

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 566 386

②1 N° d'enregistrement national :

84 09809

⑤1 Int Cl^s : C 03 C 8/24; H 01 L 23/30.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 juin 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 52 du 27 décembre 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : LABORATOIRES D'ELECTRONIQUE ET
DE PHYSIQUE APPLIQUEE LEP, société anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Hugues Baudry.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Claudine Lottin, société civile SPID.

⑤4 Mélange de départ pour une composition isolante comprenant un verre au plomb, encre sérigraphiable comportant un tel mélange et utilisation de cette encre pour la protection de microcircuits hybrides sur substrat céramique.

⑤7 L'invention concerne la formulation d'un mélange de départ pour une composition isolante comprenant d'une part une phase vitreuse formée d'alumine Al_2O_3 , de silice SiO_2 , d'anhydride borique B_2O_3 et incluant un monoxyde de plomb PbO , et d'autre part un ou plusieurs oxydes de plomb à un degré d'oxydation supérieur ou égal à deux sous forme pulvérulente.

L'invention concerne également une encre sérigraphiable formée à partir d'une telle composition.

L'invention concerne enfin un procédé de réalisation d'un microcircuit hybride sur un substrat en céramique, incluant l'emploi de cette encre comme couche supérieure de protection dite « encapsulant ».

Selon la présente invention, un tel mélange est remarquable en ce que la phase vitreuse comprend en outre un oxyde de zinc ZnO , de l'anhydride calcique CaO et de l'oxyde de cuivre CuO et en ce que cette phase vitreuse représente 70 à 80 % du mélange alors que les oxydes de plomb de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux représentent 30 à 20 % du mélange en volume.

Selon une réalisation préférentielle, ce mélange est remarquable en ce que la phase vitreuse est constituée des proportions molaires des oxydes suivants : alumine Al_2O_3 5 %, silice SiO_2 40 %, anhydride borique B_2O_3 20 %, monoxyde de plomb PbO 22 %, anhydride calcique CaO 3 %, oxyde de zinc ZnO 8 %, oxyde de cuivre CuO 2 %, en ce que l'oxyde de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux choisi est le dioxyde de plomb PbO_2 et en ce que la phase vitreuse représente 75 % et le dioxyde de plomb 25 % en volume des phases minérales.

Application : encapsulation des circuits hybrides sur substrat céramique.

FR 2 566 386 - A1

D

MELANGE DE DEPART POUR UNE COMPOSITION ISOLANTE COMPRENANT UN VERRE
AU PLOMB, ENCRE SERIGRAPHIABLE COMPORTANT UN TEL MELANGE ET UTILISATION
DE CETTE ENCRE POUR LA PROTECTION DE MICROCIRCUITS HYBRIDES SUR SUBSTRAT
CERAMIQUE.

L'invention concerne la formulation d'un mélange de départ pour une composition isolante comprenant d'une part une phase vitreuse formée d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2), d'anhydride borique (B_2O_3) et incluant un monoxyde de plomb (PbO), et d'autre part un ou plusieurs
5 oxydes de plomb à un degré d'oxydation supérieur ou égal à deux sous forme pulvérulente.

L'invention concerne également une encre sérigraphiable formée à partir d'une telle composition.

L'invention concerne enfin un procédé de réalisation d'un
10 microcircuit hybride sur un substrat en céramique, incluant l'emploi de cette encre comme couche supérieure de protection dite "encapsulant".

Il est actuellement connu de réaliser des microcircuits en technologie dite hybride, sur un substrat en céramique, à l'aide de couches sérigraphiées d'encres alternativement conductrices et isolantes.
15 Une encre conductrice sérigraphiable compatible avec un substrat céramique est en particulier connue par le brevet français n° 75 09 288, et une encre isolante sérigraphiable compatible avec cette encre conductrice est connue par la demande de brevet français n° 76 39 158 publiée sous le n° 2 388 381. Des éléments discrets tels que des résistances
20 peuvent en outre être réalisés par exemple à l'aide d'une encre résistive telle que connue par la demande de brevet français n° 80 19 851, l'ensemble des brevets ou demandes de brevet cités précédemment ayant été déposé par la Demanderesse.

Mais les circuits réalisés à l'aide de ces encres doivent
25 conserver leurs performances tout au long de leur durée de vie. La protection des composants sérigraphiés et plus particulièrement des résistances, contre les agressions mécaniques ou chimiques provenant de leur environnement est donc nécessaire. Cette protection doit être d'une part compatible avec les matériaux constituant les circuits, et d'autre part
30 en accord avec leur procédé de réalisation. La solution la plus évidente pour réaliser une couche de protection sur un circuit hybride est de concevoir une couche de protection sérigraphiée.

Il faut noter qu'une telle couche de protection nécessite alors une cuisson supplémentaire du circuit sur lequel elle est réalisée. Si les conducteurs et les isolants formant le circuit sont relativement insensibles à une recuisson, puisque leur formulation est prévue pour la réalisation de multicouches, il n'en est pas de même des résistances.

En effet, ces dernières, connues par exemple par la demande de brevet n° 80 19 851 citée précédemment, sont constituées principalement d'un mélange d'hexaborures métalliques et d'une fritte de verre. La valeur des résistances dépend de la quantité du matériau intergranulaire formé par réaction entre la phase vitreuse et les hexaborures. Cette quantité de matériau est bien sûr très dépendante des conditions de cuisson, c'est-à-dire la durée et la température. Selon les expériences de recuisson qui ont été effectuées sur ces résistances, il apparaît très nettement que les variations des valeurs des résistances, lors d'une recuisson, sont d'autant plus faibles que la température de recuisson est basse.

Afin de limiter autant que possible l'influence d'une telle recuisson sur les éléments de circuits sensibles comme les résistances, l'encre sérigraphiable choisie comme couche d'encapsulation devra en premier lieu présenter une température de cuisson inférieure à 600°C, cette valeur de température étant déterminée comme limite supérieure au cours des expériences effectuées.

D'autre part, pour remplir la fonction de couche d'encapsulation, cette encre devra posséder des propriétés d'étanchéité et former une couche aussi compacte que possible tout en étant électriquement isolante, ce qui se traduit par une conductivité électrique aussi faible que possible.

Enfin cette couche d'encapsulation doit être compatible avec les autres couches conductrices et isolantes réalisées conformément aux documents cités précédemment pour constituer les microcircuits hybrides. Or ces couches possèdent la propriété de pouvoir être cuites sous atmosphère non oxydante de manière à éviter l'oxydation des conducteurs en cuivre. Dans ces conditions, l'encapsulant souhaité doit également posséder la propriété d'être cuit sous atmosphère non oxydante. La composition destinée à former l'encapsulant doit alors contenir elle-même un oxyde capable, par décomposition lors de la cuisson, de fournir l'oxygène indispensable à la combustion du véhicule organique dans lequel est dispersée cette composition évitant ainsi la formation de résidus carbonés lors de cette opération.

Le problème technique posé est donc le suivant : pour protéger des circuits hybrides réalisés sur un substrat en céramique et tout particulièrement des résistances, il convient de mettre au point une encre sérigraphiable pour encapsulation qui possède comme caractéristiques :

- une faible température de cuisson, très inférieure à 600°C;
- un coefficient de dilatation proche de celui de la céramique :

- une excellente compacité ;
- une conductivité électrique aussi faible que possible ;
- la possibilité de cuisson sous atmosphère neutre.

Un mélange de départ permettant d'obtenir par dispersion dans un véhicule organique une encre sérigraphiable qui possède comme caractéristiques :

- une température de cuisson de 550°C ;
- une faible conductivité permettant de l'utiliser comme couche d'isolation électrique ;
- la possibilité de cuisson sous atmosphère neutre est connue de l'art antérieur par la demande de brevet n° 81 12 223 déposée le 19 juin 1981 par la Demanderesse.

Ce mélange comprend d'une part une partie vitreuse constituée des proportions molaires des oxydes suivants : l'alumine (Al_2O_3) 5 à 15 %, la silice (SiO_2) 25 à 45 %, l'anhydride borique (B_2O_3) 0 à 10 % et le monoxyde de plomb (PbO) 40 à 60 %, et d'autre part des phases céramiques telles que l'aluminate de lanthane (LaAlO_3) dans les proportions volumiques de 1 à 10 %, et le dioxyde de plomb (PbO_2) dans les proportions volumiques de 15 à 1 %, la phase vitreuse intervenant alors dans les proportions volumiques d'environ 85 %.

Mais l'encre obtenue à partir de ce mélange de départ présente également des propriétés qui la rendent incompatible avec le but que l'on cherche ici à atteindre et en particulier :

- un coefficient de dilatation thermique adapté aux substrats en tôle émaillée donc trop élevé pour un substrat en alumine ;
- une vitrification (émaillage) insuffisante due au fait qu'elle a été étudiée pour réaliser une couche électriquement isolante et non une couche d'encapsulation.

C'est pourquoi, dans le but de pallier ces inconvénients et de résoudre le problème technologique posé, la présente invention propose un mélange de départ tel que défini dans le préambule, remarquable en ce que la phase vitreuse comprend en outre un oxyde de zinc (ZnO),
5 de l'anhydride calcique (CaO) et de l'oxyde de cuivre (CuO) et en ce que cette phase vitreuse représente 70 à 80 % du mélange alors que les oxydes de plomb de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux représentent 30 à 20 % du mélange en volume.

Selon une réalisation particulière de l'invention, ce mélange
10 est remarquable en ce que l'oxyde de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux choisi est le dioxyde de plomb (PbO_2).

Selon une réalisation préférentielle, ce mélange est remarquable en ce que la phase vitreuse est constituée des proportions molaires des oxydes suivants : alumine (Al_2O_3) 5 %, silice (SiO_2) 40 %, anhydride
15 borique (B_2O_3) 20 %, monoxyde de plomb (PbO) 22 %, anhydride calcique (CaO) 3 %, oxyde de zinc (ZnO) 8 %, oxyde de cuivre (CuO) 2 %.

Enfin selon cette réalisation préférentielle, ce mélange est remarquable en ce que la phase vitreuse représente 75 % et le dioxyde de plomb 25 % en volume des phases minérales.

20 Dans ces conditions, l'encre obtenue en dispersant cette composition dans un véhicule organique permet de résoudre le problème technologique posé, du fait qu'elle présente les propriétés suivantes :

- une température de cuisson remarquablement faible de 550°C ;
- un coefficient de dilatation adapté à celui de la céramique
- 25 entre 0°C et la température de cuisson, permettant d'éviter les retraites et les déformations lors du refroidissement ;
- une très bonne étanchéité ;
- une très faible conductivité ;
- la possibilité de cuisson sous azote ;
- 30 - une coloration verte favorisant le contrôle visuel après cuisson et l'ajustage par laser des résistances.

La description suivante, en s'appuyant sur les figures annexées fera mieux comprendre comment l'invention est réalisée.

- La figure 1 représente en coupe un microcircuit incluant
35 une couche d'encapsulation selon l'invention.

- La figure 2 représente en coupe une résistance incluant une couche d'encapsulation selon l'invention.

Selon la présente invention, un mélange de départ pour une encre sérigraphiable destinée à remplir la fonction d'encapsulation est donc formée d'un verre au plomb, auquel est ajouté (sont ajoutés) un (ou plusieurs) oxyde(s) de plomb à un degré d'oxydation égal ou supérieur à deux sous forme pulvérulente.

Dans une réalisation préférentielle, on utilisera le dioxyde de plomb (PbO_2) associé à une fritte de verre réalisée à l'aide des oxydes suivants dont les proportions sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

15	Phase vitreuse : Proportions molaires		
	PbO	22 %	
	SiO ₂	40 %	
	B ₂ O ₃	20 %	
20	Al ₂ O ₃	5 %	
	CaO	3 %	
	ZnO	8 %	
	CuO	2 %	
25	Mélange de départ : proportions volumiques		
	Verre précédent broyé	:	75 %
	PbO ₂ pulvérulent	:	25 %
30	Composition du véhicule organique : en poids		
	Ethyl cellulose	5 %	
35	Terpinéol	}	95 %
	Acétate de butyl-carbitol		
	Dibutyl phtalate		

Comme il était connu de l'art antérieur cité, l'utilisation de l'oxyde de plomb (PbO) dans la formation de la phase vitreuse permet d'obtenir une diminution du point de fusion du verre, donc de la température de cuisson de l'encre. Selon le document cité, avec des proportions de 40 à 60 % en moles de PbO dans la phase vitreuse, cette phase vitreuse représentant ensuite 85 % en volume du mélange, lequel inclut en outre 5 à 15 % de dioxyde de plomb qui participent à atteindre le même but, on arrivait à abaisser le point de cuisson de l'encre jusqu'à $550^{\circ}C$.

10 Cette température est certes adéquate pour résoudre le problème technologique posé. Mais les proportions d'oxydes de plomb très élevées qui ont permis de diminuer la température, ont d'un autre côté provoqué en même temps l'apparition d'un fort coefficient de dilatation des couches réalisées à l'aide de ce mélange.

15 Or on cherche précisément à diminuer ce coefficient de dilatation. En effet, l'encre réalisée selon l'enseignement du document cité était adaptée à un substrat en tôle émaillée, alors que l'encre selon la présente invention doit être adaptée à un substrat en céramique dont le coefficient de dilatation est bien inférieur.

20 Ces difficultés sont résolues, selon la présente invention, par l'adjonction dans la phase vitreuse de trois modificateurs qui sont l'anhydride calcique (CaO), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (CuO). Ces oxydes vont permettre, non seulement de ne pas augmenter les proportions des oxydes de plomb, mais encore de les diminuer par rapport
25 à ce qui était préconisé par le document cité, tout en obtenant à la fois la très faible température de cuisson et le coefficient de dilatation souhaité. On notera que l'oxyde de cuivre fournit l'avantage supplémentaire de colorer l'émail en vert, permettant ainsi d'obtenir une meilleure absorption de l'énergie des faisceaux lasers utilisés pour la découpe
30 des substrats en céramique en fin de réalisation des circuits. On notera enfin que les couches réalisées à l'aide de l'encre préparée à partir de ce mélange présentent une excellente compacité et une parfaite étanchéité.

Cependant une difficulté supplémentaire reste encore à résoudre du fait que lorsqu'un verre au plomb est utilisé pour constituer
35 une encre, cette dernière ne supporte pas la cuisson sous atmosphère neutre comme par exemple l'azote, car elle se décompose rapidement, cette

décomposition provenant de la réduction de l'oxyde de plomb (PbO) à des températures de l'ordre de $450^{\circ}C$. Le document cité préconise l'adjonction d'oxydes à un degré d'oxydation supérieur à deux par exemple du dioxyde de plomb (PbO_2) sous forme pulvérulente, qui en libérant de l'oxygène au moment de la cuisson, permet d'éviter la réduction du monoxyde de plomb (PbO) contenu dans la phase vitreuse et de brûler le véhicule organique sans laisser de résidus charbonneux.

Mais les oxydes de plomb de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux, qui sont incorporés au mélange sous forme pulvérulente, sont dissous par la phase vitreuse sous forme de monoxyde de plomb (PbO) lors de la cuisson, risquant de détruire l'équilibre prévu entre la valeur de la température de cuisson et la valeur du coefficient de dilatation.

A cet effet, en proposant pour les constituants du mélange, les proportions dont les valeurs sont réunies dans le tableau 1, la présente invention permet de résoudre efficacement tous les problèmes posés à la fois.

Un procédé de réalisation d'une encre selon l'invention est fourni ici à titre d'exemple.

La composition vitreuse dont les proportions sont données dans le tableau 1, est broyée 64 heures au broyeur à rouleaux, et intimement mélangée au dioxyde de plomb (PbO_2) à raison de 75 % pour la phase vitreuse et 25 % pour le dioxyde en volume. Après filtrage et séchage, le mélange de poudres obtenu est dispersé dans le véhicule organique dont la composition préférentielle est également donnée dans le tableau.

L'encre ainsi réalisée est ensuite sérigraphiée en dernière couche de recouvrement de circuits hybrides sur substrat céramique, ou en couche d'encapsulation de résistances réalisées à l'aide d'encres aux hexaborures, ou en couche d'encapsulation d'autres éléments également sur substrat en céramique.

Cette couche d'encapsulation est ensuite cuite au four à passage à $550^{\circ}C$ sous azote (10 mn de palier avec des cycles de 1 heure).

En ce qui concerne les résistances par exemple, l'utilisation de cet encapsulant conduit à des dérivées d'environ :

0,03 % pour $1\ k\Omega^{-1}$, pouvant aller jusqu'à :
3 % pour $100\ k\Omega^{-1}$, ce qui est considéré comme tout à fait acceptable.

La figure 1 montre un exemple d'utilisation de cette encre comme encapsulant.

Sur un substrat en alumine 1 est réalisé un circuit comprenant par exemple une succession de couches alternativement conductrices 2 et isolantes 3, réalisées à l'aide de masques à travers des écrans de sérigraphie, selon un schéma électrique d'interconnexion prédéterminé. Le nombre des couches conductrices peut s'élever jusqu'à 5. Les matériaux utilisés pour réaliser ces couches sont conformes aux brevets cités d'encres conductrices et isolantes. La dernière couche déposée 10 est la couche d'encapsulation selon l'invention.

La figure 2 représente un second exemple d'utilisation de cette encre comme encapsulant.

Sur un substrat en alumine 1, est déposée, selon un schéma approprié à former des contacts électriques 5, une couche sérigraphiée d'une encre conductrice citée. Cette couche est cuite à une température élevée, en général de l'ordre de 850 à 900°C. Puis une couche 4 d'encre aux hexaborures est déposée par sérigraphie, selon le schéma préalablement défini pour former la résistance, cette couche débordant sur les contacts électriques 5. Cette couche 4 est cuite à une température de l'ordre de 800°. Enfin une couche 10 d'encre pour encapsulation selon la présente invention est réalisée en surface sur l'ensemble, à l'exception des extrémités des conducteurs électriques, de manière à ménager une plage pour les prises de contact. Après cuisson de cette dernière couche 10 dans les conditions décrites précédemment, la résistance peut être ajustée à l'aide d'un faisceau laser, à travers la couche d'encapsulation, puis le substrat en alumine peut être découpé également par laser sur la périphérie de cette résistance de manière à constituer un élément discret.

Il est évident que de nombreuses variantes sont possibles par exemple dans l'utilisation de ce mélange de départ, ou dans des substituants équivalents entrant dans sa composition, sans pour autant sortir du cadre de la présente invention tel que défini par les revendications ci-après annexées.

REVENDEICATIONS :

1. Mélange de départ pour une composition isolante comprenant d'une part une phase vitreuse formée d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2), d'anhydride borique (B_2O_3) et incluant un monoxyde de plomb (PbO), et
5 comprenant d'autre part un ou plusieurs oxydes de plomb à un degré d'oxydation supérieur ou égal à deux sous forme pulvérulente, caractérisé en ce que la phase vitreuse inclut en outre un oxyde de zinc (ZnO), de l'anhydride calcique (CaO) et de l'oxyde de cuivre (CuO) et en ce que cette phase vitreuse représente 70 à 80 % du mélange alors que les oxydes
10 de plomb de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux 30 à 20 % du mélange en volume.
2. Mélange selon la revendication 2, caractérisé en ce que la phase vitreuse est formée des proportions molaires des oxydes suivants: alumine (Al_2O_3) 5 %, silice (SiO_2) 40 %, anhydride borique (B_2O_3) 20 %,
15 monoxyde de plomb (PbO) 22 %, anhydride calcique (CaO) 3 %, oxyde de zinc (ZnO) 8 %, oxyde de cuivre (CuO) 2 %.
3. Mélange selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les oxydes de degré d'oxydation supérieur ou égal à deux sont constitués par le dioxyde de plomb (PbO_2).
- 20 4. Mélange selon la revendication 4 dans la mesure où cette dernière dépend de la revendication 3, caractérisé en ce que la phase vitreuse représente 75 % en volume et le dioxyde de plomb 25 %.
5. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est incorporé dans un véhicule organique tel :
25 qu'une solution d'éthyl cellulose dans du terpinéol pour réaliser une encre sérigraphiable.
6. Encre selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'elle est utilisée comme couche de protection de microcircuits hybrides réalisés sur substrat en alumine et que, à cet effet, elle est déposée par sérigraphie à la surface de ces circuits et cuite à une température de palier
30 de 550° pendant au moins 5 mn.

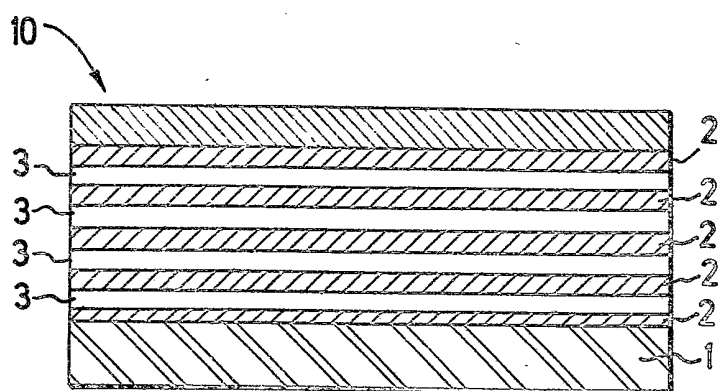


FIG. 1

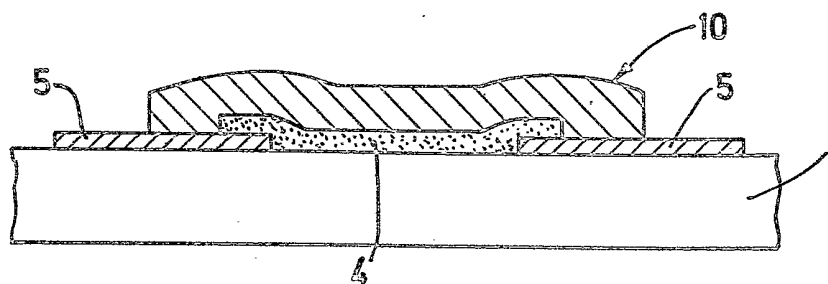


FIG. 2