Classification
Physics Abstracts
81.40R

Encres conductrices thermodurcissables et leurs applications

A. J. Berteaud

Organisation Moléculaire et Macromoléculaire (ER 286), CNRS, 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais, France

(Reçu le 18 mars 1986, accepté le 12 mai 1986)

Résumé. — Les polymères en couches épaisses avec charges au carbone ou métalliques peuvent constituer des composants passifs (résistances variables) ou des connexions conductrices pouvant entrer dans la fabrication des composants électroniques. Nous avons étudié la mise en œuvre de liants thermodurcissables pour étendre les gammes d'utilisation jusqu'à 125 °C. Les encres au carbone mises au point permettent la constitution d'une gamme de résistances allant de 1 MΩ/□ à 10 Ω/□ alors que les encres à l'argent ont des résistances inférieures à 50 mΩ/□. Plus récemment des encres thermodurcissables au cuivre ont été élaborées et fournissent des conductivités exceptionnelles de l'ordre de 20 à 30 mΩ/□ ainsi que la possibilité d'être soudées. Une nouvelle technique de réticulation des encres au cuivre par mise en œuvre des micro-ondes a permis de réticuler les encres en une dizaine de minutes, avec une résistivité finale de l'ordre de 10 mΩ/□ ce qui constitue une valeur jamais atteinte. La stabilité thermique et le facteur de vieillissement sont très élevés. Les applications de ces encres sont en cours dans l'industrie des composants électroniques ou envisagés pour la constitution des absorbants.

Abstract. — Thick film polymer pastes with carbon or metallic charges can be used as passive components or electrical connecting elements in hybrid circuit technology. Thermosetting polymer pastes have been prepared to allow utilization temperatures until 125 °C. Carbon pastes have resistivity between 1 MΩ/□ to 10 Ω/□ whereas silver pastes have resistivity lower than 50 mΩ/□. Copper pastes have been recently made to attain a resistivity lower than 20 mΩ/□ with a good solderability. A new curing process using microwave technology allows very short curing time to be attained (some minutes) as for a low resistivity near 10 mΩ/□. Thermal stability and ageing factor are also in favour of microwave technology. Other applications of conducting polymer pastes are mentioned for absorbing materials.

1. Introduction

La mise en œuvre des composants passifs et des éléments de connexion en couches minces ou épaisses dans l'industrie électronique peut se faire suivant des technologies très différentes suivant qu'il s'agit de la branche « grand public » ou de la branche « professionnelle ».

On peut considérer schématiquement que les circuits en couches minces mis en œuvre dans la branche « grand public » font appel à des polymères thermoplastiques comportant des charges métalliques (l'argent le plus souvent) et déposés sur des supports souples très économiques. Les dérives thermiques de ces encres polymères sont évidentes et l'utilisation est strictement limitée à des températures de 70-80 °C pour rester en dessous de la fusion des liants thermoplastiques.

Pour les applications « professionnelles », les circuits en couches minces mettent généralement en œuvre des verres chargés (du type Cermet, par exemple) qui sont fondus vers 600 à 800 °C pour constituer des émaux. Le substrat est alors en

alumine et les progrès technologiques ont permis une production économique de ces substrats qui ont aussi une bonne capacité de refroidissement du circuit.

Malheureusement la surface de ces substrats en alumine est limitée (couramment 5 × 5 cm) et ils ne permettent plus, dans certains cas, de réaliser la surface de circuit nécessaire (égale ou supérieure à 10 × 10 cm).

Il a fallu concevoir une classe intermédiaire d'encres polymères qui, associées à des substrats peu coûteux mais rigides, permettent la réalisation de composants passifs et d'éléments de connexion dont les propriétés de thermostabilité soient suffisantes dans la gamme classique de -25 à 125 °C. Elles doivent permettre aussi la réalisation de circuits en grande surface (supérieure à 10 × 10 cm). Avec de telles encres thermostables élaborées vers 150 à 180 °C, on peut utiliser notamment des substrats en verre-époxy et espérer répondre correctement aux cahiers des charges de nombreux circuits « professionnels » notamment en téléphonie et télématique.

2. Objectifs à atteindre

L'objectif visé est la formulation d'encre polymères réticulables à 160 °C maximum qui doivent présenter les caractéristiques suivantes :

— pour les conducteurs, la résistivité doit être inférieure à 50 mΩ/□ d'une couche de 25 μ d'épaisseur qui soit soudable ;

— pour les résistances, la résistivité doit varier entre des valeurs de 1 MΩ/□ et de 10 Ω/□ en 25 μ d'épaisseur avec une stabilité thermique meilleure que 200 ppm par degré entre - 25 °C et 125 °C.

Les autres caractéristiques à atteindre sont classiques (une dérive 5 % après des cycles thermiques rapides entre - 25 et 100 °C, une bonne adhérence, une viscosité permettant la sérigraphie, un ajustage possible au laser, une conservation des produits de plusieurs mois, etc.).

De plus, la réticulation doit pouvoir se faire dans des temps courts (quelques dizaines de minutes) et aboutir à une technologie de réticulation en continu sur une chaîne de fabrication automatique.

3. Caractéristiques de composition des encres

Comme nous l'avons dit, les encres considérées sont des encres de sérigraphie pour circuits imprimés en technique « couche épaisse » et comportant des liants thermodurcissables, réticulables à température relativement basse (moins de 160 °C).

La plupart des produits correspondant à cette définition et commercialisés jusqu'à un passé récent présentaient des propriétés physiques (notamment dérive thermique, vieillissement, soudabilité) nettement insuffisantes au regard des critères recherchés. Les liants mis en œuvre sont le plus souvent des résines alkydes, polyesters, uréthanes, acryliques, de type mélamine formol, formophénolique voire résines naturelles, le plus souvent utilisées en mélange.

Il en est de même pour les solvants lourds (esters ramifiés, carbinols, cellosolves, butyrolactone, terpéneols) dont certains peuvent être réactifs avec les liants.

Compte-tenu des critères imposés par la mise en œuvre de ces encres, notamment pour les composants des circuits téléphoniques, et des qualités insuffisantes des produits commercialisés, une recherche coordonnée a été menée par le GECI ⁽¹⁾ pour élaborer des encres résistives et conductrices thermo-réticulables.

Le choix des liants par le GECI s'est orienté vers les résines alkydes-mélatamines ou polyesters-mélatamines ainsi que vers les acryliques thermodurcissables.

⁽¹⁾ Le groupement d'étude circuit imprimé (GECI) a été créé en 1981 par 3 sociétés industrielles : Comptoir Lyon Alemand Louyot (CLAL), Générale des Encres et Crouzet associés à l'ER 286 du CNRS pour promouvoir des encres thermoréticulables de haute qualité et une technologie en micro-ondes. Il a bénéficié du support financier de la DAI-DGT du ministère des PTT. Les travaux se sont achevés en juillet 1985. Une partie des résultats est exposée dans ce texte.

Dans le cas des encres à l'argent qui doivent présenter des bonnes qualités de soudabilité, des associations d'un liant thermoplastique (notamment le polyméthacrylate de méthyle) avec des liants thermodurcissables ont été réalisés. La soudabilité est le plus souvent obtenue au prix d'un abaissement de la dureté à température élevée et de la tenue aux solvants. Dans le cas du cuivre, de très bons résultats ont été obtenus simultanément pour la conductivité et la soudabilité, sans emploi partiel de liants thermoplastiques.

Le choix des charges incorporées aux polymères et de leur structure constitue également un paramètre décisif pour l'obtention des critères physiques imposés. Les pigments des encres conductrices sont constitués par des poudres ou des paillettes d'argent, de cuivre ou de nickel. Ils peuvent être aussi constitués par argenture des poudres de cuivre, de nickel ou de verre ainsi que par pailletage de mélanges cuivre-argent. Les pigments des encres résistives sont constitués à partir soit de graphites soit de carbones. Suivant la provenance et le traitement de ces pigments, les conductivités et les stabilités thermiques des encres élaborées peuvent varier dans de larges limites pour une même densité de charges dans le liant.

Dans le cadre de ses travaux, le GECI a mis au point une série d'encres isolantes, résistives et conductrices dont les caractéristiques répondent bien aux critères imposés.

Dans le cas des encres au cuivre, des performances exceptionnellement bonnes ont été obtenues. Les résistivités sont très faibles (nettement inférieures à 50 mΩ/□), la dérive thermique également et la soudabilité est très satisfaisante. Une technologie faisant appel aux micro-ondes a permis de réticuler ces encres en 5 à 10 min, sans oxydation du cuivre et peut s'intégrer dans une technologie en continu.

Des encres résistives dans une gamme de 1 MΩ/□ à 10 Ω/□ sont maintenant commercialisées par le Comptoir Lyon-Alemand-Louyot (CLAL).

Nous décrivons plus en détail la technologie originale de réticulation par micro-ondes.

4. Réticulation en micro-ondes

L'étude des mécanismes d'interaction et de réticulation des polymères soumis aux micro-ondes de 2,45 GHz (polyuréthanes et résines époxydes, notamment) a montré [1-3] l'intérêt de cette technologie nouvelle qui, appliquant l'énergie électrique dans la masse du matériau par l'excitation de relaxations diélectriques, permet un haut rendement énergétique, un temps de formation rapide et généralement une qualité améliorée des produits élaborés. Ces matériaux élaborés sous micro-ondes sont destinés à la réalisation de structures pour l'aéronautique et l'industrie automobile.

Par contre aucune étude de la réticulation sous micro-ondes de polymères chargés à propriétés électriques contrôlées telles que les encres résistives ou conductrices n'avaient été faites puisqu'il est connu que la conductivité associée à la présence de charges carbonées ou métalliques empêche l'application

directe d'un champ électrique micro-ondes dans le plan du film sans destruction instantanée du film.

Une possibilité d'emploi des micro-ondes pour réticuler les liants existe cependant si l'épaisseur de la couche d'encre est de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration du champ électrique (quelques dizaines de microns pour les semi-conducteurs à 2,45 GHz). Après avoir étudié et vérifié cette possibilité, une technique d'emploi des micro-ondes a été mise au point qui consiste à contrôler l'intensité du champ électrique agissant sur la couche d'encre à réticuler déposée sur son substrat par adjonction d'un matériau en film mince, d'épaisseur et de conductivité données, sur l'autre face du substrat [4, 5].

Des temps de réticulation du liant de l'ordre de 5 à 15 min, suivant la résistivité de l'encre à réticuler, ont été obtenus avec une excellente qualité finale du produit.

Pour rendre cette technologie applicable à des circuits de 5×5 cm ou de 10×10 cm, il fallait résoudre également le problème d'homogénéité d'un champ électrique dans un plan (la longueur d'onde dans l'air est de l'ordre de 12 cm). Ce problème avait été résolu précédemment [6] dans le cadre d'un travail sur la fixation des encres d'imprimerie [7].

L'association de ces deux résultats a permis d'aboutir à une technologie opérationnelle tant pour les encres résistives que pour les encres conductrices.

Dans le cas des encres au cuivre, la rapidité de réticulation du liant évite l'oxydation du cuivre et permet d'atteindre des résistivités et des dérives thermiques exceptionnellement faibles.

Plus récemment, l'extension de cette technologie en continu au report à plat des composants actifs a été faite. La colle conductrice peut être réticulée en 2 min sans destruction du composant actif et l'encapsulation est également faite en 2 à 3 min.

Rappelons quelques caractéristiques observées pour les encres réticulées sous micro-ondes [5].

Pour les encres résistives, une réticulation sous micro-ondes est d'abord réalisée pendant 15 min. Un traitement supplémentaire de 1 h au four classique (150°C) est ensuite réalisé. L'abaissement de la résistivité entraîné par ce second traitement ne dépasse pas 4 à 5 % de la valeur nominale ce qui montre que le premier traitement de 15 min aux micro-ondes est suffisant et équivalent à un traitement de 2 h au four à 150°C .

Pour les encres à l'argent, un traitement classique au four de 5 h à 150°C fournit des valeurs de résistivité voisines de $20 \text{ m}\Omega/\square$. Par comparaison, les valeurs obtenues après un traitement sous micro-ondes de 4 min sont voisines de $45 \text{ m}\Omega/\square$, de 8 min sont voisines de $25 \text{ m}\Omega/\square$ et de 12 min sont voisines de $17 \text{ m}\Omega/\square$. En faisant subir aux circuits réticulés pendant 8 min aux micro-ondes un traitement de 100 cycles de variation thermique entre -25°C et 100°C , aucune variation notable de la résistivité n'a été observée.

Pour les encres au cuivre, un traitement au four de 40 min à 180°C fournit des valeurs des résistivités de

l'ordre de 20 à $30 \text{ m}\Omega/\square$ alors qu'un traitement sous micro-ondes de 12 min permet d'atteindre des résistivités voisines ou inférieures à $10 \text{ m}\Omega/\square$.

5. Applications.

L'existence d'encres polymères thermodurcissables de bonne qualité permet d'envisager maintenant une technologie de constituants passifs (résistances, connexion) en couches épaisses (circuits hybrides) répondant aux critères de stabilité thermique du domaine électronique professionnel, notamment en télécommunications. Une température de réticulation relativement basse (inférieure à 160°C) permet l'emploi de substrats bon marché et de grande surface.

Une autre application connue des matériaux organiques conducteurs est leur utilisation pour constituer des absorbants des rayonnements micro-ondes (en pratique dans la plage de fréquences s'étendant de 1 GHz ou moins jusqu'aux fréquences millimétriques vers 30 à 50 GHz). La réalisation de telles structures absorbantes peut se faire dès maintenant à partir des encres chargées que nous avons décrites et des études dans ce sens sont en cours au CNRS. Le matériau élémentaire peut être constitué par des substrats de 20×20 cm revêtus d'encres dont la conductivité se trouve dans la plage de conductivité correspondant à celle des semi-conducteurs. L'obtention d'un bon coefficient d'absorption nécessite la réalisation de couches d'encre dont l'épaisseur et la conductivité doivent être ajustées sur des valeurs assez précises, ce qui impose une dispersion relativement faible des conductivités et, par conséquent, une maîtrise plus poussée de la technologie des encres que pour la réalisation des composants hybrides.

La nécessité d'obtenir une conductivité précise de ces encres nous a conduits à mettre au point une technique de mesure directe et non destructive de la conductivité en micro-ondes sur les échantillons d'encre en film. La permittivité ϵ' et la conductivité σ sont déduits d'une mesure de perturbation d'une cavité résonnante. La cavité est excitée par un générateur synthétisé dont le pilotage et le traitement des données sont réalisés par micro-ordinateur.

Cette mesure automatique et rapide fournit successivement la courbe de réflexion de la cavité vide, de la cavité avec substrat sans encre et de la cavité avec substrat et encre. La figure 1 illustre les résultats obtenus pour 2 types d'encres semi-conductrices dont la conductivité varie dans un rapport de 1 à 5. A partir de ces courbes, le programme de calcul fournit directement ϵ' et σ ce qui fournit un contrôle immédiat des couches d'encre réalisées et permet une comparaison avec des mesures de coefficient d'absorption et de réflexion faites par ailleurs. Ces mesures sont actuellement réalisées entre 2 et 10 GHz.

D'autres applications de ces encres résistives ou conductrices thermoréticulables sont envisageables et étudiées au CNRS. Leur description est encore prématurée.

Fig. 1. — Coefficient de réflexion d'une cavité en bande X chargée successivement par 2 types d'encres 1 et 2 au carbone de même volume mais de résistivité dans le rapport de 1 à 5.

[Reflection coefficient of a loaded X band cavity comprising 2 types of carbon polymer pastes 1 and 2 with the same volume but with resistivity in the ratio of 1 to 5.]

Remerciements.

Les données exposées sur les encres ont été en partie fournies par Messieurs Guerlet et Deguelt (CLAL), Nedellec (Générale des Encres) et Morille (Crouzet). Les travaux sur la technologie en micro-ondes ont été menés avec Messieurs Clément du CNRS et Germain. Messieurs Ramy (CNET-LANNION) et Journeau (DAII) ont suivi les travaux pour la DGT.

Bibliographie

- [1] Les microondes appliquées aux macromolécules filmogènes. BERTEAUD, A. J., JULLIEN, H., VALOT, H., *Rev. Gen. d'électricité* **11** (1981) 826.
- [2] Behaviour of film forming polymers in a microwave electric film. JULLIEN, H., VALOT, H., *Polymer* **24** (1983) 810.
- [3] Polyurethane curing by a pulsed microwave field. JULLIEN, H., VALOT, H., *Polymer* **26** (1985) 506.
- [4] Procédé de traitement par micro-ondes de revêtements sur supports diélectriques, en particulier de revêtements électriquement conducteurs. BERTEAUD, A. J., CLÉMENT, R., GERMAIN, A., FR 83-14989 - USA 651 . 834.
- [5] Microwave curing technology for polymer thick films pastes. BERTEAUD, A. J., CLÉMENT, R., RAMY, J. P., Proc. of 5th Eur. Hybrid Microelectronics, Stresa (1985) 521-527.
- [6] Procédé et dispositif de traitement par micro-ondes de produits en feuille. BERTEAUD, A. J., CLÉMENT, R., MERLET, C., LECLERCQ, C., FR 82-04398.
- [7] Le séchage des encres liquides par micro-ondes. GERMAIN, A., CLÉMENT, R., BERTEAUD, A. J., *Double-liaison* **353** (1985) 65.