poids d'oxyde de plomb ;

b) un agent modificateur comprenant de l'ordre de 4 % en poids d'oxyde de cadmium, environ 7 % en poids d'oxyde de zinc, environ 1 % en poids

d'oxyde de baryum, et de l'ordre de 2 % en poids de trioxyde d'antimoine, et,

- c) un mélange formant un verre comprenant environ 1 % en poids d'oxyde d'aluminium, environ 17 % en poids de trioxyde de bore, et de l'ordre de 5 6 % en poids de bioxyde de silicium.

7 - Encre pour glaçure selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte environ 5 % en poids, au plus, d'un oxyde colorant tel que l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de nickel.

8 - Encre pour glaçure selon la revendication 7, caractérisée en ce 10 qu'elle contient de l'ordre de 0,5 à environ 2 % en poids de l'oxyde colorant.

9 - Procédé pour la réalisation d'un circuit électrique multicouches sur une plaquette pour circuit, caractérisé en ce que :

- a) on applique et on soumet à une cuisson sur la plaquette une pluralité d'encres comprenant des encres résistantes et des encres conductrices, 15 afin de former des films sur ladite plaquette, et,
- b) on applique et on soumet à une cuisson l'encre pour glaçure selon la revendication 1 sur une partie prédéterminée des films ainsi formés.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite plaquette pour circuit est une plaquette métallique pour circuit recouverte 20 de porcelaine.

11 - Système électronique comprenant une plaque pour circuit munie d'un circuit intégré multicouches comportant une pluralité de films conducteurs et de films résistants, caractérisé en ce qu'une partie de ces films est pourvue d'un revêtement d'une encre pour glaçure qui contient de 60 à environ 25 90 % en poids d'une poudre de verre, et de l'ordre de 8 à 35 % environ en poids d'une substance de support organique appropriée, ladite poudre de verre comprenant :

- a) de l'ordre de 58 à 66 % environ, en poids, d'oxyde de plomb ;
- b) de 12 à 20 % en poids environ d'un agent modificateur constitué d'oxyde 30 de cadmium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de baryum et de trioxyde d'antimoine ; et,
- c) de l'ordre de 20 à environ 24 % en poids d'un mélange pour former un verre qui comprend de l'oxyde d'aluminium, du trioxyde de bore et du bioxyde de silicium.

12 - Système électronique selon la revendication 11, caractérisé en ce que la plaquette pour circuit est une plaquette métallique recouverte de porcelaine.

13 - Système électronique selon la revendication 12, caractérisé en ce que le métal constituant la plaquette est de l'acier.

14 - Système électronique qui comprend une plaquette pour circuit pourvue d'un circuit intégré multicouches comprenant une pluralité de films constitués de films conducteurs et de films résistants, ce système électronique étant caractérisé en ce qu'une partie desdits films est recouverte d'un film de glaçure obtenue par l'application et la cuisson d'une encre pour glaçure comprenant de 60 à environ 90 % en poids d'une poudre de verre, et de l'ordre de 8 à 35 % environ, en poids, d'une substance de support organique appropriée, ladite poudre de verre comprenant :

- a) de l'ordre de 58 à 66 % environ, en poids, d'oxyde de plomb ;
  - 15 b) de l'ordre de 12 à 20 % environ, en poids, d'un agent modificateur constitué d'oxyde de cadmium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de baryum et de trioxyde d'antimoine ; et,
  - c) d'environ 20 à 27 % en poids d'un mélange pour former un verre qui comprend de l'oxyde d'aluminium, du trioxyde de bore, et du bioxyde de silicium
- 20 15 - Système électronique selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite plaquette pour circuit est une plaquette métallique pour circuit recouverte de porcelaine.