

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 18676**

---

(54) Circuits à conducteur de cuivre en film épais et leur procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 05 K 3/10, 1/16.

(22) Date de dépôt..... 5 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA*, 6 octobre 1980, n° 194.477.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

---

(71) Déposant : CTS CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Charles C. Y. Kuo.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Lemoine,  
13, bd des Batignolles, 75008 Paris.

L'invention est relative à des conducteurs en film épais qui éliminent la nécessité de conducteurs en métaux précieux. Ainsi, le cuivre, métal moins coûteux ou assez facile à se procurer, est utilisé en tant que conducteur et un tel matériau, lorsqu'il est imprimé sur un substrat, est utilisable avec une résistance en ruthénium qui était jusqu'ici incompatible avec un conducteur en cuivre.

Il s'est révélé difficile de mettre au point un procédé pour produire des conducteurs de métal non précieux en film épais sur des substrats et de combiner de tels conducteurs en film épais à des résistances à base de ruthénium. L'utilisation d'une pâte de métal non précieux, telle qu'une pâte de cuivre disponible dans le commerce, qui comprend une fritte de verre, exige une cuisson en atmosphère d'azote et un tel procédé est incompatible avec une résistance à base de ruthénium en raison (1) de problèmes d'interface tels que séparation et (2) de variations extrêmement larges et imprévisibles des valeurs de la résistance après cuisson. Les spécialistes ont naturellement cherché avec diligence à éliminer la nécessité de conducteurs en métaux précieux, c'est-à-dire coûteux, qui résistent bien à l'oxydation pendant la cuisson.

Dans un effort pour trouver un substitut à ces métaux précieux, il a été donné une attention particulière à l'utilisation de conducteurs métalliques à base de cuivre avec des résistances existantes à base de ruthénium mais ces tentatives ont été contrariées par le fait que le cuivre s'oxyde aux températures qui sont nécessaires pour effectuer la liaison entre le réseau conducteur en cuivre et la surface du substrat. En outre, le réseau de résistance à base de ruthénium est cuit dans des conditions oxydantes, ce qui fait s'oxyder le cuivre et affecte donc défavorablement les propriétés du conducteur.

L'une des propositions qui ont été faites en vue d'utiliser la combinaison d'un conducteur de cuivre et d'une résistance de ruthénium se trouve dans le brevet US n° 4.140.817 accordé le 20 février 1979 à John F. Brown. Ce brevet décrit à la fois un procédé et un produit pour fabriquer des conducteurs en film épais en utilisant un conducteur en cuivre et une résistance en oxyde de ruthénium. Le procédé et

le produit résultant sont obtenus en appliquant sur un substrat une peinture ou pâte de cuivre qui est sans fritte et en cuisant le cuivre à la température et pendant la durée nécessaires pour effectuer la liaison avec le substrat en provoquant bien entendu l'oxydation habituelle du cuivre. L'oxyde de cuivre du motif de circuit est alors réduit, puis le matériau de la résistance est déposé et cuit en atmosphère oxydante et enfin l'oxyde de cuivre de faible densité est réduit à une température suffisamment basse pour que les propriétés résistives de l'oxyde de ruthénium ne soient pas matériellement affectées.

La présente invention se propose d'améliorer notablement les circuits connus à résistance en film épais en utilisant une poudre de cuivre avec une fritte de verre et un agent d'application au pochoir, qui sont peints sur un substrat céramique et cuits en conditions atmosphériques de telle sorte que, même si le cuivre s'oxyde, il se lie au substrat. Il ne reste ensuite qu'à peindre sur le substrat les circuits résistifs sous la forme d'oxyde de ruthénium ou de son équivalent et d'effectuer la cuisson, la combinaison ainsi obtenue étant alors chauffée à nouveau sous atmosphère réductrice à une température comprise entre 260°C et 450°C.

De cette manière, il n'est exigé qu'un nombre nettement réduit d'opérations pour former un circuit résistance/conducteur en film épais puisqu'on n'utilise que trois opérations de cuisson au lieu des cinq opérations de cuisson exigées par les techniques connues. En conséquence, c'est un des buts principaux de l'invention de fournir un procédé qui soit nettement plus efficace dans son bilan énergétique, en réduisant les frais de matière et d'énergie et le temps exigé pour mettre en oeuvre le procédé en vue de produire l'objet.

De plus, étant utilisé à de plus faibles températures pour de plus courtes périodes, le four a une durée de vie plus longue et, en conséquence, le système a un meilleur rendement énergétique en termes à la fois d'énergie thermique consommée par le procédé et en raison du fait que les composants de l'appareillage sont utilisables sur une plus

longue période.

La présente invention a aussi pour but de diminuer autant que possible le nombre des opérations de cuisson exigées pour produire un conducteur de cuivre et une résistance de ruthénium en réalisant le produit en trois opérations seulement mais sans détériorer en aucune façon les propriétés des circuits résistifs.

Une autre caractéristique importante de la présente invention réside en ce que le matériau conducteur en cuivre est utilisé avec une fritte qui se distingue par son caractère non réductible en atmosphère d'hydrogène, ce qui permet d'effectuer la cuisson du conducteur et/ou liaison avec le substrat à une température beaucoup plus basse, de l'ordre de 850°C à 950°C, la cuisson se faisant dans un four pendant cinq à quinze minutes pour assurer l'adhérence. Par ailleurs, la peinture résistive imprimée est cuite à l'air à une température comprise entre 850°C et 950°C et l'ensemble/conducteur de cuivre/résistance cuit à l'air est chauffé en atmosphère réductrice à une température comprise entre 260°C et 450°C.

La présente invention fournit un procédé et un produit pour former un circuit à conducteur de cuivre en film épais et à résistance. On réalise le conducteur en film épais en peignant d'abord un motif conducteur sur un substrat par utilisation d'un cuivre avec une fritte sans plomb et sans bismuth, qui est alors cuit dans l'atmosphère à une température comprise approximativement entre 850°C et 950°C et pendant une durée telle que la pâte conductrice se sèche sous la forme d'un motif conducteur dont l'épaisseur typique est comprise approximativement entre 15,2 et 25,4 micromètres.

Bien que la composition et l'épaisseur du matériau déposé puissent varier, la pâte sèche, une fois cuite à l'air, est liée au substrat par le verre de la fritte et, après une telle cuisson, le matériau résistif, sous forme d'oxyde de ruthénium ou d'un ruthénate, est peint sur le substrat de façon à former un réseau résistif appliqué au pochoir. Le matériau résistif a la forme d'une pâte déposée, sur des parties convenablement choisies du substrat, puis séchée. L'épaisseur de la couche résistive peut varier mais

est généralement de l'ordre de 10 à 46 micromètres. Le matériau oxyde de ruthénium peut varier de composition conformément aux exemples spécifiques décrits ci-dessous.

En général, la peinture à base de cuivre et la  
5 peinture à base d'oxyde de ruthénium comprennent un véhicule ou agent d'application au pochoir dont la proportion en poids est d'environ 15 à 35 % et qui est fait d'un polymère de méthacrylate d'alkyle dissous dans un solvant tel qu'huile de pin, acétate de cellosolve, phtalate de butyle ou acétate  
10 de butyl-carbitol, etc... La peinture d'oxyde de ruthénium ou de ruthénate est alors cuite à l'air et peut être chauffée à une température comprise approximativement entre 850° et 950°C.

Enfin, l'ensemble est cuit sous une atmosphère réductrice telle qu'hydrogène et cette cuisson finale se fait  
15 à une température comprise approximativement entre 260°C et 450°C. A ces températures, le cuivre oxydé se trouve réduit mais, comme ces températures sont basses, l'oxyde de ruthénium n'est pas notablement affecté par l'atmosphère réductrice.

Une couche ou enduit peut être placée sur la  
20 résistance cuite à l'air, avant la cuisson en atmosphère réductrice, bien que ceci ne soit pas nécessaire dans de nombreuses applications, voire dans la plupart des applications.

Le susdit procédé de cuisson en trois étapes a pour résultat qu'il permet de former d'excellents circuits  
25 en film épais qui ont les propriétés désirables des conducteurs en cuivre et des réseaux résistifs en oxyde de ruthénium, l'ensemble du système éliminant l'utilisation de matériaux conducteurs précieux, c'est-à-dire coûteux, tels que palladium, argent, or, etc...

30 L'invention va être exposée plus en détail ci-après à l'aide des dessins annexés.

La figure 1 est un schéma illustrant, dans des cercles, les matériaux et produits mis en oeuvre dans le  
35 procédé conforme à l'invention et, dans des rectangles, les opérations successives de ce procédé.

La figure 2 représente, en perspective, un substrat avec un circuit résistif en film épais conforme à l'invention.

La figure 3 est une coupe selon la ligne 3-3 de la figure 2, sur laquelle les pistes conductrices et résistives ont été exagérées en épaisseur pour faciliter la représentation.

5 La figure 4 représente, en perspective, un substrat portant un réseau résistif en film épais conforme à l'invention, le matériau résistif ayant été protégé par une couche rapportée.

10 Si l'on se reporte aux dessins et plus particulièrement aux figures 1 à 3, le procédé pour produire le circuit en film épais qui est désigné dans son ensemble par 30 met en oeuvre un substrat 18 qui est généralement en alumine.

15 En général, on prépare la surface de l'alumine en nettoyant soigneusement cette surface pour faire disparaître tous les agents contaminants qui pourraient sans cela gêner la liaison des matériaux conducteurs et résistifs avec la base.

20 Puis on prépare un matériau conducteur constitué essentiellement d'une peinture de cuivre 16, faite de trois composants essentiels : une fritte ou poudre de verre, sans plomb et sans bismuth, 12, dont la teneur en poids n'est pas inférieure à 2 % et n'est pas notablement supérieure à 20 % ; de la poudre de cuivre 10 dont la teneur en poids  
25 n'est pas notablement supérieure à 98 % ni notablement inférieure à 80 % ; et un agent d'application au pochoir 14 dont la teneur en poids, rapportée à l'ensemble du mélange, est comprise entre 15 % environ et une valeur qui n'est pas notablement supérieure à 35 %.

30 Comme schématisé en 15 à la figure 1, ces matériaux sont intimement mélangés ensemble, par exemple dans un mélangeur du genre laminoir, une importante caractéristique de l'invention consistant non seulement en ce que la fritte 12 est utilisée en combinaison avec la poudre de cuivre 10, mais  
35 que cette fritte est virtuellement exempte de plomb et de bismuth. Dans les compositions utilisées jusqu'ici, on s'est efforcé de produire un matériau conducteur de cuivre en éliminant totalement la fritte mais ces tentatives étaient fon-

dées sur l'idée erronée que la fritte était un constituant nocif. Au contraire, on vient de constater que la fritte confère une propriété importante au conducteur de cuivre et c'est précisément la présence de plomb et de bismuth qui s'est  
5 avérée exercer une influence nocive.

Les trois matériaux principaux décrits sont mélangés intimement de façon à former une pâte ou peinture  
16 de consistance uniforme, qui est alors appliquée au substrat 18 à l'aide d'un pochoir, un tel matériau étant appliqué  
10 de façon classique/<sup>(opération 17)</sup>, par exemple à l'aide d'une raclette ou de façon analogue. La pâte de conducteur est appliquée à l'aide d'un pochoir ayant une taille de mailles comprise entre 200 et 325 unités US et d'une émulsion dont les particules  
15 sont comprises entre 0 et 25,4 micromètres afin de produire le motif conducteur.

Le motif conducteur de cuivre, qui est désigné dans son ensemble par 19 et ayant une épaisseur comprise entre 7,6 et 25,4 micromètres environ, est alors séché à une température d'environ 100°C pendant 8 à 15 minutes, puis est  
20 cuit à l'air, comme schématisé en 22.

La cuisson s'effectue dans des conditions atmosphériques de sorte que le matériau à base de cuivre ou peinture de cuivre 16, sur le substrat 18, se transforme en oxyde à la température de cuisson, comprise entre 850°C et 950°C.  
25 La cuisson dure environ cinq à quinze minutes et, à sa fin, le film a été complètement séché, cuit et lié au substrat d'alumine 18.

Passant à la phase suivante, on imprime alors sur le substrat 18 une peinture de résistance 20 qui déborde  
30 sur le motif conducteur de cuivre cuit à l'air 19/<sup>(opération 23)</sup>. La peinture de résistance est en général un oxyde de ruthénium ou un ruthénate et elle est appliquée à la surface d'alumine de façon à former un réseau résistif, désigné dans son ensemble par la référence 21. Au moment de l'application, l'épaisseur du réseau résistif après séchage est d'environ 7,6 - 25,4 micromètres.  
35

Un type de peinture de résistance qui a été utilisé avec profit est une composition d'oxyde de bismuth et de ruthénium que l'on peut se procurer auprès de DuPont, cette

composition étant désignée par peinture n° 1251 et appelée "Birox". Le film conducteur peut se combiner aisément, dans les conditions de la cuisson, au matériau résistif à base de ruthénium bien qu'il doive être compris que d'autres combinaisons de matériaux de résistance et de matériaux de conducteur sont applicables pour autant que les durées et températures de cuisson se situent de façon générale dans les gammes spécifiées ici.

Après avoir déposé le réseau résistif, désigné dans son ensemble par 21, on sèche le matériau de résistance 20 à une température comprise entre 100°C et 150°C environ, puis on le cuit à une température comprise entre 850°C et 950°C de toute manière habituelle (opération 24).

A ce moment, le réseau conducteur de cuivre 19 est oxydé et c'est une importante caractéristique de la présente invention que l'opération suivante réduise l'oxyde de cuivre de façon qu'il agisse en réseau conducteur mais sans annuler ou affecter notablement la valeur de la résistance du réseau résistif, produit par les résistances à base de ruthénium.

Comme indiqué à la figure 1 / l'opération final en 25, est de cuire l'ensemble maintenant fait du substrat 18, du motif conducteur de cuivre cuit à l'air 19 et du réseau résistif 21, dans une atmosphère réductrice d'hydrogène et à une température comprise entre 260°C et 450°C. L'effet de la cuisson en atmosphère réductrice, à cette température et pour cette durée, est de réduire le cuivre oxydé dans le motif conducteur.

En cas de besoin, les résistances peuvent être protégées par une couche 40 (voir la figure 4) qui est destinée à empêcher la réduction des résistances à base de ruthénium, mais ceci n'est pas toujours exigé et peut n'être employé qu'en cas de besoin.

Le produit résultant est un circuit en film épais 30 ayant d'excellentes propriétés et analogue au point de vue du fonctionnement aux systèmes conducteurs utilisant des métaux précieux, c'est-à-dire argent, platine, or, palladium, soit seuls, soit en combinaison avec d'autres matériaux et utilisés en combinaison avec des matériaux résistifs tels qu'oxyde de ruthénium.



La présente invention produit un circuit en film épais sur un substrat, mais sans exiger de constituants en métal précieux ni sans exiger un procédé typique en cinq opérations comme enseigné par l'état de la technique.

5 Par conséquent, on a besoin de beaucoup moins d'énergie pour produire l'article et pour mettre en oeuvre le procédé décrit. On obtient une utilisation plus efficace des fours et chambres de chauffage étant donné que de plus basses températures sont exigées, que la durée des opérations est  
10 raccourcie et que le nombre de celles-ci est considérablement réduit.

L'invention deviendra encore plus claire à l'examen des exemples spécifiques de mise en oeuvre qui suivent.

15 Les peintures de cuivre commerciales telles que DuPont n° 9922 et 9923, qui conviennent bien à la cuisson dans une atmosphère inerte telle que l'azote ne peuvent être cuites sous hydrogène en raison de la perte d'adhérence qui en résulte entre le film de cuivre et le substrat. En général, les conducteurs de cuivre du commerce contiennent de  
20 substantielles quantités de PbO et/ou de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui sont utiles pour faire des verres à bas point de ramollissement et pour améliorer la soudabilité mais qui sont instables dans des atmosphères à faible teneur en oxygène. En vue de faire  
25 des frites à point de ramollissement raisonnablement bas sans PbO et/ou Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les verres aux borates ou borosilicates contenant les terres alcalines (Ba, Sr, Ca, Mg) sont stables dans les conditions requises et peuvent être utilisés. De l'alumine peut être incorporée à ces verres pour améliorer la  
30 durabilité chimique et inhiber la dévitrification. On peut utiliser d'autres oxydes non réductibles sous atmosphère d'hydrogène, tels que Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, ZnO, etc...

L'agent d'application au pochoir utilisé dans la confection de la peinture de cuivre est de préférence un  
35 polymère ou copolymère de méthacrylate d'alkyle. La résine utilisée le plus souvent pour confectionner des peintures en film épais est l'éthylcellulose. Ce sont les polymères ou copolymères de méthacrylate d'alkyle qui fournissent les

meilleurs résultats. Les solvants utilisés pour la résine peuvent être, de façon typique, l'huile de pin, l'acétate de cellosolve, le phtalate de butyle, ou l'acétate de butyl-carbitol, etc...

5 Les exemples et comparaisons qui suivent servent à illustrer l'invention. Les frites de verre sont exemptes de plomb et de bismuth et les matériaux inorganiques utilisés dans ces expériences ont tous des particules dont les dimensions moyennes sont comprises entre 0,5 et 10 micro-  
10 mètres. Comme exemples typiques des agents d'application au pochoir utilisés dans ces exemples, on peut citer le polymère de méthacrylate dissous dans de l'huile de pin. Le pourcentage de l'agent d'application au pochoir dans la peinture est de 15 à 35 % environ, en fonction de la viscosité exigée pour  
15 l'application. Dans les exemples qui suivent, les quantités des matières sont indiquées en pourcentages en poids.

Les frites de verre utilisées pour confectionner des peintures de cuivre sont énumérées dans le tableau I.

TABLEAU I

20 COMPOSITION DE LA FRITTE DE VERRE (En Poids)

25	Constitu- ant du Verre	Verre A	Verre B	Verre C	Verre D	Verre E
	SiO <sub>2</sub>	25	5	33,5	15	20
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	40	17,4	30	20
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	10	9,4	15	20
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	--	9,5	15	20
30	BaO	5	--	--	--	--
	CuO	3	--	--	--	--
	ZnO	4	40	--	5	--
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	22,8	5	5
	TiO <sub>2</sub>	8	--	--	--	--
35	MgCO <sub>3</sub>	--	--	7,4	5	5
	CaCO <sub>3</sub>	--	--	--	10	10

Les résultats des essais effectués avec les peintures de cuivre qui sont faites à l'aide des frites de verre énumérées au tableau I sont donnés aux tableaux II, III et IV. Dans la première colonne de ceux-ci, "P" signifie "Peinture" et, dans la deuxième colonne, "V" signifie "Verre".

5

TABLEAU II

P.	1 Rapport Cu/V.	2 950°C dans l'air			3 Recuit à 370°C, 93%N <sub>2</sub> /7%H <sub>2</sub>		
		Cou- leur	$\Omega/\square$	Adhé- rence	Cou- leur	$\Omega/\square$	Adhé- rence
10 P.1	35 Cu/15V.A	Gris Noir	>1 még ohm	Bonne	Cuivre	0,016	Bonne
P.2	85 Cu/15V.B	Gris Noir	>1 még ohm	Bonne	Cuivre	0,013	Bonne
15 P.3	35 Cu/15V.C	Gris Noir	>1 még ohm	Bonne	Cuivre	0,013	Bonne
P.4	35 Cu/15V.D	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,02	Très Bonne
P.5	35 Cu/15V.E	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,02	Très Bonne
20 P.6	30 Cu/20V.D	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,04	Très Bonne
P.7	30 Cu/20V.E	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,04	Très Bonne
P.8	90 Cu/10V.D	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,016	Très Bonne
25 P.9	90 Cu/10V.E	Gris Noir	>1 még ohm	Très Bonne	Cuivre	0,016	Très Bonne

TABLEAU III (a)

P.	1 Rapport Cu/V.	2 850°C dans l'air		3 Recuit à 310°C, 93%H <sub>2</sub> /7%N <sub>2</sub>		
		Couleur	Adhé- rence	Cou- leur	$\Omega/\square$	Adhérence
30 P.11	100 Cu/0V.	Gris	Très mé- diocre	Cuivre	0,005	Très mé- diocre
35 P.1	85 Cu/15V.A	Gris Noir	Bonne	Cuivre	0,02	Bonne
P.2	85 Cu/15V.B	Gris Noir	Bonne	Cuivre	0,018	Bonne
P.4	85 Cu/15V.D	Gris Noir	Bonne	Cuivre	0,025	Bonne

TABLEAU III (b)

P.	1 Rapport Cu/V.	2 950°C dans l'air		3 Recuit à 310°C 93% $H_2$ / 7% $H_2$		
		Couleur	Adhé- rence	Cou- leur	$\Omega/\square$	Adhérence
5 P.11	100 Cu/0 V.	Gris	Médiocre	Cuivre	0,006	Médiocre
P.1	85 Cu/15 V.A	Gris Noir	Très Bonne	Cuivre	0,019	Très Bonne
10 P.2	85 Cu/15 V.B	Gris Noir	Très Bonne	Cuivre	0,015	Très Bonne
P.4	85 Cu/15 V.D	Gris	Très Bonne	Cuivre	0,021	Très Bonne

15 La peinture 11 est une peinture de cuivre sans fritte utilisée aux fins de comparaison et, comme on peut le constater à l'examen du tableau III, l'adhérence est médiocre après cuisson à 850°C ou 950°C dans l'air, pendant dix minute

TABLEAU IV

P.	1 Rapport Cu/V.	2 950°C dans l'air		3 Recuit à 370° C 93% $H_2$ / 7% $H_2$		
		Adhérence	Couleur	$\Omega/\square$	Adhérence	Souda- bilité
20 P.12	98 Cu/2 V.D	Bonne	Cuivre	0,011	Bonne	Bonne
P.13	96 Cu/4 V.D	Bonne	Cuivre	0,011	Bonne	Bonne
25 P.14	94 Cu/6 V.D	Bonne	Cuivre	0,012	Bonne	Assez Bonne/ Bonne
30 P.15	92 Cu/8 V.D	Bonne	Cuivre	0,012	Bonne	Assez Bonne/ Bonne

35 La température minimale exigée pour réduire le cuivre oxydé en conducteur de cuivre est de 260°C et la teneur minimale d'hydrogène requise est de 2 %.

La peinture de résistance particulière était faite d'oxyde de bismuth et de ruthénium, dénommé "Birox" par la Société DuPont. Après que la peinture résistive a été appliquée sur

substrat de façon à déborder sur la peinture de cuivre cuite à l'air n° 12 du tableau IV et séchée à 125°C pendant dix minutes, puis cuite à l'air à 850°C pendant dix minutes environ, comme le recommande DuPont en vue d'obtenir une résistance en feuille  
5 de 100 kilohms par carré, l'ensemble, une fois recuit en atmosphère composée de 93%N<sub>2</sub>/7%H<sub>2</sub> à 370°C pendant 20 minutes, fournit une résistance en feuille de 100 kilohms par carré.

Les formules commerciales de résistances à base de ruthénium dans lesquelles les agents réducteurs n'ont aucun  
10 effet sur les propriétés de résistance sont décrites dans un mémoire présenté à la Electronic Components Conference de 1972, par la Division Cermalloy de Bala Electronics Corporation et intitulé "Characteristics of a High Performance 50ppm Resistor System". Dans le mémoire de 1972 de l'Electronic Components  
15 Conference, le système Cermalloy de résistance au ruthénium varie de 0,1 à 0,3 % après exposition à un gaz formateur à 85%N<sub>2</sub>/15%H<sub>2</sub>, pendant 24 heures à 375°C.

Le système de résistance Engelhard au ruthénium, désigné par A3005, A3006, A3107, a été recuit sous 93%N<sub>2</sub>/7%H<sub>2</sub> à  
20 350°C pendant 15 minutes et les variations de résistance sont inférieures à 0,2 % en moyenne ; et à 400°C pendant 15 minutes, les variations de résistance sont de 0,5%, 0,7% et 1,5% respectivement. Ces changements ne sont pas plus grands que ce qui est attendu pour le même traitement à l'air comme décrit par  
25 Cermalloy dans la publication de 1972.

En fonctionnement, le substrat d'alumine 18 est d'abord nettoyé, la peinture fritte-cuivre-agent d'application au pochoir 16 est alors mélangée uniformément, la fritte 12 étant virtuellement exempte de plomb et de bismuth comme décrit ci-dessus, et la pâte est alors appliquée au pochoir sur le  
30 substrat et cuite pour former un réseau conducteur 19.

Puis, le réseau résistif 21 est appliqué au pochoir sur le substrat, en particulier le réseau résistif constitué d'oxyde de ruthénium ou de ruthénates, et le réseau résistif est alors séché et lié au substrat par cuisson à une température d'environ 850°C à 950°C.  
35

La combinaison est ensuite chauffée en atmosphère réductrice, à une température relativement/comprise entre 260°C  
basse

et 450°C, après quoi le cuivre oxydé est réduit et la couleur  
noire caractéristique s'est transformée en une couleur rouge  
brunâtre, ce qui signale un cuivre élémentaire qui, de façon  
caractéristique, possède de bonnes propriétés conductrices. Le  
5 produit résultant est un circuit en film épais 30 doté d'excel-  
lentes propriétés, et le but primaire qui est d'éliminer l'u-  
sage de métaux précieux a été atteint.

Une autre caractéristique importante de la pré-  
sente invention est que le métal argent tend à migrer ou à se  
10 disperser sous l'effet du chauffage ; il n'y a aucun défaut de  
ce genre à craindre dans la présente invention où c'est le cui-  
vre qui est la matière fonctionnelle conductrice.

A la différence de l'état de la technique, le  
cuivre comprend effectivement de la fritte de verre, cette frit-  
15 te étant virtuellement exempte de plomb et de bismuth, et le  
procédé décrit fournit des modes de fabrication qui n'exigent  
qu'une atmosphère réductrice, laquelle fait passer le cuivre  
oxydé à un état conducteur convenable en une seule étape.

Bien que la présente invention ait été illustrée  
20 et décrite en rapport avec des modes de réalisation choisis  
à titre d'exemple, on doit bien comprendre que ceux-ci sont  
essentiellement destinés à illustrer l'invention et n'appor-  
tent donc aucune limitation à celle-ci. On peut en effet rai-  
sonnablement espérer que les spécialistes en la matière puis-  
25 sent apporter de nombreuses modifications et adaptations à  
cette invention sans sortir du cadre général de celle-ci.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour fabriquer des circuits en film épais sur des substrats non conducteurs, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes.:

- 5 - mélanger du cuivre et une fritte et déposer leur mélange sur un substrat de façon à former un conducteur ;  
 - cuire à l'air le conducteur ainsi déposé, à une température comprise entre 850°C et 950°C environ de façon à former une liaison entre le conducteur et le substrat et à oxyder en même  
 10 temps le cuivre contenu dans ledit conducteur ;  
 - imprimer une piste résistive sur le conducteur cuit à l'air ;  
 - cuire la piste résistive et le conducteur à une température comprise entre 850°C et 950°C environ pour assurer l'adhérence  
 15 entre la piste résistive et le substrat ; et  
 - cuire enfin le substrat, le conducteur et la piste résistive en atmosphère réductrice de façon à réduire le cuivre oxydé du conducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de la réduction s'effectue à une température  
 20 comprise entre 260°C et 450°C environ.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière de la résistance est choisie dans le groupe formé par l'oxyde de ruthénium et les ruthénates.

25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière de conducteur déposée est faite de fritte exempte de plomb et de bismuth, dont la teneur en poids est comprise entre 2 et 20 % environ, de poudre de cuivre dont la teneur en poids est comprise entre 80 et 98 % environ, et d'un  
 30 agent d'application au pochoir dont la teneur en poids rapportée à la totalité du mélange déposé est comprise entre 15 et 35 %.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dispose une couche protectrice sur la piste/<sup>résistive</sup>avant la  
 35 cuisson en atmosphère réductrice.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée de la cuisson du conducteur à la température maximale est comprise entre cinq et quinze minutes environ pour assurer l'adhérence.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère réductrice a une teneur en hydrogène comprise entre 2 % et 100 %.

5 8. Circuit en film épais disposé sur un substrat non conducteur, comprenant un conducteur de cuivre disposé sur ledit substrat et une piste résistive disposée sur le conducteur de cuivre et le substrat, caractérisé en ce que le conducteur de cuivre est constitué par le produit de réaction d'un mélange de cuivre et d'une fritte, ce mélange ayant été  
10 cuit à l'air à une température comprise entre 850°C et 950°C environ pour lier ledit mélange au substrat, et en ce que la piste résistive est le produit de réaction d'un matériau résistif cuit à l'air à une température comprise entre 850°C et 1000°C, et après la cuisson dudit mélange, la piste conductrice et le  
15 conducteur de cuivre étant le produit de réaction commun de la cuisson en atmosphère réductrice, à la suite de la cuisson de la piste résistive.

9. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que la piste résistive et le conducteur de cuivre constituent le produit de réaction de la cuisson en atmosphère réductrice à une température comprise entre 260°C et 450°C environ.

10. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que le matériau résistif est essentiellement constitué d'oxyde de ruthénium.

11. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que le matériau résistif est essentiellement constitué d'un ruthénate.

12. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend une couche protectrice posée sur la piste résistive.

13. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que le conducteur est le produit de réaction d'une fritte exempte de plomb et de bismuth, dont la teneur en poids est comprise entre 2 et 20 %, de poudre de cuivre dont la teneur en poids est comprise entre 80 et 98 %, et d'un adhésif d'application au pochoir dont la teneur en poids, rapportée à la totalité du mélange, est comprise entre 15 et 35 % environ.



14. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que le conducteur est le produit de réaction d'une cuisson de cinq à quinze minutes environ à la température maximale.

5                    15. Circuit en film épais selon la revendication 8, caractérisé en ce que la piste résistive et le conducteur de cuivre sont le produit de réaction commun de la cuisson en une atmosphère réductrice contenant de 2 à 100 % d'hydrogène.

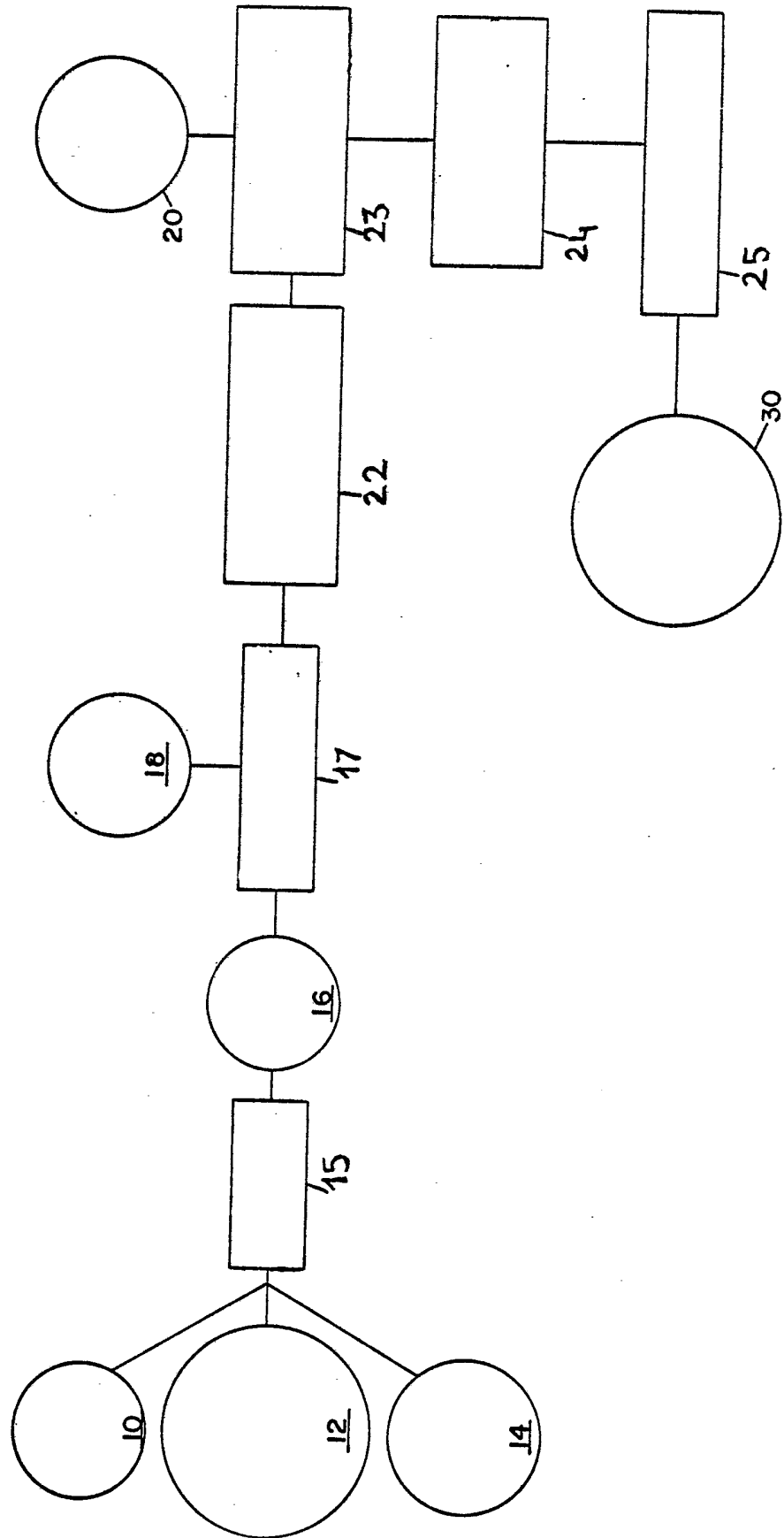


FIG. 1

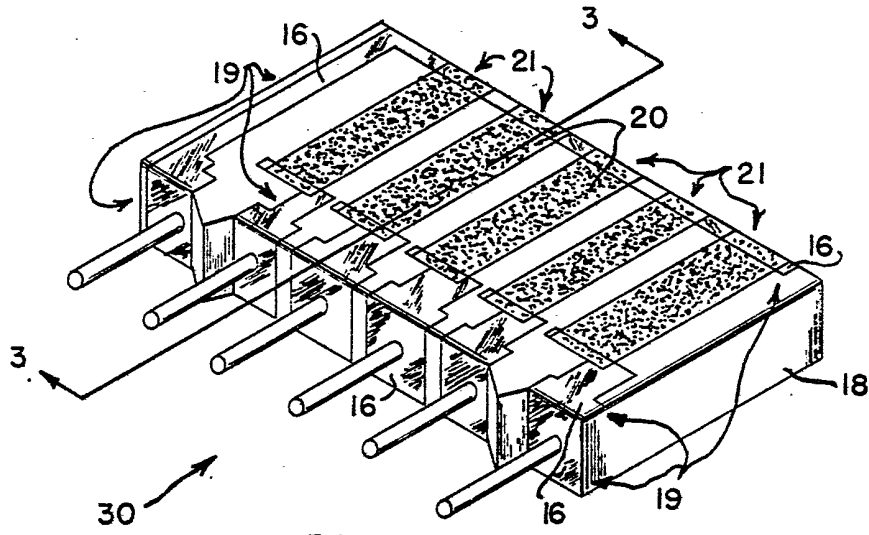


FIG. 2

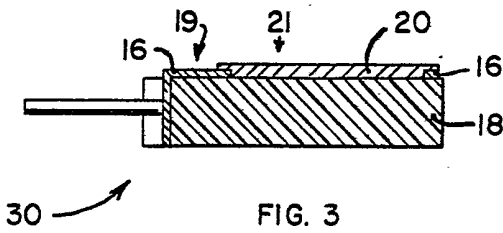


FIG. 3

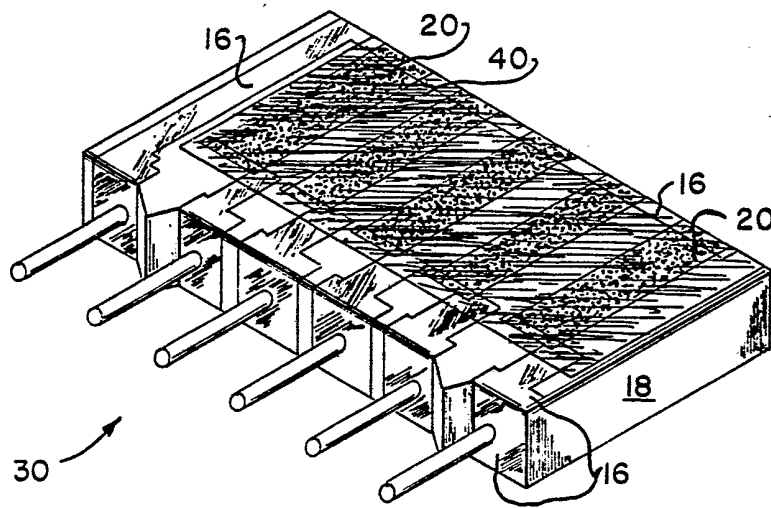


FIG. 4