

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30 avril 1987.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 44 du 4 novembre 1988.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : MATEMATICKO-FYZIKALNI FAKULTA
UK. — CS.

72 Inventeur(s) : Ivan Emmer ; Zdenek Hajek ; Petr Repa.

73 Titulaire(s) :

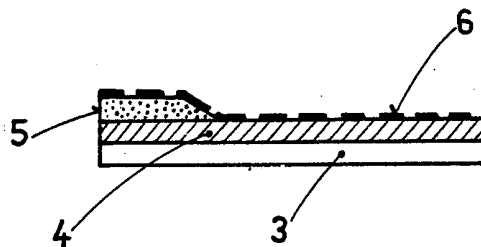
74 Mandataire(s) : Cabinet Pierre Herrburger.

54 Procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité à grande stabilité dans le temps, notamment pour des installations de séchage, en météorologie, en médecine ou analogue.

57 a) Procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité à grande stabilité dans le temps, notamment pour des installations de séchage, en météorologie, en médecine ou analogue.

b) Procédé de fabrication caractérisé en ce que sur un substrat d'aluminium pur 3 on forme une couche de métahydroxyde d'aluminium 4 par hydratation dans de l'eau redistillée bouillante pendant 5 à 60 minutes, couche que l'on passive par imbibation dans une solution aqueuse de phosphate acide de sodium d'une concentration de 0,01 à 2 moles à une température de 35 à 100 °C pendant 5 à 60 minutes.

c) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité à grande stabilité dans le temps, notamment pour des installations de séchage, en météorologie, en médecine ou analogue.



5

10 " Procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité
à grande stabilité dans le temps. notamment pour des installations de séchage, en météorologie, en médecine ou analogue."

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité.

15 Une possibilité de déterminer l'humidité d'un médium
consiste à utiliser des détecteurs dans lesquels l'indication de la teneur en humidité est convertie en un signal électrique. Jusqu'ici on a fabriqué avant tout des détecteurs au chlorure de lithium, rapporté sur une base au moyen d'un liant approprié, ainsi que des détecteurs à poudre de charbon, des détecteurs à
20 couches de différents polymères ou des détecteurs à base d'oxyde d'aluminium poreux.

Les détecteurs au chlorure de lithium et à la poudre de charbon ainsi que les détecteurs aux polymères sont sensibles à l'humidité par suite des modifications de volume dans les couches.
25 Leurs inconvénients sont toutefois la longue période de temps qui s'écoule avant leur réaction aux modifications de l'humidité, le manque de fidélité de leur courbe d'étalonnage et le fait qu'ils dépendent fortement de la température du détecteur.

Ce sont de meilleures caractéristiques que montre
30 un détecteur à couche poreuse mince où se produit une absorption de l'eau à la surface des pores de cette couche, ce qui provoque une modification de ces paramètres électriques. Dans ce cas, il s'agit toutefois de processus de surface et la période de réaction de ces détecteurs est sensiblement plus courte. La fidélité
35 d'étalonnage que l'on peut obtenir sur une longue période et la

valeur résultante de l'impédance électrique de ces détecteurs dépendent de la technologie de la préparation de la couche d'oxyde d'aluminium et de la suite de son traitement.

On obtient de bons résultats avec des détecteurs conformes au brevet USA No. 3 075 385 où la couche poreuse d'oxyde d'aluminium est produite à la surface d'une tôle d'aluminium pur polie qui constitue simultanément une électrode principale du détecteur, par oxydation anodique au moyen d'un courant alternatif d'une densité d'environ 13 mA/cm^2 dans l'acide sulfurique à 50% à une température de 33°C pendant 25 minutes. La couche ainsi obtenue, d'une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ est soumise, aussitôt après le lavage à l'eau distillée, à une hydratation dans de l'eau redistillée bouillante, ce que l'on appelle le scellement et qui se passe pendant une durée d'environ 30 minutes. Pendant ce processus, la surface de l'oxyde d'aluminium poreux se couvre d'une couche mince de métahydroxyde d'aluminium, ce que l'on appelle la böhmit. Sur une partie de la couche composite ainsi préparée, il est intéressant de former une contre-électrode métallique mince semi-conductrice. La structure de condensateur ainsi obtenue réagit aux modifications de l'humidité de l'environnement par une modification des paramètres électriques que l'on traite. Les détecteurs obtenus de cette façon sont sensibles dans une large plage d'humidité et possède une période de réaction relativement faible, leur inconvénient est toutefois que pendant leur fonctionnement, de l'eau est absorbée sur la couche poreuse et qu'il se produit une hydratation permanente qui conduit à de faibles modifications de la structure du détecteur et abaisse sa sensibilité.

Une variante de ce procédé est le processus technologique décrit dans le brevet l'USA No. 3 523 244 dans lequel, après hydratation, la couche d'oxyde d'aluminium est amincie, par rectification mécanique, à une épaisseur d'environ 300 nm, ce qui conduit à un abaissement de la période de réaction du détecteur.

On remédie dans une large mesure aux inconvénients mentionnés par un processus de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité comportant une couche d'oxyde d'aluminium selon les

certificats tchécoslovaques d'auteur d'inventions No. 197 742 et 210 174 et selon le brevet USA No. 4 441 968, qui repose sur le fait que la surface de la couche poreuse hydratée d'oxyde d'aluminium est encore passivée, avant apport de la contre-électrode, par exemple en l'imbibant d'une solution aqueuse de 0,1 mole de phosphate diacide de sodium à 90° pendant 10 minutes, opération suivie d'une mise en équilibre de température dans un médium gazeux chimiquement inerte à l'égard de cette couche préparée de cette façon, à une température de 90°C pendant 8 heures. Il convient ici que ce médium contienne de la vapeur d'eau sous une pression inférieure à la tension de la vapeur d'eau à cette température de mise en équilibre de température.

Bien que des détecteurs préparés de cette façon présentent une très bonne fidélité d'étalonnage, leur inconvénient est que leur procédé de fabrication est relativement compliqué, car il contient une série de processus différents. Cela peut naturellement conduire à des rebuts assez importants en fabrication à une dispersion des paramètres résultant des différents détecteurs et à une certaine différence de la forme de leurs courbes d'étalonnage.

Selon l'invention, on remédie aux inconvénients mentionnés par un procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité dont l'essentiel repose sur le fait que sur un substrat d'aluminium pur on forme, par hydratation dans de l'eau redistillée bouillante pendant 5 à 60 minutes, une couche de métahydroxyde d'aluminium que l'on passive en l'imbibant d'une solution aqueuse de phosphate diacide de sodium d'une concentration de 0,01 à 2 moles à une température allant de 35 à 100°C pendant 5 à 60 minutes.

Selon une autre conception, le substrat d'aluminium pur peut être formé par de l'aluminium compact; il est intéressant qu'il se présente sous la forme d'une tôle polie par voie chimique ou électrochimique.

Selon une autre exécution, le substrat d'aluminium pur peut être constitué d'une couche mince d'aluminium formée, par exemple par vaporisation ou pulvérisation sous vide, sur une

base constituée de silicium et recouverte d'une couche isolante de dioxyde de silicium.

Enfin, selon une dernière caractéristique de l'invention, on met en équilibre de température la couche de métahydroxyde d'aluminium dans un milieu gazeux chimiquement inerte à l'égard de cette couche, dont il est intéressant qu'il soit de l'air, à une température de 70 à 110°C, pendant 2 à 24 heures, ce milieu contenant de la vapeur d'eau sous une pression inférieure à la tension de vapeur d'eau à la température de mise en équilibre de température.

Un avantage de ce processus repose sur le fait que l'on obtient un procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité à base de métahydroxyde d'aluminium conduisant à une autre amélioration encore de la fidélité dans le temps de la courbe d'étalonnage et de son allure.

Une caractéristique essentielle du procédé de fabrication conforme à l'invention est son extraordinaire simplicité qui influence favorablement le rendement et les coûts de fabrication et conduit à une faible dispersion des paramètres des différents détecteurs.

Un avantage du procédé de fabrication conforme à l'invention est en outre que, pour un choix convenable des conditions à réaliser au cours de sa formation, on obtient une couche active d'une épaisseur résultante d'environ 300 nm qui apparaît comme optimale pour donner une courte période de réaction.

Un autre avantage du procédé de fabrication conforme à l'invention est qu'il correspond à la technologie de la formation des circuits intégrés, ce qui permet non seulement de former des détecteurs d'humidité de dimensions minimales, mais aussi de les utiliser comme parties de circuits intégrés.

Le détecteur obtenu selon le procédé conforme à l'invention réagit à des modifications du degré d'humidité absolue d'un médium sur une plage extrêmement vaste et avec une très faible période de réaction, sa fidélité à long terme étant, pour une allure favorable de la courbe d'étalonnage, au moins égale ou supérieure à

celle des types précédents de ces détecteurs.

On explique en détail le procédé de fabrication conforme à l'invention et ses avantages par rapport aux procédés actuellement existants et connus à l'aide des dessins joints et d'exemples d'exécution typiques.

La figure 1 représente une courbe typique d'étalonnage et montre la fidélité de l'allure du détecteur dans le temps,

La figure 2 est une coupe de détecteur qui montre sa structure.

Sur l'axe x de la figure 1 on a reporté à 0°C le point de rosée et sur l'axe y on a reporté en μA le courant qui passe dans le détecteur. La courbe d'étalonnage 1 de la figure 1 montre la façon dont le signal du détecteur fabriqué conformément au procédé conforme à l'invention dépend de l'humidité ambiante; la courbe 2 de la figure 1 montre cette même dépendance mesurée six mois plus tard. Le décalage réciproque des deux courbes d'étalonnage constitue une mesure de la fidélité de l'étalonnage du détecteur.

Le détecteur conforme à la figure 2 est simplement constitué d'une électrode principale 3 qui est munie d'une couche 4 de böhmit (métahydroxyde d'aluminium) sur laquelle est reportée une électrode semi-conductrice 6. Le but de la couche séparatrice 5 est le même que dans le cas des détecteurs existants. La structure du détecteur conforme à l'invention est donc simple de fabrication car elle ne contient qu'une couche de böhmit, à la différence de la couche combinée que l'on emploie dans les détecteurs existants. L'électrode principale est habituellement constituée d'une tôle d'aluminium laminé non recuit d'une pureté de 99,99% et d'une épaisseur de 0,25 mm. On peut également utiliser ici un matériau de moindre pureté et d'une épaisseur différente. La contre-électrode semi-conductrice est formée par une couche d'or déposée par vaporisation sous vide et d'une épaisseur d'environ 100 nm. Pour produire cette couche on peut également utiliser un autre matériau comme le platine, le nickel ou l'aluminium.

Exemple 1

Sur une tôle d'aluminium d'une épaisseur de 0,25 mm et d'une pureté de 99,99% qui a été traitée en surface par polissage par voie chimique ou électrochimique, on a formé une
5 couche de böhmit par hydratation directe dans de l'eau redistillée bouillante pendant 30 minutes. Immédiatement après l'hydratation, on a passivé cette couche en l'imbibant d'une solution aqueuse de 0,1 mole de phosphate acide de sodium à 90°C pendant 10 minutes, opération suivie d'une mise en équilibre de température à une tempé-
10 rature de 90°C pendant 8 heures dans une atmosphère d'air saturée de vapeur d'eau de 50% d'humidité relative. La préparation du détecteur s'est terminée par apport d'une couche séparatrice, par exemple en résine époxy, à l'endroit de l'apport ultérieur de la contre-électrode et par le dépôt, par vaporisation sous vide, d'une
15 contre-électrode semi-conductrice.

Exemple 2

Sur une base en silicium revêtue d'une couche isolante de SiO_2 , à l'emplacement du futur détecteur, on a formé une couche d'aluminium pur d'une épaisseur d'au moins 1 μm , par exemple
20 par pulvérisation ou par vaporisation sous vide. Cette couche a été hydratée, passivée puis mise en équilibre de température comme dans l'exemple 1. A la différence de l'exemple précédent, il n'est pas nécessaire ici de former une couche séparatrice à l'emplacement de l'apport de la contre-électrode, car dans ce cas il est possible
25 de rapporter la contre-électrode au moyen d'un masque de forme appropriée de façon telle que le contact avec la base en silicium puisse être prévu en dehors de la surface active du détecteur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un détecteur électrique d'humidité, caractérisé en ce que sur un substrat d'aluminium pur (3) on forme une couche de métahydroxyde d'aluminium (4) par hydratation dans de l'eau redistillée bouillante pendant 5 à 60 minutes, couche que l'on passive par imbibation dans une solution aqueuse de phosphate acide de sodium d'une concentration de 0,01 à 2 moles à une température de 35 à 100°C pendant 5 à 60 minutes.
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat d'aluminium pur est constitué d'aluminium compact, de façon avantageuse sous forme d'une tôle polie par voie chimique ou électrochimique.
3. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un substrat d'aluminium pur est formé d'une couche mince d'aluminium obtenue par vaporisation ou pulvérisation sous vide sur une base constituée de silicium revêtue d'une couche isolante de dioxyde de silicium.
4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met la couche passivée de métahydroxyde d'aluminium (4) en équilibre de température dans un médium gazeux inerte à l'égard de cette couche, dont il est intéressant qu'il soit de l'air, à une température de 70 à 110°C, pendant 2 à 24 heures, ce médium contenant de la vapeur d'eau sous une pression inférieure à la tension de vapeur d'eau à la température de mise en équilibre de température.

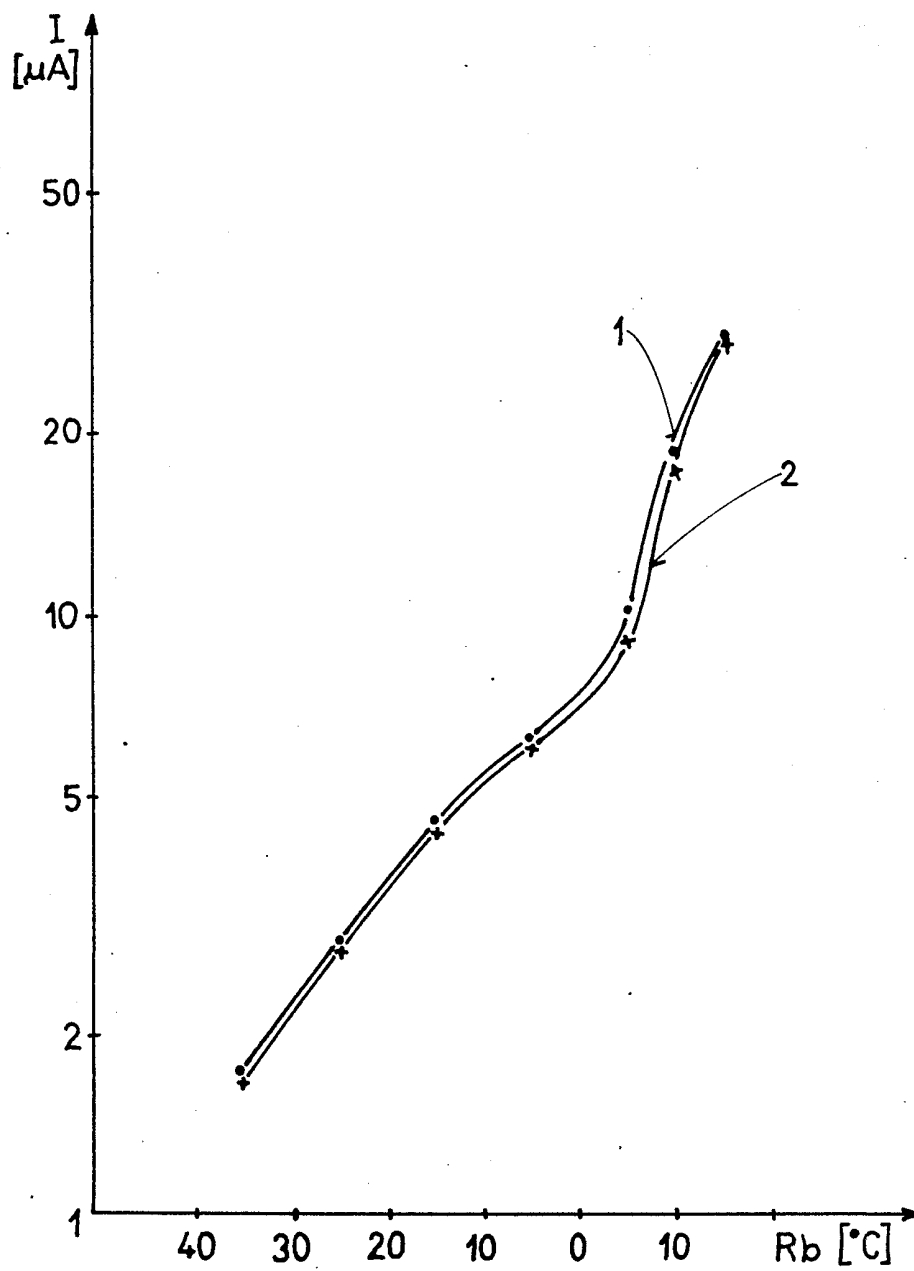


FIG.1

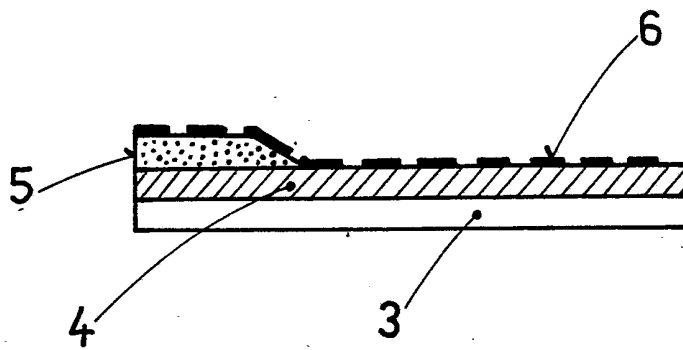


FIG.2