

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 22342**

⑤④ Procédé de fabrication d'une thermistance à pellicule mince de carbure.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 01 C 17/06, 7/04.

②② Date de dépôt..... 13 octobre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 11 octobre 1979, n° 54-131474; 20 novembre 1979, n° 54-151031; 23 juin 1980, n°s 55-85553 et 55-85541.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

⑦① Déposant : MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL COMPANY, LTD, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Takeshi Nagai, Kazushi Yamamoto et Ikuo Kobayashi.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Francis Marquer, résidence Champfleury,  
35, av. Victor-Hugo, 78190 Voisins-le-Bretonneux.

- 1 -

L'invention se rapporte à une résistance électrique ayant un coefficient de température négatif élevé. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'une thermistance à pellicule mince de carbure.

5 Dans la fabrication des thermistances <sup>connues</sup> à coefficient de température négatif on a généralement utilisé des matériaux obtenus en frittant des mélanges de différents oxydes métalliques, tels que le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse et analogues, à des températures élevées. Du fait que la constante B des oxydes du type mentionné ci-dessus  
10 est habituellement située dans la gamme de 4000 à 6000°K, la thermistance réalisée à partir de ces oxydes présente l'avantage d'avoir un taux de variation de résistance par degré grand lorsque la température varie, mais l'inconvénient qu'il n'est pas possible de détecter, au moyen d'un seul élément, une température variable dans une gamme relativement large, par exemple, allant de la température ambiante à 400°C.  
15 Ceci est attribué au fait que les thermistances qui utilisent ces oxydes métalliques, ayant une constante B grande, ont une résistance variable de manière à sortir d'une gamme pratique (environ 1 à 100 K $\Omega$ ) quand on les place dans une gamme large de températures telle que celle  
20 mentionnée ci-dessus. Par conséquent, lorsqu'on utilise les thermistances à coefficient de température négatif connues pour contrôler la température, par exemple dans des dispositifs de cuisson ou de combustion, on doit utiliser deux types de thermistances, respectivement pour les températures basses et élevées, du fait que la gamme de contrôle de  
25 température nécessaire à cette fin va habituellement de la température ambiante à 400°C. Ceci entraîne d'autres inconvénients, tels que : montage compliqué du circuit ou coût de production élevé et une réduction de la fiabilité.

La thermistance du type mentionné ci-dessus est habituellement  
30 utilisée dans un environnement atmosphérique dans lequel elle est très stable. A ce sujet, toutefois, lorsque la thermistance est utilisée pratiquement dans des conditions très sévères, par exemple, dans des dispositifs de cuisson ou de combustion, elle est contaminée par des vapeurs ou de fines gouttelettes d'apprêts ou exposée à de telles vapeurs ou fines gouttelettes, par exemple de sauces diverses, de sauce  
35 piquante, d'huile, de saumure et d'eau ou de gaz d'échappement résultant de la combustion à température élevée et les oxydes métalliques tendent d'être réduits, d'où il résulte une variation de leurs propriétés caractéristiques.

- 2 -

En dehors des mélanges d'oxydes frittés, on connaît également des éléments des thermistances ou puces qui comportent un support isolant, des pellicules d'électrodes et une pellicule résistive sensible à la température formée sur une surface du support. A titre d'exemple de pellicules résistives sensibles à la température, on connaît les pellicules évaporées sous vide et les pellicules obtenues par projection, par exemple de germanium, des oxydes métalliques mentionnés ci-dessus, de carbure de silicium et autres. Toutefois, les pellicules résistives de germanium ou de mélange d'oxydes présentent des inconvénients similaires à ceux constitués de matière frittée obtenue à partir du mélange d'oxydes. Bien que la pellicule résistive à base de carbure de silicium ait une stabilité excellente à la chaleur et une caractéristique de température-résistance excellente appropriée à la détection d'une large gamme de températures, cette pellicule doit habituellement être formée par un procédé de projection impliquant différents problèmes énumérés ci-après. Les techniques de projection ont été largement utilisées pour former diverses matières, telles que par exemple des matières conductrices, des matières diélectriques, des matières semi-conductrices, sous la forme de pellicules minces destinées à fabriquer des composants électriques tels que des résistances, des condensateurs et analogues.

Avec les résistances, les caractéristiques fondamentales d'une telle résistance dépendent du type de matériaux résistif et des diverses matières de cibles qui sont utilisés en fonction du but final recherché. En réalité, le procédé de fabrication de la pellicule résistante est également un facteur important qui présente une large influence sur les propriétés de la pellicule, sur sa résistivité, l'épaisseur du dépôt, sa résistance spécifique et analogues. Parmi les divers paramètres de la technique de projection, les plus importants sont la pression du gaz de projection, la température du support, la puissance de projection, le temps de projection et la pureté du gaz de projection.

La technique de projection utilise un phénomène suivant lequel des molécules de gaz ionisé sont accélérées par un champ électrique et amenées en collision avec une

- 3 -

cible, d'où il résulte une émission de la matière de la cible sous la forme d'atomes ou de molécules. Dans le procédé de projection, on utilise en général de l'argon sous une pression de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  Torr, ayant une pureté élevée de 5 99,9999%. Le support est chauffé et maintenu à une température appropriée suffisante pour assurer une bonne adhérence sur la pellicule déposée. Le choix de la température est fait en considérant la température nécessaire pour enlever l'eau ou les matières organiques de la surface du support 10 (par exemple au-dessus de  $100^{\circ}\text{C}$ ), la température pour laquelle les coefficients de dilatation thermique du support et de la pellicule deviennent voisins l'un de l'autre et la température pour laquelle la matière projetée n'est pas décomposée. La puissance de projection contribue d'une manière 15 directement proportionnelle à l'épaisseur par unité de temps et est en général comprise dans la gamme de 1 à 5 KW, du fait que, lorsque l'énergie des ions incidents est trop grande, les caractéristiques de la pellicule obtenue varient par suite de la croissance notable de la température de surface. 20 Le temps de projection dépend de l'épaisseur désirée de la pellicule.

La pellicule résistive en carbure a, jusqu'à présent, été formée par la technique de projection, de la manière suivante. Lorsqu'on utilise du carbure de silicium 25 fritté, par exemple, comme matière de cible, la pellicule résistive mince de carbure de silicium est formée sur un support à température sélectionnée dans des conditions telles que, par exemple : une puissance radioélectrique de 2 KW (fréquence : 13,56 MHz), une pression de gaz de projection de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr, un gaz de projection constitué d'argon (pureté : 99,9999%) et un temps de projection 30 de 4 à 8 heures. Toutefois, la pellicule résistive de carbure de silicium obtenue par un tel procédé n'est pas intéressante, du fait que sa résistance spécifique est grande et 35 que la résistance spécifique et la constante B sont toutes deux dispersées dans une certaine mesure. Plus précisément les dispersions de valeurs de la résistance spécifique et de la constante B sont un inconvénient vital dans la fabrication d'une thermistance utilisant la pellicule résistive

- 4 -

de carbure de silicium comme résistance sensible à la température. En outre lorsque les conditions autres que le temps de projection sont maintenues constantes, l'épaisseur de la pellicule croît proportionnellement au temps de projection, mais la résistance spécifique n'est pas nécessairement inversement proportionnelle à l'épaisseur. On peut présumer que ceci est dû à la variation de la constante B en fonction du temps de projection. Ceci conduit à un autre inconvénient qui consiste en ce que, lorsqu'une pellicule résistive de carbure de silicium ayant une résistance spécifique faible est requise, en particulier dans une gamme de températures voisines de la température ambiante, la résistance spécifique décroît lentement en fonction de l'épaisseur de la pellicule, si bien que le temps de projection doit être rendu très long. L'opération très longue de projection entraîne l'exigence de grandes quantités de matières, d'énergie et de temps de mise en oeuvre et il en résulte un coût de production élevé.

En outre, les pellicules résistantes de carbure tel que le carbure de silicium ont un inconvénient supplémentaire qui est qu'elles ont une dureté et un point de fusion très élevés, si bien que la pellicule est difficile à conformer suivant une configuration désirée pour obtenir un réglage fin de sa résistance. Lorsque la pellicule doit avoir une résistance de valeur précise, la pratique habituelle consiste à découper finement la pellicule d'électrodes ou la pellicule résistante, de la manière désirée, au moyen du procédé de découpe par jet de sable ou par laser, pour régler sa résistance à une valeur prédéterminée. A ce sujet, toutefois, le premier procédé n'est pas applicable à une pellicule très dure du fait qu'elle n'est pas enlevée par copaux, par exemple, par de fines particules de carbure de silicium, d'alumine ou analogues, qui sont projetées à partir d'une tuyère sous pression. Le dernier procédé n'est pas approprié à son application à une pellicule à haut point de fusion, telle qu'une pellicule de carbure de silicium, du fait qu'elle ne s'évapore pas, ou presque pas, par application du faisceau laser.

L'invention propose un procédé de fabrication d'une thermistance à pellicule mince, utilisant une pellicule résistive en carbure qui soit capable de détecter une large

- 5 -

gamme de températures et possède des tolérances faibles ainsi qu'une grande fiabilité. Elle concerne encore un procédé de réalisation d'une thermistance à pellicule mince de carbure au moyen d'une technique de projection dans laquelle  
5 une pellicule ayant une stabilité thermique excellente peut être obtenue d'une manière stable et avec une grande reproductivité et dans lequel la résistance peut facilement être contrôlée dans une large gamme de valeurs.

Dans ce procédé, la pellicule de carbure et/ou la  
10 pellicule d'électrodes peuvent être facilement découpées pour obtenir un réglage fin de leur résistance à une valeur désirée. La pellicule résistive de carbure peut être protégée des environnements sévères contaminés par l'humidité, de fines gouttelettes d'eau, des vapeurs de sauces et ana-  
15 logues, ce qui entraîne une grande fiabilité de fonctionnement même lorsqu'elle est placée dans des conditions aussi sévères.

Le procédé de fabrication d'une thermistance à pellicule mince de carbure suivant l'invention, comprend  
20 la formation d'au moins un couple d'électrodes conductrices sur un support <sup>isolant</sup>/approprié, suivant une configuration désirée, les électrodes étant électriquement isolées l'une de l'autre et la formation d'une pellicule de carbure résistante sur le support isolant et les électrodes, tout en laissant une  
25 partie de chaque électrode à nu pour les connexions extérieures, au moyen d'une technique de projection dans laquelle une matière de cible en carbure est projetée dans une atmosphère de gaz inerte contenant une faible quantité d'une impureté gazeuse.

30 L'impureté gazeuse est choisie parmi les gaz suivants : oxygène, azote, oxyde de carbone, gaz carbonique, air ou un mélange de ces gaz et le gaz inerte est par exemple de l'argon, du xénon, du néon, du krypton ou des gaz analogues. La quantité de l'impureté gazeuse dépend du type  
35 de gaz utilisé, du mode de projection et de la valeur désirée de la résistance.

Comme cela est bien connu, les techniques de projection peuvent être classées grossièrement en deux catégories, à savoir : projection non-réactive ordinaire et projection

- 6 -

chimique ou réactive. Dans la première catégorie, on utilise un gaz inerte, par exemple un gaz atmosphérique, si bien que l'atmosphère de projection est rendue inactive et une pellicule formée dans de telles conditions a presque  
5 la même composition que la matière de cible utilisée. Au contraire, le dernier procédé utilise une réaction de la matière de la cible avec un gaz réactif contenu dans une atmosphère de gaz inerte. La pellicule obtenue par ce procédé contient généralement un oxyde ou un nitrure et constitue plutôt un isolant électrique ou matériau similaire.  
10 Dans le procédé de projection réactif, la quantité de gaz actif est habituellement supérieure à 50 % au moins.

Bien que le procédé de l'invention couvre les deux modes de projection mentionnés ci-dessus et comme on l'indiquera dans la suite, la quantité d'impureté gazeuse utilisée est beaucoup plus faible dans les deux modes de projection de l'invention que celle qui est utilisée dans la technique de projection réactive connue.

Dans le mode ordinaire de projection, les impuretés gazeuses sont ajoutées à un gaz inerte selon les quantités suivantes : l'azote constitue moins de 2,5 % en volume ; le gaz carbonique ou l'oxyde de carbone, moins de 1,5 % en volume ; l'oxygène, moins de 0,6 % en volume ; l'air, moins de 2 % en volume et un mélange gazeux composé par  
20 exemple de 78,5 % en volume d'azote, 21,45 % en volume d'oxygène et 0,05 % en volume de gaz carbonique est utilisé en proportions inférieures à 2 % en volume, étant entendu que la quantité de mélange gazeux varie en fonction de la composition du gaz. Selon un mode d'exécution préféré, l'azote  
25 est compris entre 0,05 et 2,5 % en volume environ, l'oxyde de carbone ou gaz carbonique entre 0,1 et 1,5 % environ en volume, l'oxygène entre 0,1 et 0,6 % en volume environ, l'air entre 0,05 et 2 % en volume environ et le mélange gazeux entre 0,05 et 2 % en volume.

35 Ce mode de projection est caractérisé en ce que la valeur de la résistance de la pellicule de carbure formée décroît lorsque croît la quantité d'impureté gazeuse à l'intérieur des gammes définies ci-dessus.

Au contraire, lorsque la projection s'effectue sui-

- 7 -

vant un mode de réactif, des impuretés gazeuses du type mentionné ci-dessus sont utilisées en quantité telle que la résistance spécifique d'une pellicule de carbure soit inférieure à  $10^5 \Omega\text{-cm}$ . Afin d'obtenir une telle résistance

5 spécifique, les impuretés gazeuses sont ajoutées comme suit: azote, dans la gamme de 2,5 à 10 % en volume ; oxyde de carbone, dans la gamme de 1,5 à 7 % en volume environ ; gaz carbonique, dans la gamme de 1,5 à 5 % en volume environ ;

10 oxygène, dans la gamme de 0,6 à 7 % en volume environ et air ou mélange gazeux, dans la gamme de 2 à 9 % en volume. La courbe de résistance d'une pellicule résistive de carbure qui a été formée dans une atmosphère contenant une faible

quantité d'impuretés gazeuses présente un point d'inflexion propre à l'impureté gazeuse utilisée. Par exemple, avec de

15 l'azote, la résistance décroît lorsque la quantité d'azote croît jusqu'à 2,5 % en volume, puis elle croît ensuite brutalement lorsque la quantité de gaz croît, comme on le précisera dans la suite.

Suivant un autre aspect de l'invention, une pellicule résistive de carbure ayant un degré de dureté très élevé et un point de fusion très élevé peut cependant être découpée au moyen d'un outil en diamant ayant un tranchant de

20 forme spécifique, de façon à obtenir un réglage approprié de la résistance de la pellicule. Le tranchant de l'outil en

25 diamant est habituellement conformé en cylindre ou en coin.

Suivant un autre aspect de l'invention, l'élément de thermistance est relié par des fils conducteurs aux parties dénudées des électrodes. Ces fils comportent un fil métallique fin connecté à la partie dénudée de l'électrode à

30 une extrémité et un fil de Kovar connecté à l'autre extrémité du fil métallique. L'élément de thermistance auquel les fils conducteurs sont reliés est placé dans un tube de verre et est alors hermétiquement scellé à l'intérieur du tube. De préférence, la connexion entre le fil métallique fin et les

35 parties exposées de l'électrode est renforcée par application d'une poudre de verre à bas point de fusion et par fusion ou frittage. Grâce au montage décrit ci-dessus, l'élément de thermistance peut être protégé d'une manière satisfaisante vis-à-vis de l'atmosphère ambiante.



L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description ci-après.

Au dessin annexé :

La figure 1 représente schématiquement un élément  
5 de thermistance suivant l'invention ;

La figure 2 est une représentation graphique de la résistance en fonction de la variation de concentration d'une impureté gazeuse dans une atmosphère de gaz de projection, pour différents types d'impuretés gazeuses ;

10 La figure 3 est une vue schématique en plan d'un élément de thermistance qui a été découpé ;

La figure 4 est une vue en coupe suivant A-A' de la figure 3 ;

La figure 5 représente schématiquement le procédé de découpe et,  
15

La figure 6 est une vue schématique en coupe d'une thermistance dans laquelle l'élément thermistif est contenu dans un tube de verre.

On va maintenant décrire, en se référant à la figure 1, un élément de thermistance conforme au mode d'exécution préféré de l'invention et généralement désigné par T. L'élément T comprend un support isolant 1, sur lequel  
20 sont formées des pellicules d'électrode 2, 2' et une pellicule résistive de carbure 3 dans l'ordre indiqué et de telle manière que les portions 2a, 2'a des pellicules 2, 2',  
25 soient à nu pour les connexions extérieures. Les pellicules 2, 2' sont formées suivant la configuration représentée à la figure 1. La résistance de l'élément dépend de la résistance spécifique et de l'épaisseur de la pellicule résistive de carbure 3 et de la forme des pellicules d'électrodes  
30 2, 2'. Lorsque les pellicules 2, 2' sont formées de manière à avoir une longueur effective  $l$  et une largeur  $w$  entre les deux électrodes contiguës, comme représenté à la figure, le rapport  $w/l$  contribue presque proportionnellement à la valeur de la résistance, mais le nombre des couples d'électrodes contribue presque inversement proportionnellement à la  
35 valeur de la résistance.

Une des caractéristiques importante de l'invention réside dans un procédé de formation d'une pellicule résistante de carbure par une technique de projection, procédé

- 9 -

que l'on va maintenant décrire à l'aide de l'exemple expérimental suivant.

Dans la première étape de la fabrication de l'élément T de la figure 1, on a prévu une substance isolante 1, telle que par exemple un support d'alumine (pureté 96 % et épaisseur 0,65 mm). Il est inutile de préciser que des matières isolantes autres que l'alumine pourraient être utilisées. Une pâte conductrice, par exemple en argent, or, alliage argent-paladium ou argent-platine, est appliquée sur le support pour former une pellicule électro-conductrice épaisse ayant la configuration représentée à la figure 1. Dans cette expérience, la configuration est destinée à avoir une longueur effective  $l$  de 2 mm et une largeur  $\omega$  entre deux électrodes contiguës de 0,3 mm, ou une longueur effective  $l$  de 3 mm et une largeur  $\omega$  de 0,45 mm, le rapport  $\omega/l$  étant dans les deux cas de 0,15. Par conséquent, lorsque la pellicule résistive de carbure 3 est maintenue constante en ce qui concerne sa résistance spécifique et son épaisseur, les éléments de thermistance utilisant les configurations ci-dessus présentent les mêmes valeurs de résistance, si bien que l'une ou l'autre des configurations peut être utilisées sans qu'il en résulte aucun trouble lorsqu'on les utilise pour tester la méthode de formation de la pellicule résistante de carbure 3.

Ensuite, la pellicule résistante de carbure est formée sur le support de manière désirée par les techniques de projection en utilisant par exemple un appareil de projection plane à radio-fréquence ayant une chambre de projection de 350 mm de diamètre x 250 mm de hauteur et en utilisant du carbure de silicium. Les conditions de projection dans cette expérience sont les suivantes :

Puissance haute fréquence	2 KW
Gaz inerte	Argon (pureté : 99,9999%)
Pression de projection	environ $10^{-2}$ Torr

En pratique la projection est conduite comme suit. On fait le vide dans la chambre de projection jusqu'à une valeur de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr, et on y charge une quantité prédéterminée d'une impureté gazeuse telle que l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique ou un mélange

- 10 -

de ces gaz, y compris l'air et on charge alors un gaz inactif jusqu'à un vide d'environ  $10^{-4}$  Torr. La valve principale du système d'évacuation est d'abord complètement ouverte, puis partiellement ouverte, si bien que le vide dans la

5 chambre de projection est contrôlé à une valeur d'environ  $10^{-2}$  Torr. Puis on applique la puissance haute fréquence pour effectuer la projection de la cible de carbure de silicium. On notera que la pureté de l'argon utilisé est 99,9999 %, celle de l'oxygène ou de l'azote 99,999 % et

10 celle de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique 99,99 %. Le mélange gazeux utilisé est un mélange des gaz indiqués ci-dessus et d'impuretés telles que celles indiquées plus haut. Les pellicules résistantes de silicium obtenues par le procédé décrit ci-dessus sont utilisées pour déterminer

15 leur résistance et leur résistance spécifique, avec les résultats représentés aux tableaux I à V. La résistance est mesurée dans un bain d'huile thermostatique de 50°C. Le tableau I représente les résultats concernant une résistance en relation avec une variation de la quantité d'air

20 ou d'oxygène lorsqu'on utilise du carbure de silicium ou de bore comme matière de cible, avec une épaisseur de 7  $\mu\text{m}$  et une température de support de 700°C. De même les résultats des tableaux II à V pour différentes impuretés gazeuses sont obtenus en utilisant une température de support de

25 650°C et une épaisseur de pellicule de carbure de 2  $\mu\text{m}$ . Dans ces tableaux, le terme "Argon seul" indiqué en I et II indique le cas où on n'ajoute aucune impureté gazeuse et la projection s'effectue alors ainsi suivant un procédé connu. A part l'argon, d'autres gaz inertes tels que le

30 xénon, le néon, le krypton et analogues peuvent être utilisés ; les résultats obtenus sont également représentés dans les tableaux. En outre, on peut utiliser comme matière de cible du carbure de bore  $\text{CB}_4$  et on a également indiqué les résultats obtenus.

TABLEAU I

Echantillon N°	Quantité d'impuretés gazeuses (% volume)	Résistance (K $\Omega$ )	Résistance spécifique ( $\Omega$ -cm)
Cible en carbure de silicium	I	Argon seul	1280,0
	1	air/Ar 0,02	220,0
	2	" 0,10	140,0
	3	" 0,20	40,0
	4	" 0,60	7,0
	5	O <sub>2</sub> /Ar 0,60	11,0
	6	air/Xe 0,60	4,0
Cible en carbure de bore	II	Argon seul	1,5
	7	air/Ar 0,60	2,0 x 10 <sup>-2</sup>
	8	O <sub>2</sub> /Ar 0,60	8,2 x 10 <sup>-2</sup>
	9	air/Xe 0,60	1,3 x 10 <sup>-2</sup>

TABLEAU II

Echantillon N°		Quantité d'impuretés gazeuses (% volume)	Résistance (K $\Omega$ )	Résistance spécifique ( $\Omega$ -cm)
Cible en carbure de silicium	I	Argon seul	1200,0	3200
	1	N <sub>2</sub> /Ar 0,05	839,00	2237
	2	" 0,10	348,00	928
	3	" 0,20	96,0	256
	4	" 0,30	43,1	115
	5	" 0,60	11,3	30
	6	" 0,90	5,1	14
	7	" 1,20	3,0	8
	8	" 2,50	1,2	3
	9	N <sub>2</sub> /Xe 0,60	6,7	18
	10	N <sub>2</sub> /Ne 0,60	17,0	45
	11	N <sub>2</sub> /Kr 0,60	7,9	21
Cible en carbure de bore	II	Argon seul	1,4	-
	12	N <sub>2</sub> /Ar 0,60	1,3	-
	13	N <sub>2</sub> /Xe 0,60	1,1	-
	14	N <sub>2</sub> /Ne 0,60	2,4	-
	15	N <sub>2</sub> /Kr 0,60	1,1	-

TABLEAU III

Echantillon N°		Quantité d'impuretés gazeuses (% volume)		Résistance (K $\Omega$ )	Résistance spécifique ( $\Omega$ -cm)
Cible en carbure de silicium	I	Argon seul		1200	3200
	1	CO <sub>2</sub> /Ar	0,05	1005	2680
	2	"	0,10	980	2613
	3	"	0,20	633	1688
	4	"	0,30	509	1357
	5	"	0,40	457	1219
	6	"	0,60	418	1115
	7	"	0,80	406	1083
	8	"	1,00	404	1077
	9	"	1,50	401	1069
	10	CO <sub>2</sub> /Xe	0,60	254	677
	11	CO <sub>2</sub> /Ne	0,60	643	1715
	12	CO <sub>2</sub> /Kr	0,60	300	800
Cible en carbure de bore	II	Argon seul		1,4	-
	13	CO <sub>2</sub> /Ar	0,60	1,1	-
	14	CO <sub>2</sub> /Xe	0,60	7,5 x 10 <sup>-1</sup>	-
	15	CO <sub>2</sub> /Ne	0,60	1,7	-
	16	CO <sub>2</sub> /Kr	0,60	9,5 x 10 <sup>-1</sup>	-

TABLEAU IV

Echantillon N°		Quantité d'impuretés gazeuses ( $\frac{gr}{\%}$ volume)	Résistance (K $\Omega$ )	Résistance spécifique ( $\Omega$ - cm)
Cible en carbure de silicium	I	Argon seul	1200	3200
	1	CO/Ar 0,05	1040	2773
	2	" 0,10	1017	2712
	3	" 0,20	656	1749
	4	" 0,40	475	1267
	5	" 0,60	433	1155
	6	" 0,80	421	1123
	7	" 1,00	419	1117
	8	" 1,50	416	1109
	9	Co/Xe 0,60	281	749
	10	Co/Ne 0,60	646	1723
	11	Co/Kr 0,60	317	845
Cible en carbure de bore	II	Argon seul	1,4	-
	12	Co/Ar 0,60	$5,1 \times 10^{-1}$	-
	13	Co/Xe 0,60	$3,3 \times 10^{-1}$	-
	14	Co/Ne 0,60	$7,5 \times 10^{-1}$	-
	15	Co/Kr 0,60	$4,2 \times 10^{-1}$	-

TABLEAU V

Echantillon N°	Quantité d'impuretés gazeuses (% volume)		Résistance (K $\Omega$ )	Résistance spécifique ( $\Omega$ - cm)
Cible en carbure de silicium	I	Argon seul	1200,0	3200
	1	mélange gazeux*/Ar 0,05	567,0	1512
	2	" " 0,10	266,0	709
	3	" " 0,50	20,6	55
	4	" " 0,80	8,8	24
	5	" " 1,00	5,9	16
	6	" " 2,00	1,7	4,5
	7	mélange gazeux/Xe 0,50	20,4	54
	8	mélange gazeux/Ne 0,50	46,9	125
	9	mélange gazeux/Kr 0,50	22,7	61
Cible en carbure de bore	II	Argon seul	1,4	-
	10	mélange gazeux/Ar 0,50	$2,3 \times 10^{-1}$	-
	11	mélange gazeux/Xe 0,50	$1,4 \times 10^{-1}$	-
	12	mélange gazeux/Ne 0,50	$3,2 \times 10^{-1}$	-
	13	mélange gazeux/Kr 0,50	$1,8 \times 10^{-1}$	-

\* Mélange gazeux composé de 78,50 % en volume d'azote,  
21,45 % en volume d'oxygène et 0,05 % en volume de gaz  
carbonique.



Comme cela apparaît d'après les résultats des tableaux, lorsqu'on fait croître les quantités d'impureté gazeuse, la résistance des pellicules de carbure décroît. Toutefois, si l'on fait encore croître davantage la quantité d'impureté gazeuse, la résistance de la pellicule de carbure croît brutalement après avoir atteint un minimum, comme on l'indiquera dans la suite.

Un certain nombre des pellicules de carbure ainsi obtenues, y compris un échantillon qui a été obtenu sous les conditions où l'on n'ajoute aucune impureté gazeuse et les échantillons 1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 et 15 du tableau II, ont été soumis à une diffraction aux rayons X, une diffraction par réflexion d'électrons et des analyses par absorption d'infrarouge pour connaître leur structure. On a trouvé que tous les échantillons présentent une pointe d'absorption intense propre à  $\beta$ -SiC et  $2\theta = 35,6^\circ$  lorsqu'on les analyse par diffraction aux rayons X et que les anneaux de diffraction caractéristiques de  $\beta$ -SiC sont observés dans le cas de la diffraction par réflexion d'électrons. En outre, l'analyse par absorption à l'infrarouge pour les pellicules résistantes de carbure de silicium révèlent une pointe d'absorption intense à environ  $790\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des liaisons SiC est observée. En outre il se confirme que la pellicule résistive  $B_4C$  a une structure rhomboédrique.

Il est clair, d'après ce qui précède, que les pellicules résistives de carbure obtenues au moyen du procédé décrit ci-dessus sont complètement différentes de celles qui sont obtenues avec l'un des procédés de projection dits réactifs. Dans le procédé de projection réactif, la projection s'effectue dans une atmosphère dans laquelle une impureté gazeuse telle que l'oxygène ou l'azote est ajoutée de manière similaire à l'invention, mais en grande quantité. Par conséquent, une pellicule résistive obtenue par le procédé de projection réactif est constitué d'un oxyde ou d'un nitrure de la matière de cible : par exemple, lorsque Si est utilisé comme matière de cible, une pellicule de  $SiO_2$  ou de  $Si_3N_4$  est formée comme pellicule résistante. En d'autres termes, le procédé de projection réactif consiste à former une pellicule d'un produit de réaction entre la matière de

- 17 -

cible et une impureté gazeuse. Dans ce mode d'exécution du procédé de l'invention, les impuretés gazeuses sont utilisées en quantité tellement faible, que, comme on le verra d'après les résultats analytiques, la présence d'aucun  
5 oxyde ou nitrure n'a été observée. Dans ce sens, le procédé de projection décrit ci-dessus est nettement différent du procédé connu de projection réactif. Lorsque la projection est conduite dans une atmosphère contenant une impureté gazeuse comprise dans une gamme de quantité où la matière  
10 de cible ne subit que peu ou pas de réaction avec l'impureté gazeuse et ainsi la pellicule résistante de carbure obtenue a presque la même composition que le carbure de la cible, la pellicule résistante de carbure peut être arbitrairement contrôlée pour avoir une valeur de résistance désirée, par  
15 contrôle de la quantité d'impureté gazeuse chargée et la résistance de la pellicule décroît lorsque croît la quantité d'impureté gazeuse à l'intérieur d'une certaine gamme.

Avec l'azote gazeux, quand sa quantité est contrôlée pour se trouver dans une gamme de moins de 2,5 % en  
20 volume et qu'on utilise SiC comme matière de cible, la résistance spécifique de la pellicule de SiC résultante peut être arbitrairement contrôlée pour se trouver dans la gamme de 3 à 3000  $\Omega$ -cm. De même, avec CO ou CO<sub>2</sub> comme gaz, la résistance spécifique de la pellicule de SiC peut être arbitrairement contrôlée pour se trouver dans la gamme d'environ  
25 1000 à 3000  $\Omega$ -cm avec une quantité de gaz se trouvant dans une gamme inférieure à 1,5 % en volume. Le taux de réduction de la résistance spécifique par addition de CO ou CO<sub>2</sub> gazeux est plus faible que celui qui est obtenu par addition  
30 d'azote gazeux, mais la résistance spécifique présente une tendance similaire à la décroissance. L'oxygène gazeux utilisé comme impureté contribue à abaisser la résistance spécifique de la pellicule de carbure obtenue, d'une façon intermédiaire entre celles qui résultent de l'emploi d'azote  
35 et de celui d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique. La résistance spécifique d'une pellicule de carbure peut être arbitrairement contrôlée dans la gamme de 100 à 3000  $\Omega$ -cm lorsqu'on utilise de l'oxyde gazeux en quantité inférieure à 0,6 % en volume. De même, lorsqu'on utilise de l'air ou

- 18 -

un mélange gazeux préparé pour avoir une composition comprenant 78,50 % en volume d'azote, 21,45 % en volume d'oxygène et 0,05 % en volume de  $\text{CO}_2$ , en quantité inférieure à 2 % en volume, la résistance spécifique d'une pellicule de SiC peut être arbitrairement contrôlée pour avoir une valeur comprise entre 4 et 3000  $\Omega$ -cm, suivant la quantité d'impureté gazeuse.

De très faibles quantités d'impureté gazeuse, par exemple de l'ordre de  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  % volume, peuvent être utilisables dans la pratique de l'invention ; il est pourtant préférable que ladite quantité se trouve comprise entre 0,05 et 2,5 % volume dans le cas de l'azote, environ 0,1 à 0,60 % volume dans le cas de l'oxygène, environ 0,1 à 1,5 % en volume dans le cas de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique et environ 0,05 à 2 % en volume dans le cas du mélange gazeux ou de l'air.

Comme cela apparaît d'après ce qui précède, le procédé de l'invention peut permettre de fabriquer une pellicule résistante de carbure ayant presque la même composition que la matière de cible de carbure lorsque la projection de matière de cible est conduite dans une atmosphère de projection comprenant un gaz inerte auquel on ajoute une faible quantité prédéterminée d'impureté gazeuse telle que l'azote, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, l'oxygène, l'air ou un mélange de ces gaz. Une telle résistance a une résistance spécifique beaucoup plus faible qu'une pellicule obtenue par projection dans une atmosphère de gaz inerte seulement. Cela signifie qu'un élément de thermistance ayant la même valeur de résistance peut être de taille plus faible que ceux qui sont obtenus avec le dernier procédé. Suivant le procédé de l'invention, le temps de projection peut être réduit et le contrôle de la résistance est facile, du fait qu'il suffit de contrôler la quantité de l'impureté gazeuse dans l'atmosphère. Grâce à la réduction du temps, la consommation de matières et les dépenses en personnel peuvent également être réduites, ce qui conduit à un abaissement du coût de production de la thermistance.

Tous les échantillons représentés dans les tableaux qui précèdent ont ensuite été soumis à un test de durée où

l'on a trouvé qu'elles pouvaient supporter 350°C pendant 1000 heures et également, à un test de choc thermique de 300 cycles, chaque cycle étant conduit de telle manière que les échantillons soient maintenus à la température  
5 ambiante pendant 15 minutes, puis à 350°C pendant 15 minutes. On a trouvé comme résultat que le taux de variation de résistance est compris à l'intérieur des limites  $\pm 6\%$  dans tous les cas. En fait, les pellicules résistives de carbure obtenues par le procédé connu où l'on n'ajoute aucune impu-  
10 reté gazeuse donnent des résultats similaires. Il est donc clair que les impuretés gazeuses n'ont aucune influence sur la stabilité thermique des pellicules résistantes de carbure et que celles obtenues suivant le procédé de l'invention ont une stabilité thermique excellente, similaire à celle qui  
15 était obtenue antérieurement par le procédé de projection ordinaire.

Les relations entre les résistances ou les résistivités pour les pellicules de résistance de SiC et les quantités d'impureté gazeuse correspondantes sont représentées à la figure 2, dans laquelle les quantités d'impureté gazeuse vont de zéro jusque au-dessus des gammes représentées aux tableaux I à V respectivement. Les pellicules résistantes de SiC sont réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus, à l'exception du fait que la  
25 température du support est de 650°C et l'épaisseur de la pellicule de SiC est de 2  $\mu\text{m}$ . A la figure, les courbes 4, 5, 6, 7, 8 et 9 correspondent respectivement, à de l'azote, de l'oxygène, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'air et à un mélange gazeux ayant la même composition que  
30 celle indiquée ci-dessus. On notera que les courbes 5 et 8 sont coupées pour les gammes basses de quantités d'impureté gazeuse, du fait que l'oxygène et l'air sont utilisés pour conduire un procédé de projection utilisant des températures de substrat de 700°C. Toutefois, des recherches ultérieures  
35 ont montré que la courbe 8 était pratiquement similaire à la courbe 9 dans la gamme basse et que la courbe 5 présente une tendance à s'approcher asymptotiquement de la courbe 9. L'élément de thermistance utilisé était du même type que celui de la figure 1.

Comme le montre clairement la figure 2, quand les quantités d'impureté gazeuse atteignent un certain niveau, les valeurs de résistance ou de résistivité qui ont atteint un minimum croissent brusquement lorsque la quantité croît.

5 Quand on augmente encore la quantité d'impureté gazeuse, par exemple jusqu'à 50 % en volume, la pellicule résistante a une composition proche d'un oxyde ou d'un nitrure et présente des propriétés électriques similaires à celles des  
10 matières diélectriques ou isolantes, avec une valeur très élevée de la résistance. Ce procédé de projection où la quantité d'impureté gazeuse est supérieure à 50 % en volume appartient apparemment à la catégorie des projections réactives. D'après cela, on pense que, dans la gamme la plus  
15 élevée des quantités d'impureté gazeuse représentées à la figure 2, c'est-à-dire, pour laquelle la résistance ou la résistance spécifique de la pellicule croît, la pellicule formée est affectée par sa réaction avec l'impureté gazeuse et ainsi sa résistance spécifique croît. A ce sujet on notera  
20 toutefois que la pellicule résistante formée selon l'invention est principalement composée d'un carbure et peut être ainsi considérée comme un carbure. Par conséquent la résistance de la pellicule de carbure peut être arbitrairement contrôlée dans une large gamme par une technique de projec-  
25 tion dans laquelle la résistance ou la résistance spécifique de la pellicule de carbure augmente avec un accroissement de la quantité d'impureté gazeuse, de la même façon que dans le cas du procédé de projection réactif ordinaire. Dans ce cas, SiC est le carbure le mieux approprié comme  
30 matériau de cible. Cela est dû au fait que, lorsqu'une résistance en carbure ou une matière de cible telle que B ou Zr est utilisée à la place de SiC pour effectuer une recherche similaire, on a trouvé qu'une partie de la pellicule résistante résultante se détache sous la forme de peaux lorsqu'elle est soumise à un essai de choc thermique. De  
35 préférence, les quantités d'impureté gazeuse sont déterminées comme suit : la limite inférieure est une quantité minimum pour laquelle la résistance spécifique de la pellicule formée commence à croître, et la limite supérieure est une quantité pour laquelle la pellicule formée a une résistance

- 21 -

spécifique de  $10^5 \Omega\text{-cm}$ . La limite inférieure est une quantité minimum à partir de laquelle la projection réactive commence à se produire (autrement dit, du fait que la résistance spécifique a une valeur minimum pour la quantité minimale, on pense que la projection réactive se produit pour la quantité minimale). Une raison pour laquelle la limite supérieure est déterminée de telle sorte que la pellicule formée ait une résistance spécifique de  $10^5 \Omega\text{-cm}$  est qu'une résistance pratiquement inutilisable est obtenue de façon sûre en revêtant convenablement une électrode si la résistance spécifique est inférieure à  $10^5 \Omega\text{-cm}$ . C'est-à-dire que bien que le montage d'électrodes de la figure 1 ait un rapport  $\omega/\lambda$  de 0,15, un tel rapport peut être réduit à une valeur aussi faible que  $10^{-3}$  en découpant finement la structure de l'électrode par photo-gravure ou par la technique lithographique utilisant un faisceau d'électrons. L'emploi d'une telle structure d'électrodes peut permettre l'obtention d'un élément de thermistance de  $500 \text{ K}\Omega$ , même lorsqu'on utilise une pellicule résistante de SiC ayant par exemple une résistance spécifique de  $10^5 \Omega\text{-cm}$  et une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ .

Afin de réaliser la résistance spécifique d'une pellicule dans la gamme définie ci-dessus, les impuretés gazeuses sont utilisées dans les quantités suivantes : de 2,5 à 10 % en volume pour l'azote gazeux, de 1, 5 à 7 % en volume pour l'oxyde de carbone, de 1,5 à 5 % en volume pour le gaz carbonique, de 0,6 à 7 % en volume pour l'oxygène et de 2 à 9 % en volume pour l'air ou de mélange gazeux.

Les pellicules résistantes de SiC ainsi formées présentent une excellente stabilité thermique, de même qu'une pellicule résistante de SiC formée par un procédé connu, lorsqu'elle est déterminée par l'essai de durée à température élevée et l'essai de choc thermique décrit ci-dessus.

On se rendra compte, d'après la description qui précède, que la pellicule résistante au carbure obtenue suivant un autre mode du procédé de projection de l'invention peut également être contrôlée de manière stable pour avoir une résistance donnée dans une large gamme.

Toutefois avec la pellicule résistante au carbure

- 22 -

obtenue par l'invention, la tolérance est généralement comprise dans une gamme de 10 à 30 %. Des tolérances plus élevées ne sont pas praticables du fait que les rendements sont abaissés dans une certaine mesure. Par conséquent, un  
5 autre aspect de l'invention réside dans le fait que les pellicules d'électrodes 2, 2' et que la pellicule résistante de carbure 3 de l'élément T de la figure 1 sont découpées pour obtenir un réglage fin de la résistance. Comme décrit précédemment, la pellicule résistante au carbure a  
10 une dureté élevée et un point de fusion élevé ; par conséquent, il est difficile de la découper par un procédé de découpe ordinaire par exemple, au jet de sable, au laser ou analogues.

On a trouvé que, lorsqu'un diamant ayant un tranchant  
15 en forme de cylindre ou de coin est utilisé pour découper les pellicules de l'électrode 2, 2' et la pellicule résistante de carbure 3 suivant la configuration désirée, la résistance peut facilement être découpée avec précision.

Un mode d'exécution d'un élément de thermistance  
20 découpé suivant l'invention est représenté aux figures 3 et 4. Comme on le voit, une partie 10 de la pellicule 3 et/ou une partie 11 de l'électrode 2 ou 2', en même temps que la pellicule 3, est découpée jusqu'à une certaine profondeur du support 1, grâce à quoi l'élément de thermistance  
25 T peut être réglé pour avoir une valeur désirée de sa résistance.

La manière de découper l'élément est illustré schématiquement par la figure 5. Comme on le voit, un diamant  
12 de tranchant cylindrique est utilisé et on le fait tourner par des moyens appropriés. Le tranchant 12 est appuyé  
30 contre l'élément T à un emplacement prédéterminé pour découper localement la pellicule 3 ou, en même temps, la résistance 3 et la pellicule d'électrode 2 ou 2' comprise dans la portion en forme de saignée 10 ou 11 pour revêtir  
35 la résistance au carbure et/ou l'électrode. La taille du tranchant 12 est sélectionnée de manière appropriée à l'intérieur d'une gamme de 0,1 à 1mm de diamètre, en fonction de l'épaisseur de l'électrode w' et de la largeur w de la pellicule résistante représentée à la figure 1. Le tran-

chant rotatif 12 est appuyé contre la portion désirée de l'élément T, de sorte que l'axe du tranchant 12 soit parallèle au plan de la pellicule 3. L'emploi du tranchant 12 présente l'avantage que, non seulement on peut facilement enlever par découpe une pellicule mince d'une matière aussi dure et ayant un point de fusion aussi élevé que SiC, mais également, que l'on peut facilement effectuer une découpe fine, du fait que l'on utilise un tranchant de petite taille de 0,1 à 1 mm de diamètre. En outre, l'emploi d'un tranchant ayant la forme d'un cylindre de petite taille assure un refroidissement très rapide du tranchant lorsqu'il a été chauffé par frottement au cours du fonctionnement. Par exemple, lorsqu'un tranchant cylindrique de 0,5 mm de diamètre est utilisé pour découper une pellicule de SiC formée sur un support d'alumine ayant 0,2 à 0,5 mm de largeur et 0,7 à 0,3 mm de longueur, on a trouvé suffisant, pour le refroidissement, d'appliquer une gouttelette d'eau ou d'huile au silicone de 2 à 4 mm à l'emplacement à découper. Du fait que le tranchant est très facilement refroidi et qu'une quantité très faible de solution de trempe sera suffisante, la découpe est faisable facilement tout en opérant sous microscope sur une platine précise qui permet de positionner l'élément dans toutes les directions, X, Y et  $\theta$ . Par conséquent, l'emplacement de découpe peut être déterminé avec précision sans nuire au rendement de l'opération. Ce procédé de découpe est très avantageux par rapport au procédé connu utilisant un système de refroidissement dans lequel une grande quantité de solution de refroidissement ou de trempe est continuellement appliquée dans l'emplacement de découpe, du fait que l'emploi d'une grande quantité de solution provoque la corrosion de la platine ou du microscope et, également, la contamination des lentilles de celui-ci.

Le tranchant de diamant tourne généralement à des vitesses allant de 10 à 100 tours/minute.

Au lieu d'utiliser un tranchant de diamant cylindrique de petite dimension, un tranchant de diamant en forme de coin peut être utilisé, auquel cas des vibrations ultrasonores seront appliquées au tranchant avec des résultats similaires. Autrement dit, des résultats de découpe similaires seront obtenus, même si une énergie de rotation mé-



- 24 -

canique ou une énergie de vibration est utilisée. Le coin du tranchant du diamant devra de préférence avoir un angle terminal de 30 à 150° et une longueur de 0,1 à 1 mm.

Grâce au procédé de découpe de l'invention, la  
5 précision de la résistance peut être accrue jusqu'à  $\pm 2$  à 6 %.

Dans le mode d'exécution illustré ci-dessus, l'axe du tranchant de diamant 12 et le plan de la pellicule 3 sont disposés parallèlement entre eux. Cela est commode pour  
10 la partie périphérique de l'élément à découper. Toutefois, si l'on désire découper ou enlever seulement une partie centrale de l'élément de thermistance, la pointe du tranchant du diamant 12 peut bien entendu être amenée au contact de la surface de la pellicule 3, de façon qu'ils fassent entre  
15 eux un certain angle.

Afin d'utiliser pratiquement l'élément de thermistance, il est nécessaire de le protéger de la poussière, de l'humidité, des gaz organiques et des environnements du même genre.

20 Un autre aspect de l'invention concerne le dispositif de protection.

Un tel dispositif est représenté à la figure 6. L'élément T est relié électriquement, à l'endroit des parties dénudées des électrodes 2, 2', à une paire de fils  
25 métalliques fins 13, 13' servant de conducteurs internes chacun par une extrémité, par exemple par soudure. De préférence, les connexions sont renforcées par frittage, en 14, 14', d'une poudre de verre à bas point de fusion. Les fils internes 13, 13' sont alors connectés, par exemple  
30 par soudage, à des fils de Kovar 15, 15' utilisés comme conducteurs extérieurs à l'autre extrémité. Ensuite, l'élément de thermistance T est placé dans un tube 16 en verre au borosilicate ayant des ouvertures aux deux extrémités, de façon que les fils de Kovar 15, 15' en sortent par les  
35 ouvertures pratiquées à l'autre extrémité. Le tube de verre est alors fondu aux deux extrémités autour des fils de Kovar 15, 15'. Grâce à ce dispositif, l'élément T est scellé hermétiquement dans le tube de verre et peut ainsi être complètement protégé des environnements externes nui-

- 25 -

sibles, par exemple, l'humidité.

A titre d'exemple de fil de métal fin 13 ou 13', on peut citer un fil d'or, d'aluminium, de platine et analogues. Parmi ceux-ci, le fil de platine est préférable  
5 pour les raisons suivantes : le fil d'or est, d'une façon générale, mou au sens mécanique du terme et est susceptible de déformation à la partie soudée et le fil d'or par lui-même voit sa résistance mécanique abaissée de manière désavantageuse. Le fil d'aluminium a un point de fusion d'environ 660°C  
10 et est ainsi thermiquement médiocre. Ceci peut conduire à l'inconvénient que, lorsque la partie soudée du fil de métal fin 13 ou 13' et de la pellicule de l'électrode 2 ou 2' est renforcée par un verre fritté à bas point de fusion, le fil d'aluminium est difficile à conserver en présence d'une température élevée et d'une atmosphère  
15 oxydante, à savoir l'air. Le fil de platine a une grande robustesse mécanique et présente une force de soudure élevée avec la pellicule d'électrodes 2. C'est-à-dire que la partie soudée est à peine déformée et que sa résistance à la traction est d'environ 5 grammes (tandis que la résistance à la traction du fil d'or est de 3 grammes). En outre,  
20 le platine possède une résistance thermique excellente dans l'air.

On désire que la taille du fil de platine soit comprise dans la gamme de 0,1 à 0,2 mm de diamètre afin d'  
25 empêcher la résonance de l'élément de thermistance à l'intérieur du tube de verre 16 lorsqu'on applique des chocs mécaniques ou un impact au dispositif de protection de la figure 6. On désire que le fil de métal 13 soit mécaniquement aussi dur que possible et simultanément ou l'on doit  
30 prendre en compte sa soudabilité. En d'autres termes, le premier point exige un fil de platine ayant un diamètre aussi grand que possible, mais le dernier, un fil de platine ayant un diamètre relativement faible, du fait que, lorsque le diamètre est grand, la soudure devient difficile, par  
35 suite d'une grande différence entre les capacités thermiques du fil de platine et de la pellicule d'électrode.

Le fil de platine présente en outre l'avantage d'avoir une adhérence supérieure au verre fritté que celle des autres fils.

- 26 -

La résistance à la traction du fil de platine et de l'électrode à la partie soudée est d'environ 5 grammes et est en pratique plutôt faible.

Lorsque la partie soudée est recouverte d'une  
5 masse frittée de verre à bas point de fusion, la résistance à la traction peut être améliorée jusqu'à une valeur d'environ 400 grammes. La partie soudée recouverte ne présente aucun problème, même lorsqu'elle est soumise à un essai de vibration (gravité maximum 5 G) dans trois directions X, Y  
10 et Z à raison de trois heures par direction et elle peut supporter un emploi pratique satisfaisant.

Afin d'empêcher les parties reliées des fils de Kovar 15, 15' et du tube de verre 16 de se fendiller lorsque le tube de protection est soumis à un essai de choc thermique tel que décrit ci-dessus, les coefficients de dilata-  
15 tion thermique du fil de Kovar et du tube de verre sont de préférence  $55 \pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  dans une gamme de température de 0 à 300°C. Ceci est dû au fait que les caractéristiques de dilatation thermique similaires contribuent à stabiliser  
20 thermiquement la portion reliée.

L'élément de thermistance protégé dans le dispositif de la figure 6 a été soumis à différents tests comprenant un essai de vibration, un essai de choc thermique, un essai de durée où on l'a laissé supporter un degré d'hu-  
25 midité élevé supérieur à 95 % à 70°C et à un test où on l'a laissé supporter une atmosphère contenant des vapeurs organiques, telles que des huiles, des sauces piquantes et analogues, révélant que le taux de variation de la résistance est inférieur  $\pm 6 \%$  et que l'on a observé peu de changement  
30 ou pas de changement en ce qui concerne la résistance thermique, la résistance d'isolement, la tension d'isolement et analogues.

Il est clair d'après ce qui précède que le dispositif de protection de la figure 6 est efficace pour la pro-  
35 tection de l'élément de thermistance vis à vis des environnements sévères.

REVENDECATIONS

1- Procédé de fabrication d'une thermistance à pellicule mince de carbure comprenant la formation d'au moins un couple d'électrodes conductrices sur un support isolant suivant une configuration désirée, ces électrodes étant  
5 isolées électriquement l'une de l'autre et la formation d'une pellicule de carbure résistante sur ce support isolant et sur ledit couple d'électrodes, tout en laissant une partie des électrodes à nu pour des connexions externes, caractérisé par l'utilisation d'une technique de projection dans  
10 laquelle une cible de carbure est projetée dans une atmosphère de gaz inerte contenant une petite quantité d'une impureté gazeuse.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite cible est en carbure de silicium.

15 3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite cible est en carbure de bore.

4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est choisie dans le groupe composé de l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone, du  
20 gaz carbonique, de l'air et d'un mélange de ces gaz.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'azote utilisé en quantité inférieure à 2,5 % en volume par rapport à la composition de gaz total.

25 6- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique utilisés en quantité inférieure à 1,5% en volume par rapport à la composition de gaz total.

7- Procédé selon la revendication 4, caractérisé  
30 en ce que ladite impureté gazeuse est de l'oxygène utilisé en quantité inférieure à 0,6 % en volume par rapport à la composition en gaz total.

8- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'air utilisé en  
35 quantité inférieure à 2 % en volume par rapport à la composition en gaz total.

9 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est un mélange de gaz

composé de 78,5 % en volume d'azote, 21,45 % en volume d'oxygène et 0,05 % en volume de gaz carbonique, utilisé en quantité inférieure à 2 % en volume par rapport à la composition en gaz total.

- 5           10- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite cible est en carbure de silicium et ladite impureté gazeuse qui réagit avec ladite cible à la projection est utilisée en quantité telle que la résistance spécifique de la pellicule soit inférieure à  $10^5 \Omega\text{-cm}$ ,
- 10 ladite impureté étant prise dans le groupe composé de l'azote, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'oxygène, de l'air ou d'un mélange de ces gaz.
- 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'azote utilisé
- 15 en quantité comprise entre 2,5 % et 10 % en volume par rapport à la composition de gaz total.
- 12- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'oxyde de carbone utilisé en quantité comprise entre 1,5 et 7 % en volume par
- 20 rapport à la composition de gaz total.
- 13- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est du gaz carbonique utilisé en quantité comprise entre 1,5 % et 5% en volume par rapport à la composition de gaz total.
- 25           14- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite impureté gazeuse est de l'oxygène utilisé en quantité comprise entre 0,6 % et 7 % en volume par rapport à la composition de gaz total.
- 15- Procédé selon la revendication 10, caractérisé
- 30 en ce que ladite impureté gazeuse est de l'air utilisé en quantité comprise entre 2 % et 9 % en volume par rapport à la composition de gaz total.
- 16- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite impureté est un mélange composé de 78,5 %
- 35 en volume d'azote, 21,45 % d'oxygène, 0,05 % en volume de gaz carbonique et est utilisée en quantité comprise entre 2 % et 9 % en volume par rapport à la composition de gaz total.
- 17- Procédé selon la revendication 1, comprenant

- 29 -

en outre l'enlèvement de la pellicule d'électrodes et/ou de la pellicule de carbure suivant une configuration désirée au moyen d'un tranchant en diamant de forme cylindrique ou de coin, pour ajuster la résistance de la thermistance jusqu'à une valeur désirée.

18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit tranchant en diamant a la forme cylindrique, avec un diamètre compris entre 0,1 et 1 mm et est soumis à une rotation.

19- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit tranchant a la forme d'un coin et a un angle terminal entre 30 et 150°, une longueur comprise entre 0,1 à 1 mm et vibre sous l'action d'une fréquence ultra-sonore.

20- Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre la connexion de fils conducteurs audit élément de thermistance et à des parties dénudées des électrodes.

21- Procédé selon la revendication 20, dans lequel lesdits fils conducteurs comprennent chacun un fil métallique fin et un fil en alliage de Kovar soudés entre eux à une extrémité, ledit fil métallique étant soudé à la partie dénudée à l'autre extrémité.

22- Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit fil métallique est un fil de platine ayant entre 0,1 et 0,2 mm de diamètre.

23- Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la partie soudée comprise entre chaque fil de métal et chaque partie dénudée de la pellicule d'électrodes est recouverte d'une masse frittée d'un verre à bas point de fusion.

24- Procédé selon la revendication 20, comprenant en outre la mise en place de l'élément de thermistance connecté dans un tube de verre, de façon que les fils de Kovar sortent chacun de l'ouverture dudit tube de verre et le scellement hermétique de cet élément de thermistance à l'intérieur du tube, autour desdits fils de Kovar.

25- Procédé selon la revendication 24, dans lequel le tube est en verre au borosilicate.

26- Procédé selon la revendication 24, caractérisé

- 30 -

en ce que les coefficients de dilatation thermique du fil de Kovar et du tube de verre sont chacun compris dans la gamme allant de  $50 \times 10^{-7}$  à  $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  dans la gamme de température de 30 à  $300^{\circ}\text{C}$ .

FIG. 1

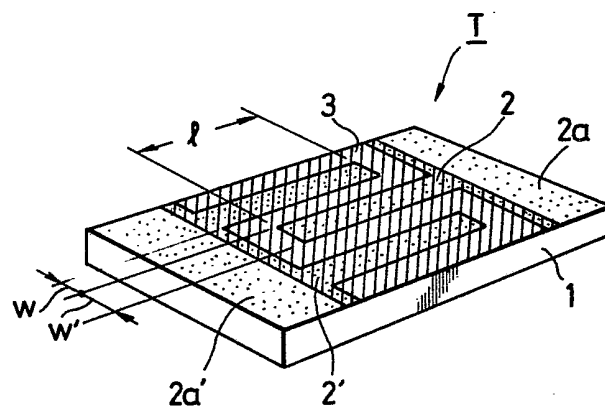


FIG. 3

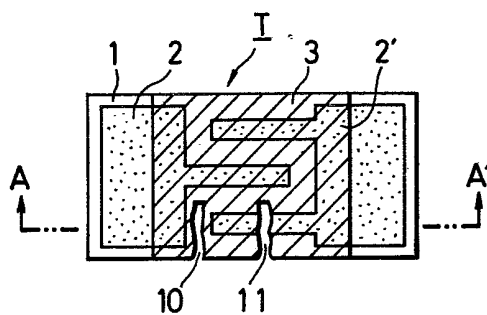
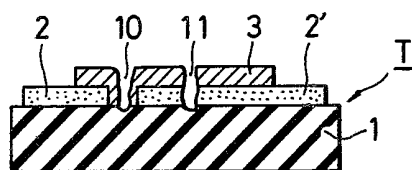


FIG. 4





Pl. 2/III

FIG. 2

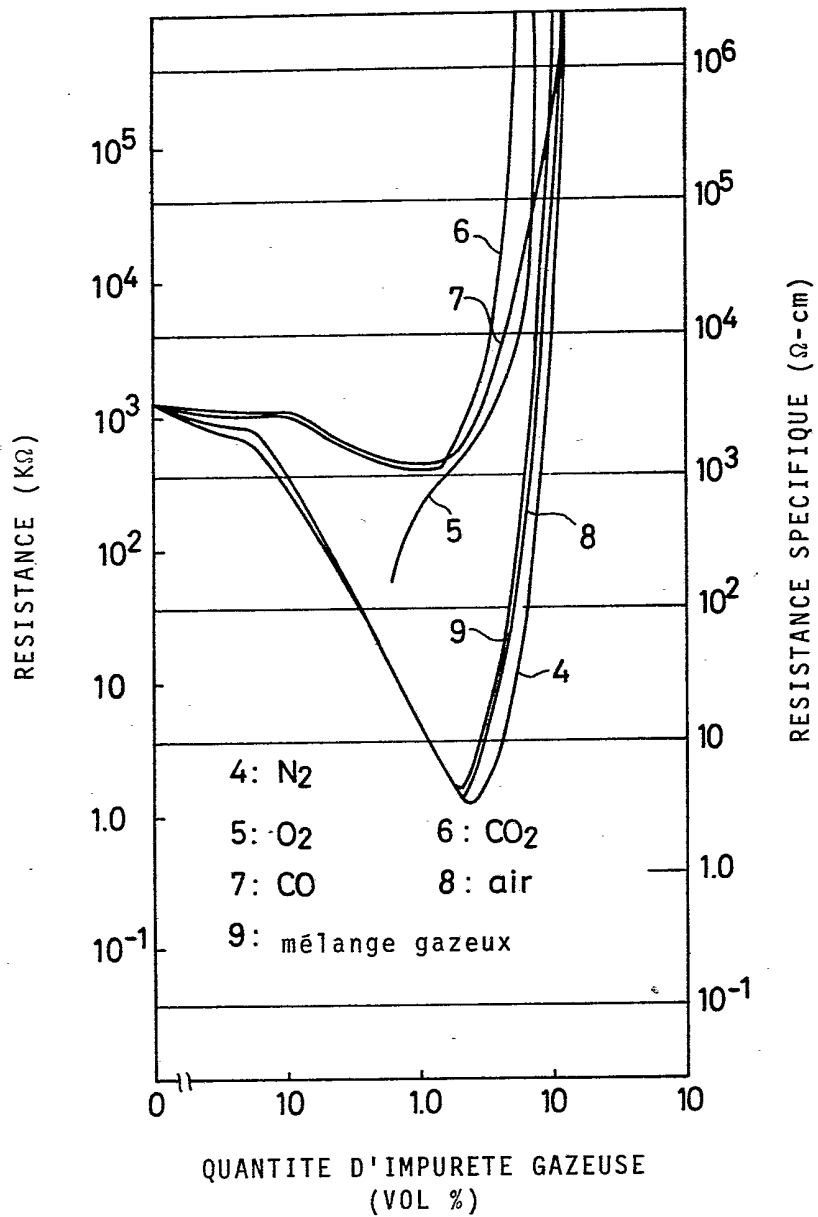


FIG. 5

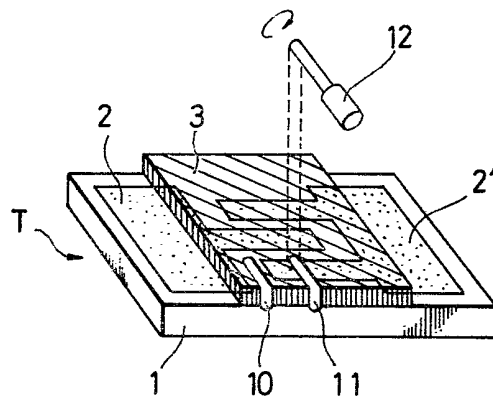


FIG. 6

