

⑯

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Numéro de dépôt: 82400280.2

⑮ Int. Cl.³: **H 01 C 7/10**

⑯ Date de dépôt: 17.02.82

⑯ Priorité: 27.02.81 FR 8103992

⑯ Demandeur: THOMSON-CSF, 173, Boulevard
Haussmann, F-75360 Paris Cedex 08 (FR)

⑯ Date de publication de la demande: 22.09.82
Bulletin 82/38

⑯ Inventeur: Bayard, Michel, THOMSON-CSF SCPI 173, bld
Haussmann, F-75360 Paris Cedex 08 (FR)

⑯ Etats contractants désignés: DE GB IT SE

⑯ Mandataire: Giraud, Pierre et al, THOMSON-CSF
SCPI 173, Bld Haussmann, F-75360 Paris Cedex 08 (FR)

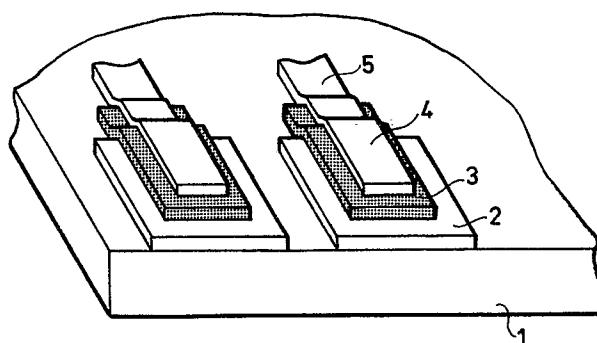
⑯ Procédé de fabrication d'une varistance à couche épaisse en céramique à retrait compensé, et varistance ainsi obtenue.

⑯ L'invention concerne les résistances non linéaires comportant une couche de céramique (3) déposée par sérigraphie sur un substrat (1) par exemple en alumine, déjà revêtu de l'une des électrodes (2) de la future résistance non linéaire ou varistance.

Dans le procédé de l'invention, on incorpore aux matériaux de base, outre l'oxyde de zinc classique, de la poudre finement divisée de zinc pur dans la proportion de 40% en moles. Lors du frittage de la couche déposée par sérigraphie, par traitement à 860 °C pendant 30 à 120 minutes, le zinc s'oxyde en produisant une expansion qui compense le retrait nuisible observé dans le procédé classique.

Application à la fabrication de circuits hybrides sur substrat en céramique isolante.

EP 0 060 738 A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UNE VARISTANCE
A COUCHE EPAISSE EN CERAMIQUE A RETRAIT COMPENSE,
ET VARISTANCE AINSI OBTENUE

L'invention concerne un procédé de fabrication de résistances non linéaires, désignées habituellement sous l'appellation de varistances, réalisées en céramique à couche épaisse, notamment sur des substrats de circuits hybrides ainsi que les varistances ainsi obtenues.

5 On sait qu'il existe un petit nombre de matériaux qui présentent des propriétés électriques de résistance non linéaire et dont les caractéristiques tension-courant sont représentées par la relation :

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha$$

10 où V est la tension entre des points séparés par un corps constitué par le matériau considéré, I est l'intensité du courant s'écoulant entre les deux points, C est une constante et le coefficient de non linéarité, α est un exposant supérieur à 1.

15 On connaît des procédés de fabrication de varistances sous forme de couche épaisse à partir d'oxyde de zinc polycristallin mélangé à d'autres oxydes en plus faibles quantités. Ainsi, dans le brevet américain U.S. Patent № 3 725 836, on décrit une technique de fabrication de varistance à couche épaisse dans laquelle on broie les matériaux comportant 30 à 95% (en poids) d'oxyde de zinc et 5 à 70% (en poids) de poudre de verre, et en outre 0,1 à 8% (en mole) d'oxyde de bismuth, d'oxyde de plomb ou d'oxyde de baryum, 20 puis on effectue le filtrage du mélange ainsi obtenu à une température allant de 1100°C à 1500°C. Après un nouveau broyage, on constitue, avec la poudre ainsi obtenue, une pâte sérigraphique à l'aide d'un solvant approprié. Enfin on utilise les méthodes classiques de fabrication de varistances en couche épaisse en se servant de la pâte ainsi obtenue. Dans cette méthode, 25 on n'observe pas de retrait, lors de la cuisson de la pâte, en raison de la présence de verre en quantité notable. Toutefois, les propriétés électriques de la céramique sont alors modifiées de façon importante. Il en résulte que les performances des varistances ainsi fabriquées sont moindres que celles qui proviennent des méthodes classiques et que l'on ne parvient pas à obtenir

de coefficient de non linéarité α supérieur à 10.

Si l'on applique la méthode du brevet précité sans utiliser de poudre de verre, on observe, lors de la cuisson de la pâte et du durcissement de la couche, la formation d'îlots de céramique séparés les uns des autres, ce qui 5 entraîne des défauts irrémédiabes.

L'invention tend à éliminer la plupart des inconvénients signalés ci-avant et en outre à abaisser la température de frittage pour permettre d'effectuer celui-ci après sérigraphie sur le substrat qui sert de support au circuit hybride sans endommager la céramique du substrat ni la ou les 10 électrodes déposées sur celui-ci.

Le procédé de fabrication de varistances selon l'invention est du type comportant au moins les étapes suivantes :

- a) Mélange et broyage de matières premières comportant au moins de l'oxyde de zinc et différents oxydes ;
- 15 b) Incorporation d'un liant à la poudre ainsi obtenue pour constituer une pâte à sérigraphier ;
- c) Dépôt d'une couche épaisse de la pâte ainsi obtenue sur un substrat ;
- d) Traitement thermique d'évaporation du liant et de frittage du matériau restant ;
- 20 e) Finition de la varistance.

Il est caractérisé en ce qu'il comporte à l'étape (a) l'incorporation, dans les matières premières, de poudre de zinc finement divisée.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les matières premières sont introduites, à l'étape (a), dans les proportions suivantes exprimées en 25 moles :

- Zn O : 33 à 53 %;
- Zn en poudre : 50 % à 30% ;
- Bi₂ O₃ : 8 à 15 % ;
- Sb₂ O₃ : 0,5 à 2 % ;
- 30 - oxydes de métaux de transition : 0,5 à 2% de chacun d'eux.

En outre le traitement thermique de frittage est effectué pendant une durée de trente à cent-vingt minutes, à une température comprise entre 850°C et une température inférieure à la température de fusion de l'électrode sur laquelle on a déposé la couche épaisse.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres caractéristiques apparaîtront, au moyen de la description qui suit, et des dessins qui l'accompagnent, parmi lesquels :

La figure 1 est un diagramme logarithmique de la tension en fonction 5 du courant, pour une varistance selon l'invention.

La figure 2 représente un exemple de circuit hybride comportant un substrat revêtu de varistances selon l'invention.

Dans l'exemple qui est décrit ci-après, les proportions de matières premières (en moles) de l'étape (a) sont les suivantes :

10 Zn O : 43%
Zn (en poudre de grain de 1 à 10 microns de diamètre moyen) : 40%
 Bi_2O_3 : 12%
 Sb_2O_3 : 1%
Ni O : 1%
15 Cr_2O_3 : 1%
 Mn O_2 : 1%
Co O : 1%.

A l'étape (b) le liant, constitué par un mélange de 15% en poids d'éthyl cellulose et de 85% en poids d'acétate de carbitol est incorporé dans la 20 proportion de 15 pour cent à la poudre obtenue à l'étape précédente.

A l'étape (c) la sérigraphie a lieu sur un substrat 1, tel que celui qui est représenté à la figure 2, revêtu d'électrodes 2 en or. Le masque de sérigraphie (non représenté) comporte des fenêtres plus étroites que les électrodes 2 (tout en débordant sur un des côtés de l'électrode) ce qui 25 permet d'effectuer des dépôts localisés 3 de la pâte à varistance. L'épaisseur de la couche est de 50 à 100 microns.

A l'étape (d) le traitement thermique est effectué à 860°C pendant une durée allant de 30 à 120 minutes.

A l'étape (e) de finition, on effectue notamment la réalisation d'une 30 deuxième électrode 4 à l'aide d'un dépôt de métal (localisé grâce à un masquage préalable). Cette électrode se prolonge par une métallisation 5 qui relie la varistance au reste du circuit hybride (non représenté) réalisé sur le substrat 1, l'électrode 2 étant par exemple à la masse.

La caractéristique courant-tension de la varistance ainsi réalisée est

représentée à la figure 1, en coordonnées logarithmiques du courant I en ampères et de la tension V en volts.

Des points marqués (I_1, V_1 et I_2, V_2) correspondent à deux états de conduction de la varistance, soit :

- 5 $I_1 = 0,001 \text{ A}$ avec $V_1 = 40 \text{ V}$
 $I_2 = 1 \text{ A}$ avec $V_2 = 48 \text{ V}$.

Le coefficient α de non linéarité est de l'ordre de 30.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de varistances selon l'invention du type comportant au moins les étapes suivantes :

- a) mélange et broyage de matières premières comportant au moins de l'oxyde de zinc et différents oxydes ;
- 5 b) incorporation d'un liant à la poudre ainsi obtenue pour constituer une pâte à sérigraphier ;
- c) dépôt d'une couche épaisse de la pâte ainsi obtenue sur un substrat ;
- d) traitement thermique d'évaporation du liant et de frittage du matériau restant ;

10 e) finition de la varistance ;

caractérisé en ce qu'il comporte en outre à l'étape (a) l'incorporation, dans les matières premières, de poudre de zinc finement divisée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape (a) les matières premières sont introduites dans les proportions suivantes 15 exprimées en moles :

- Zn O : 33 à 53 % ;
- Zn en poudre : 50% à 30% ;
- Bi_2O_3 : 8 à 15 % ;
- Sb_2O_3 : 0,5 à 2% ;
- 20 - oxydes de métaux de transition : 0,5 à 2% de chacun d'eux.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'à l'étape (d) le traitement thermique de frittage est effectué pendant une durée de trente à cent vingt minutes à une température comprise entre 850°C et une température inférieure à la température de fusion de l'électrode sur laquelle 25 on a déposé la couche épaisse.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape (a) les matières premières sont les suivantes :

- Zn O : 43%
- Zn (en poudre de grain de 1 à 10 microns de diamètre moyen) : 40%
- 30 Bi_2O_3 : 12%
- Sb_2O_3 : 1%

Ni O : 1%

Cr₂O₃ : 1%

Mn O₂ : 1%

Co O : 1%

5 et qu'à l'étape (d) le traitement thermique est effectué à 860°C pendant une durée allant de 30 à 120 minutes.

5. Varistance fabriquée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'elle comprend :

- une première électrode déposée sur un substrat ;
- 10 - une couche de céramique à varistance ;
- une deuxième électrode déposée sur ladite couche.

0060738

1/1

FIG.1

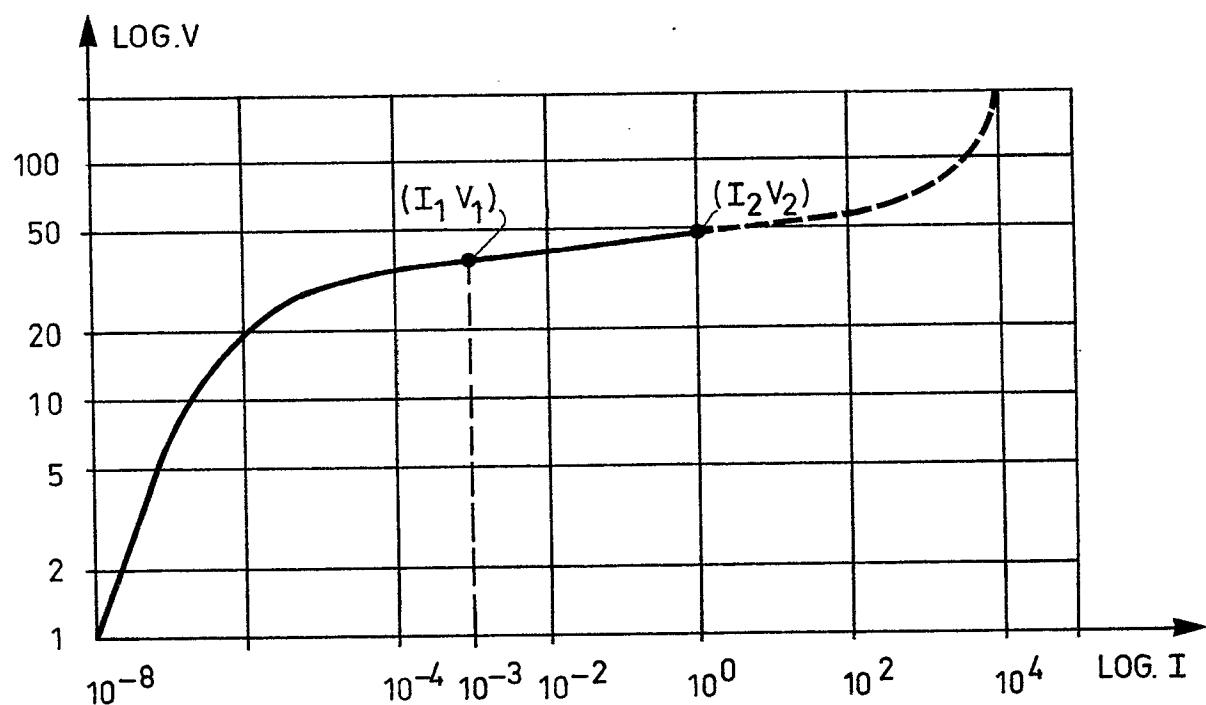
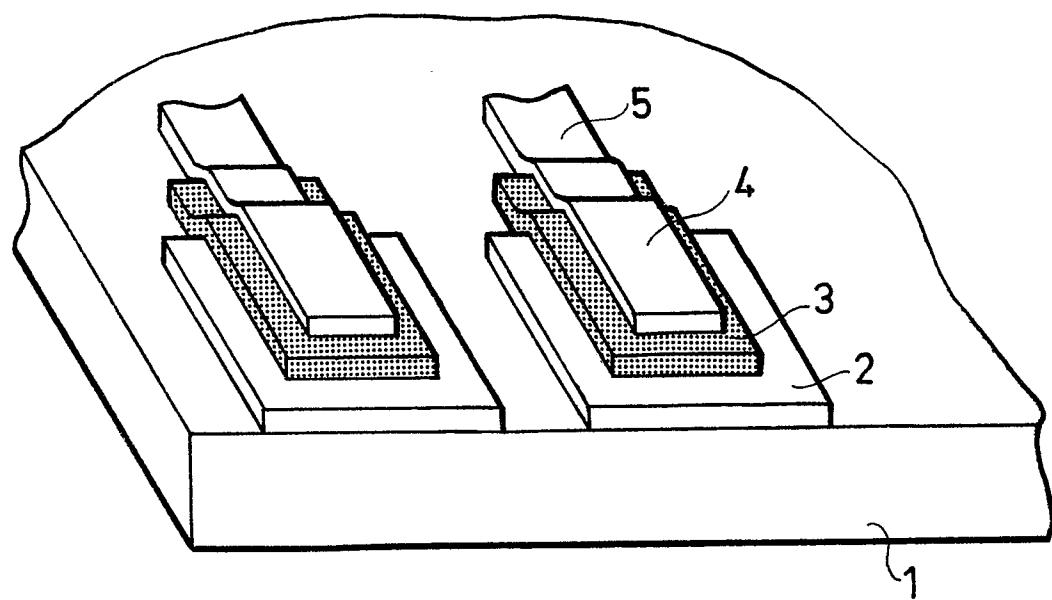


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0060738

Numéro de la demande

EP 82 40 0280

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	<p><u>US - A - 4 172 922 (TRW)</u></p> <p>* colonne 1, ligne 67 à colonne 4, ligne 20; colonne 8, lignes 1 à 19; revendications *</p> <p>---</p>	1,2,4	H 01 C 7/10
A	<p><u>US - A - 4 041 436 (ALLEN-BRADLEY)</u></p> <p>* colonne 5, ligne 63 à colonne 7, ligne 64; figure 2 *</p> <p>-----</p>	1,3,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			H 01 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 07-06-1982	Examinateur GORUN	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	