A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 24245

⑤4

Substrat en céramique émaillée.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 03 C 3/02; B 41 J 3/20; H 01 L 27/12.

⑫2

Date de dépôt..... 24 décembre 1981.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : Japon, 27 décembre 1980, n° 55-188236.

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 2-7-1982.

⑦1

Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS CO., LTD., résidant au Japon.

⑦2

Invention de : Y. Mohri, T. Ikeda, T. Hiroishi, K. Sano, Yasuhiro Yamamoto, Yuji Yamamoto et
R. Nakashima.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un substrat en céramique émaillée, obtenu en formant une couche de revêtement de verre sur un substrat en céramique, et on l'utilise dans des dispositifs électriques ou électroniques.

5 Récemment, il y a eu une tendance croissante à émailler une surface majeure d'une plaque en céramique, comme une plaque d'alumine, afin de donner, à la plaque en céramique, une surface très lisse et d'utiliser la plaque en céramique émaillée comme substrat d'un dispositif
10 électrique ou électronique. Un substrat en céramique ayant un revêtement de verre est couramment appelé un substrat en céramique émaillée. Pour le matériau de la couche de revêtement de verre, on a utilisé de façon prédominante, une sorte de verre au plomb dont les composants principaux
15 sont SiO_2 et PbO . En particulier, il y a une tendance croissante à l'utilisation de substrats en céramique émaillée pour la fabrication de circuits intégrés hybrides, de têtes thermiques d'imprimantes thermiques ou de récepteurs de fac-similés.

20 Dans les imprimantes thermiques récentes comprenant celles installées sur les dispositifs d'impression en fac-similé, il y a encore une demande d'amélioration à la fois du pouvoir de résolution et de la vitesse de production d'image des têtes thermiques. Pour répondre à une telle
25 demande, il est nécessaire de réduire encore la dimension de chaque élément chauffant dans les têtes thermiques et, en outre, d'élever la température de chauffage. De telles modifications des principes fondamentaux d'une tête thermique ont inévitablement pour résultat une augmentation
30 de la quantité de chaleur produite par surface unitaire du substrat. Dans le cas d'un substrat en céramique émaillée, par conséquent, il faut une meilleure stabilité aux hautes températures pour le verre formant la couche de revêtement. Cependant, le verre à base de SiO_2 - PbO ci-dessus mentionné
35 est insuffisant dans sa stabilité à haute température quand on l'évalue comme matériau de revêtement du substrat d'une tête thermique de haute performance. Dans la pratique,

l'insuffisance de stabilité à haute température du verre prend la forme d'un amollissement, de fissures ou d'une cristallisation de la couche de revêtement de verre.

La couche de revêtement de verre d'un substrat en
5 céramique émaillée doit également avoir une forte résistance aux produits chimiques, parce que les interconnexions entre les éléments de circuit à monter sur le substrat sont formées en retirant partiellement une pellicule mince du
10 métal qui est déposé à la surface du substrat par attaque chimique, après formation d'une pellicule de "photoresist" selon un motif, comme masque, afin de laisser des trajets de conduction selon un motif souhaité. Cependant, le verre au plomb ci-dessus mentionné n'est pas tout-à-fait satisfaisant par sa résistance aux produits chimiques.

15 La présente invention a donc pour objet un substrat en céramique émaillée, qui a une couche de revêtement en verre ayant une excellente stabilité aux hautes températures et une résistance aux produits chimiques suffisamment élevée et qui en conséquence est utile même pour une tête
20 thermique de haute performance dans un dispositif d'impression thermique.

Un substrat en céramique émaillée selon l'invention, comprend un corps en forme de plaque en un matériau de
25 céramique et une couche de revêtement en verre qui est formée directement sur une surface majeure du corps en céramique. Comme caractéristique principale de l'invention, le verre en tant que matériau de la couche de revêtement comprend 50 à 60% en poids de SiO_2 , 10 à 30% en poids de Al_2O_3 , 15 à 30% en poids de CaO et MgO qui sont utilisés
30 conjointement, et 2 à 6% en poids de ZrO_2 comme composants essentiels.

Eventuellement, on peut ajouter au moins l'un de TiO_2 , BaO , ZnO , PbO , P_2O_5 , B_2O_3 , Na_2O et K_2O , dans les composants essentiels spécifiés ci-dessus du verre,
35 afin de modifier quelque peu certaines propriétés du verre.

Le verre employé dans cette invention a un point de transition très élevé. En conséquence, un substrat en

céramique émaillée selon l'invention a une stabilité supérieure aux hautes températures. En outre, cette couche de revêtement en verre est très résistante aux produits chimiques et peut être formée avec une très bonne régularité de surface. Par conséquent, un substrat en céramique émaillée selon l'invention est assez adapté à une utilisation dans divers dispositifs électriques ou électroniques comme des circuits intégrés hybrides, des têtes thermiques d'imprimantes thermiques ou fac-similés, et il est tout-à-fait utilisable même dans une tête thermique de haute performance où la surface du substrat est soumise à un chauffage intense.

Le corps en céramique d'un substrat en céramique émaillée selon l'invention peut être choisi parmi des plaques traditionnelles en céramique préparées comme substrats en céramique pour des dispositifs électriques ou électroniques. A titre d'exemple, on peut nommer, comme matériaux utiles de céramique, l'alumine, l'oxyde de beryllium, la magnésie, la stéatite, la forstérite et la zirconia.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, les composants essentiels de la composition de verre employée comme matériau d'émaillage selon l'invention sont de 50 à 60% de SiO_2 , de 10 à 30% de Al_2O_3 , de 15 à 30% de CaO et MgO et de 2 à 6% de ZrO_2 , le tout étant en poids. Pour ces composants essentiels du verre, les limites supérieures et inférieures des quantités respectives ont été déterminées sur les bases qui suivent. Dans la description qui suit, les pourcentages des matériaux sont toujours donnés en poids.

SiO_2 sert de composant de base du verre, et le point de transition qui représente la stabilité à haute température du verre formant la couche de revêtement dans la présente invention peut être élevé en utilisant une quantité relativement importante de SiO_2 . Pour atteindre la stabilité à haute température requise pour des substrats en céramique émaillée à utiliser dans des têtes thermiques

de haute performance, le verre comme matériau d'émaillage doit contenir au moins 50% de SiO_2 . Cependant, la limite supérieure de la teneur en SiO_2 est établie à 60% parce que la présence d'une quantité supérieure de SiO_2 est
5 défavorable pour la vitrification d'une composition contenant des quantités considérables de Al_2O_3 et CaO .

Al_2O_3 a pour effet d'améliorer l'affinité du verre avec le corps en céramique à revêtir, et cet effet est pratiquement appréciable si le verre contient au moins
10 10% de Al_2O_3 . Cependant, la viscosité du verre à l'état fondu devient supérieure tandis que la quantité de Al_2O_3 augmente, et cela a pour résultat une dégradation de la régularité de surface de la couche de revêtement en verre que l'on obtient par solidification d'une couche de verre
15 fondu. En outre, la coexistence d'une quantité excessivement importante de Al_2O_3 avec SiO_2 et CaO présente des difficultés à la vitrification. En considérant ces tendances, la limite supérieure de la teneur en Al_2O_3 est établie à 30%, mais dans la plupart des cas, il est
20 approprié de limiter la teneur en Al_2O_3 entre 10 et 20%.

CaO et MgO ont pour effet d'abaisser la viscosité du verre et par conséquent d'améliorer la régularité de surface de la couche de revêtement en verre. Par ailleurs, ces deux oxydes ont pour effet d'étendre la gamme vitri-
25 fiable de la composition de verre et de supprimer la cristallisation. Pour atteindre totalement ces effets favorables, la quantité totale de CaO et de MgO dans la composition de verre doit être d'au moins 15%. Cependant, il n'est pas souhaitable d'augmenter la quantité totale
30 de CaO et de MgO au-delà de 30% parce que cela a pour résultat un abaissement de la stabilité à haute température du verre. Ces deux oxydes sont utilisés conjointement.

ZrO_2 a un effet important d'élévation importante du point de transition de la composition de verre. En
35 outre, ZrO_2 a pour effet d'augmenter le volume spécifique du verre chauffé à des températures relativement élevées et par conséquent, de rendre le coefficient de dilatation

thermique de la couche de revêtement en verre proche de celui du corps en céramique. Ces effets deviennent pratiquement appréciables si la teneur en ZrO_2 dans le verre atteint 2% . Par ailleurs, la présence d'une quantité adéquate de ZrO_2 permet d'augmenter la quantité totale de CaO et MgO jusqu'à 30% sans sacrifier à la stabilité à haute température du verre. Cependant, la limite supérieure de la teneur en ZrO_2 est établie à 6% parce que la présence d'une quantité plus importante de ZrO_2 constitue un obstacle à l'amélioration de la régularité de surface de la couche de revêtement en verre par l'effet de CaO et MgO.

Il est facultatif d'ajouter au moins l'un de TiO_2 , BaO, ZnO, PbO, P_2O_5 , B_2O_3 , Na_2O et K_2O aux composants essentiels ci-dessus décrits du verre afin d'améliorer les caractéristiques de surface de la couche de revêtement en verre, d'étendre la gamme vitrifiable de la composition et/ou d'abaisser la viscosité du verre à l'état fondu. Cependant, ces composants auxiliaires ne doivent être incorporés qu'en quantités relativement faibles parce qu'ils ont des effets défavorables sur le point de transition et/ou les caractéristiques électriques du verre. Il est préférable que la teneur totale de ces oxydes auxiliaires dans la composition de verre ne dépasse pas 10%. Parmi ces oxydes, Na_2O et K_2O sont particulièrement efficaces pour abaisser la viscosité du verre à l'état fondu et par conséquent, pour améliorer la régularité de surface de la couche de revêtement de verre, mais ces deux oxydes dégradent défavorablement les caractéristiques électriques du verre. Par conséquent, il est préférable que la quantité totale de Na_2O et/ou K_2O dans la composition de verre ne dépasse pas 4%.

Un substrat en céramique émaillée selon l'invention peut être produit en utilisant un procédé connu de formation d'une couche de verre sur une surface majeure d'un substrat en céramique. Par exemple, le verre à l'état fondu peut être appliqué à la surface du corps en céramique en forme de plaque par pulvérisation, ou une feuille "à l'état vert"

contenant un verre pulvérulent peut être placée sur le corps en céramique et cuite. Cependant, d'un point de vue industriel, il sera plus profitable d'utiliser un procédé d'impression-cuisson où le verre sous forme d'une pâte est
5 appliqué à la surface de la pâte du corps en céramique en utilisant la technique d'impression à l'écran puis est fondu par cuisson sur le corps où est appliquée la pâte.

EXEMPLE

Un verre en granulés composé de 56 parties en poids
10 de SiO_2 , 14 parties en poids de Al_2O_3 , 22 parties en poids de CaO , 2 parties en poids de MgO , 4 parties en poids de ZrO_2 et de 2 parties en poids de B_2O_3 a été préparé en mélangeant les matières premières sous forme pulvérulente, en fondant le mélange, en refroidissant le mélange
15 fondu pour le solidifier et en pulvérisant le verre solidifié. Le verre a ensuite été pulvérisé dans un broyeur à billes et classifié pour obtenir une poudre fine, où la plupart des particules avaient une dimension de 2 à 20 μ . Une pâte a été préparée en mélangeant et en
20 malaxant 100 parties en poids du verre finement pulvérulent à une solution de 1,5 parties en poids d'éthyl cellulose dans 50 parties en poids de terpinol.

La pâte de fritte de verre a été appliquée sur une face majeure d'une plaque d'alumine de 100 mm x 300 mm de
25 large et de 1,5 mm d'épaisseur, par impression à l'écran, pour former une couche de pâte d'une épaisseur uniforme, et la couche de pâte a été séchée à environ 100°C pendant 1 heure pour provoquer l'évaporation du terpinol contenu dans la pâte. Alors, la plaque d'alumine où avait été
30 appliquée la pâte a été chauffée à l'air à une température de 1400°C et maintenue à cette température pendant 2 heures avec pour résultat que la surface de la plaque d'alumine était uniformément enduite d'une couche de verre fondu. On a laissé la plaque cuite refroidir jusqu'à la tempé-
35 rature ambiante avec pour résultat que la couche de verre fondu s'est transformée en une couche de revêtement solide en verre. A l'étape d'impression à l'écran, l'épaisseur de

la couche de pâte a été contrôlée de façon que la couche de revêtement en verre solidifié ait une épaisseur de 100 μ .

5 Dans le substrat en céramique émaillée produit de cette façon, le point de transition du verre comme matériau de revêtement était de 770°C. Cette valeur peut être prise comme une valeur remarquablement élevée en considérant que les points de transition des couches de revêtement en verre traditionnel dans des substrats en céramique
10 émaillée sont de l'ordre de 500°C quand on les produit pour une utilisation dans des circuits intégrés hybrides et de 600-650°C même dans une production pour une utilisation dans des têtes thermiques pour des dispositifs d'impression thermique. En conséquence, ce substrat en
15 céramique émaillée était excellent par la stabilité à haute température de la couche de revêtement en verre et a été évalué comme étant approprié pour une tête thermique de haute performance. La couche de revêtement en verre était également très résistante aux produits
20 chimiques.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Substrat en céramique émaillée, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 un corps en forme de plaque en un matériau de céramique; et

une couche de revêtement en verre formée directement sur une surface majeure dudit corps, le verre qui constitue ladite couche de revêtement contenant 50 à 60% en poids de SiO_2 , 10 à 30% en poids de Al_2O_3 , 15 à 30% en poids de CaO et MgO qui sont utilisés conjointement et 2 à 6% en poids de ZrO_2 comme composants essentiels.

2.- Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que le verre précité contient de plus au moins un composant auxiliaire choisi dans le groupe consistant en TiO_2 , BaO , ZnO , PbO , P_2O_5 , B_2O_3 , Na_2O et K_2O .

3.- Substrat selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur totale en composant auxiliaire précité dans le verre précité ne dépasse pas 10% en poids.

4.- Substrat selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur totale en Na_2O et K_2O dans le verre précité ne dépasse pas 4% en poids.

5.- Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en Al_2O_3 dans le verre précité est comprise entre 10 et 20% en poids.

6.- Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de céramique précité est choisi dans le groupe consistant en alumine, oxyde de beryllium, magnésie, stéatite, forstérite et zirconia.