

Le verre en électronique

par **Jean-Pierre DAVEZAC**

Licencié ès Sciences

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

Chef du Laboratoire Contrôle et Technologie

à la Société des Verreries Industrielles Réunies du Loing [SOVIREL]

1. Introduction	E 290 - 1
2. Caractéristiques des verres	— 2
2,1 Dilatation	— 2
2,2 Viscosité	— 3
2,3 Résistance mécanique	— 4
2,4 Résistance thermique	— 4
2,5 Inertie chimique	— 4
2,6 Caractéristiques optiques	— 5
2,7 Caractéristiques électriques et diélectriques	— 5
2,8 Perméabilité du verre aux gaz	— 7
2,9 Action des rayonnements sur le verre	— 8
3. Familles de verres	— 10
3,1 Verre de silice	— 10
3,2 Verres à 96% de silice	— 10
3,3 Borosilicates	— 11
3,4 Aluminosilicates	— 11
3,5 Verres sodocalciques	— 11
3,6 Verres au plomb	— 11
3,7 Verres photosensibles	— 12
3,8 Verres photochromes	— 12
3,9 Verres céramiques	— 12
4. Soudabilité	E 291 - 1
4,1 Définition	— 1
4,2 Contrôle	— 1
4,3 Scelllements verre-métal	— 1
4,4 Technologie de soudure	— 2
4,5 Verres de soudures	— 6
5. Applications des verres en électronique	— 9
5,1 Enveloppes	— 9
5,2 Encapsulation	— 9
5,3 Passivation	— 10
5,4 Glassivation de l'alumine	— 10
5,5 Substrats	— 10
5,6 Condensateurs	— 11
5,7 Transformation d'ondes électromagnétiques	— 11
5,8 Verres à conduction électronique	— 12
5,9 Matériaux composites: mica-verre	— 12
Documentation	Doc. E 292

1. Introduction

L'électronique est-elle née dans une bouteille de verre ? Répondre par l'affirmative, comme le font certains, c'est reconnaître les multiples avantages présentés par le verre et rendre hommage à l'habileté du verrier qui permet la réalisation d'articles aux formes les plus compliquées.

Les qualités du verre les plus appréciées en électronique découlent de sa facilité de formage et d'usinage, de son coût peu élevé et de plusieurs caractéristiques telles sa transparence dans certains domaines de longueurs d'onde, ses résistances mécanique et thermique, son inertie chimique, ses propriétés électriques ou diélectriques et son

aptitude à la réalisation de scelllements étanches avec différents métaux ou alliages.

Dans la construction des tubes à vide, le verre est un matériau de choix pour la réalisation de l'enveloppe, garantissant l'étanchéité et assurant un isolement électrique et thermique convenable.

Dans l'encapsulation des semiconducteurs, le verre assure une bonne protection mécanique, évite toute contamination et détérioration par les impuretés, garantit la stabilité électrique et prolonge la durée de vie du système.

Le verre en électronique

On a encore recours au verre pour la réalisation de substrats, d'entretoises et de composants tels que les résistances et les condensateurs.

Le développement de l'électronique a exigé l'étude et la mise en fabrication de nouvelles compositions de verres susceptibles d'assurer la diversité des tubes à vide et leur augmentation de puissance. La miniaturisation a aussi contribué à la mise au point de verres à caractéristiques très spécifiques et présentant une homogénéité comparable à celle des verres entrant dans la fabrication des instruments d'optique.

La forte diminution de volume des composants électroniques et la rigueur de leurs tolérances dimensionnelles n'ont pu être satisfaites que par de nouvelles technologies de formage, de soudure et d'application telles que le procédé multiforme et la réalisation de couches minces ou épaisses.

Si le verre a longtemps été considéré comme un matériau passif, il peut maintenant jouer un rôle actif et les verres semiconducteurs en sont le meilleur exemple.

2. Caractéristiques des verres

Les principales caractéristiques de verres utilisés en électronique sont indiquées dans les tableaux I et II.

2,1 Dilatation.

Dans les verres d'électronique, le coefficient de dilatation conditionne, essentiellement, la résistance thermique et l'aptitude au scellement sur divers matériaux qui peuvent être des verres de natures différentes, des métaux et des alliages, ou des céramiques. Il faut toujours considérer la variation du coefficient de dilatation entre la température ambiante et la température d'accrochage T_A et pas seulement la variation entre 0 °C et 300 °C.

Température d'accrochage T_A : c'est la température à laquelle le verre devient suffisamment rigide pour empêcher le relâchement des contraintes. En dessous de cette température, les contraintes mesurées sont proportionnelles à la différence de contraction des deux matériaux scellés. La température d'accrochage varie avec la nature du verre (module d'élasticité, viscosité, etc.), la géométrie et la dimension du scellement et avec les traitements thermiques subis par celui-ci.

Le coefficient de dilatation est lié à la composition chimique et au passé thermique du verre, ainsi qu'à la température (fig. 1). Notons que certains verres céramiques peuvent présenter un coefficient de dilatation nul ou négatif. Le tableau II indique la valeur du coefficient de dilatation dans l'intervalle de températures 0 °C à 300 °C (norme NF B 30-103).

Tableau I. — Composition chimique type des verres d'électronique en %.

Nature	Code	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Li ₂ O	F
Verre de silice		> 99,5										
Verre à 96% SiO ₂ (vycor)	708.03	96,3	2,9	0,4				< 0,2	< 0,2			
Sodocalcique pour ampoules		73,6		1,0	5,2	3,6		16,0	0,6			
Verre au plomb teneur moyenne (≤ 30%)	190.01	56,6		1,4			30,0	4,0	8,0			
Verre au plomb haute teneur (≈ 60%)	191.03	35,0					58,0		7,0			
Borosilicate faible dilatation	732.01	80,0	13,0	2,2				3,6	1,2			
Borosilicate tungstène	740.01	76,0	16,5	2,0				4,0	1,5			
Borosilicate faibles pertes	744.02	69,0	21,0					3,0	5,0	2,0		
Borosilicate Kovar	747.01	68,0	19,0	3,0				0,5	8,5		1,0	
Borosilicate tubes rayons X	750.01	65,0	24,0	3,0				8,0				
Aluminosilicate	140.01	57,0	4,0	20,5	5,5	12,0		1,0				
Sodobarytique	990.11	67,5		5,0			12,0	7,0	7,0		0,5	1,0

2,2 Viscosité.

La viscosité est la caractéristique la plus importante dans le cas des verres, car elle conditionne les opérations d'élaboration et d'utilisation. La viscosité intervient, en effet, au moment de la fusion des matières vitrifiables, de l'affinage, du formage, du travail au chalumeau ou de la soudure, des traitements thermiques de recuit.

La viscosité des verres, désignée par η , est mesurée, dans la pratique, en *poises* (1 Po = 10^{-1} PI, unité du système SI). On a défini des températures repères (normes NF B 30-010, 30-102, 30-105 et DIN 52-324), permettant à l'utilisateur de mieux connaître le comportement des verres qu'il a choisis; ce sont les températures :

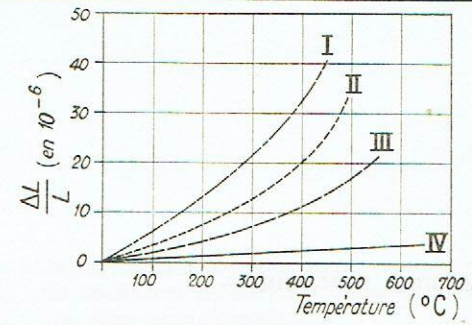
- de contraintes: T_C correspondant à $\eta = 10^{14,5}$ Po;
- de recuit: T_R correspondant à $\eta = 10^{13,0}$ Po;
- de ramollissement: T_L correspondant à $\eta = 10^{7,6}$ Po;
- de travail: T_W correspondant à $\eta = 10^{4,0}$ Po.

Il est également intéressant pour l'utilisateur de connaître l'intervalle de viscosité à l'intérieur duquel un verre se prête convenablement à certaines opérations. Ces valeurs sont les suivantes :

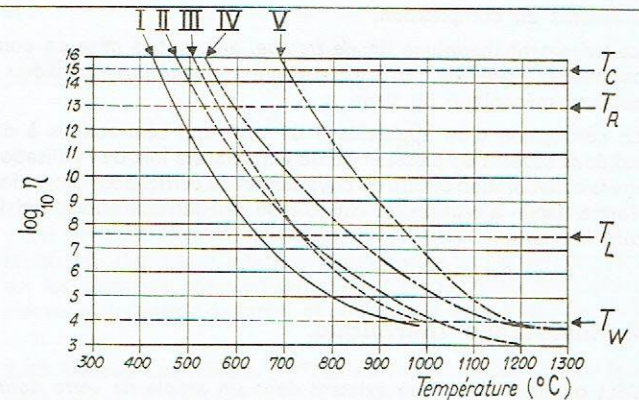
- $10^{12,0}$ Po < η < $10^{15,0}$ Po pour le recuit;
- $10^{10,0}$ Po < η < $10^{14,0}$ Po pour la démixtion;
- $10^{6,0}$ Po < η < $10^{9,0}$ Po pour le travail à la flamme;
- $10^{8,0}$ Po < η < $10^{8,0}$ Po pour le frittage;
- $10^{4,0}$ Po < η < $10^{6,0}$ Po pour la soudure.

Si la variation de la viscosité dans l'intervalle de travail au chalumeau ($10^{6,0}$ Po < η < $10^{9,0}$ Po) est rapide en fonction de la température, le verre est dit *court* et on ne dispose que de peu de temps pour le travailler convenablement. Si, au contraire, la variation est lente, le verre est dit *long*.

La viscosité est liée à la composition chimique du verre, ainsi qu'à la température (fig. 2).



I 190.01 verre au plomb, teneur moyenne
 II 747.01 borosilicate soudable au Kovar
 III 732.01 borosilicate à faible dilatation
 IV silice fondue
Fig. 1. — Variation de la dilatation de certains verres en fonction de la température.



T_C température de contrainte
 T_L température de ramollissement
 T_R température de recuit
 T_W température de travail
 I verre au plomb (coefficient de dilatation $\alpha = 8,9 \times 10^{-6}$)
 II borosilicate électronique ($\alpha = 5 \times 10^{-6}$)
 III verre sodocalcique ($\alpha = 9,2 \times 10^{-6}$)
 IV verre type pyrex ($\alpha = 3,2 \times 10^{-6}$)
 V verre aluminosilicate ($\alpha = 4,1 \times 10^{-6}$)
Fig. 2. — Variation de la viscosité (exprimée en poises) de différentes familles de verres en fonction de la température.

Tableau II. — Caractéristiques des verres d'électronique.

Code (1)	Coefficient de dilatation α_0^{300} en 10^{-6}	Températures repères et valeurs correspondantes de la viscosité η (poises) ($1 \text{ Po} = 10^{-1} \text{ PI}$)				Masse volumique ρ g/cm ³	Propriétés électriques				
		$\eta = 10^{14,5} \text{ Po}$ T_C °C	$\eta = 10^{13,0} \text{ Po}$ T_R °C	$\eta = 10^{7,6} \text{ Po}$ T_L °C	$\eta = 10^{4,0} \text{ Po}$ T_W °C		Résistivité		A 1 MHz et 25 °C		
							$T_K 100$ °C	$\log_{10} \rho$	Constante diélectrique ϵ'	Pertes tg δ en 10^{-4}	
Silice fondue	0,55	1 070	1 140	1 670	2,20	12,0	9,7	3,78	1,0	
708.03	0,8	820	910	1 500	2,18	358	9,7	8,1	3,8	5,0	
Sodocalcique pour ampoules	9,2	470	510	696	2,47	6,4	5,1	7,2	90,0	
190.01	8,95	395	435	630	986	350	10,1	8,0	6,7	13,0	
191.03	9,1	380	432	580	805	464	11,5	9,5	9,1	13,0	
732.01	3,2	515	555	820	1 220	280	8,5	7,0	4,55	30,0	
740.01	3,8	515	550	770	1 130	2,26	310	9,0	7,4	4,8	30,0
744.02	4,5	460	505	710	1 040	2,27	385	10,5	8,5	4,8	15,0
747.01	5,0	475	515	715	1 040	2,27	375	10,4	8,4	5,35	28,0
750.01	4,85	475	510	710	970	2,27	255	8,1	6,5	5,1	39,0
140.01	4,2	670	715	915	1 190	2,53	461	11,4	9,5	7,2	38,0
990.11	9,0	410	450	650	1 000	2,59	295	8,9	7,0	6,3	21,0

(1) On trouvera dans le tableau I la dénomination des verres codés ici.

2,3 Résistance mécanique.

La résistance mécanique des verres dépend peu de leur composition chimique, mais essentiellement des qualités de leur surface. Les accidents superficiels, fissures ou griffures, sont la cause principale de la faiblesse du verre aux efforts de rupture.

La résistance à la compression est 10 à 20 fois supérieure à la résistance à la traction et cet avantage est mis à profit dans les scellements en compression.

Le traitement thermique dit *de trempe*, assurant la mise en compression de la peau du verre, est souvent appliqué pour améliorer la résistance mécanique du verre.

La conception d'un appareillage de verre qui sera soumis à des conditions sévères de pression ou de température lors de l'utilisation, exige la collaboration étroite du physicien et du verrier pour déterminer la forme, facile à réaliser, et capable de résister aux efforts qui lui seront imposés.

2,4 Résistance thermique.

Tout gradient thermique existant dans un article de verre donne naissance à des contraintes. La fracture se produit dès que la contrainte atteint la valeur critique en un point quelconque de la surface.

La résistance thermique est fonction :

— des *caractéristiques du verre* : coefficient de dilatation, conductibilité thermique, propriétés élastiques, etc. ; étant donné que la diffusivité thermique λ/cd et le module d'élasticité E varient peu d'un verre à l'autre, c'est le coefficient de dilatation qui joue le rôle principal ; les termes intervenant dans la formule précédente sont :

λ conductibilité thermique,
 c chaleur massique,
 d masse volumique ;

— des *caractéristiques de l'article* : forme, dimensions, épaisseur et régularité d'épaisseur, qualité de surface ;

— des *conditions d'utilisation*.

Le gradient thermique Δt , entraînant la fracture du verre, est donné avec une bonne approximation par la formule :

$$\Delta t = \frac{S \times 2 (1 - \mu)}{\alpha E}$$

avec S résistance à la traction,
 μ coefficient de Poisson,
 α coefficient de dilatation,
 E module d'élasticité.

2,5 Inertie chimique.

L'inertie chimique des verres utilisés en électronique doit être considérée sous deux aspects : l'altérabilité superficielle et l'instabilité de certains constituants (normes NF B 35-601, 35-602, 35-603 ; DIN 12 111, 12 116, 52 322).

2,51 Altérabilité superficielle du verre. — Elle résulte de l'action de différents agents de corrosion au stade de l'élaboration et au stade de l'utilisation du dispositif électronique. Certains verres sont sensibles aux agents atmosphériques et l'attaque se traduit par la formation d'un voile irisé et par une modification de la conductibilité superficielle ; d'autres peuvent être altérés par les solutions acides ou basiques intervenant dans différentes opérations de nettoyage, de décapage ou autres.

L'altération superficielle dépend de la nature du verre, de son état de surface, de son passé thermique et également de la nature, de la concentration, de la température et de la durée d'action des agents corrosifs. La connaissance de ces différents facteurs permet d'éviter ou de réduire l'altération. Plusieurs tests de laboratoire renseignent sur la résistance chimique des verres et ont fait l'objet de la rédaction de normes et de recommandations citées en Doc. E 292.

2,52 Action des vapeurs métalliques. — Les vapeurs de métaux alcalins sont très corrosives ; les vapeurs de sodium provoquent le noircissement de la surface du verre et, à la longue, l'apparition de fissures [I. b. 1]. Les vapeurs de potassium et de césium corrodent le verre à des températures voisines de 300 °C. Il est possible d'améliorer la tenue des verres par une modification convenable de leur composition chimique.

2,53 Instabilité de certains constituants. — Sous l'effet d'une température élevée, certains constituants du verre, tels l'anhydride borique, l'oxyde de sodium et le fluor, se volatilisent, vont se condenser sur les parties les plus froides et peuvent entraîner la détérioration de celles-ci.

Un choix judicieux des compositions de verre permet d'éviter ces détériorations.

2,54 Nettoyage du verre. — Les verres utilisés comme enceintes à vide ou comme substrats doivent être parfaitement propres. Selon la nature des verres et des impuretés qui souillent leur surface, la forme et les conditions d'utilisation, différents procédés de nettoyage peuvent être appliqués avec succès [I. b. 2 à 6].

a) *Nettoyage chimique* : les souillures organiques sont généralement détruites par des solvants tels que : l'acétone, le trichloréthylène. Les graisses et silicones nécessitent l'action de solutions à moins de 5 % d'acide fluorhydrique.

b) *Traitement à la flamme* : il suffit souvent pour détruire certaines souillures et les traces de doigts. Il convient de rappeler que ces dernières sont particulièrement néfastes dans le cas des verres de silice et à 96 % de silice, car le sodium qu'elles apportent catalyse la dévitrification superficielle de ces verres.

c) *Nettoyage par décharge lumineuse dans des installations sous vide*.

Les différents articles de verre sont généralement lavés avant leur utilisation pour la fabrication de tubes électroniques, et un soin tout particulier doit être apporté à l'opération de rinçage, afin d'éliminer tous les produits résultant de l'attaque par les solutions de lavage. Les dépôts laissés par les solutions alcalines de lavage, hydroxydes et carbonates alcalins, seront totalement éliminés par action d'une solution chlorhydrique, suivie d'un rinçage à l'eau désionisée.

2,6 Caractéristiques optiques.

La réalisation d'enveloppes et surtout de fenêtres ou d'écrans exige un verre ne présentant aucune hétérogénéité vitreuse, cristalline ou gazeuse et à transmission déterminée dans un domaine de longueurs d'onde choisi. On trouvera dans le volume Généralités en A 2 110 *Le verre* des définitions relatives à la transmission.

2,61 Transmission dans l'ultraviolet. — Elle est conditionnée par l'interaction de la lumière avec les ions oxygène du verre, interaction qui est elle-même d'autant plus forte que les ions oxygène sont moins liés au réseau.

L'introduction dans le verre de modificateurs de réseau, alcalins et alcalino-terreux, impose de nombreuses coupures du réseau, accroît le nombre d'ions oxygène liés par une seule liaison, et diminue fortement la transmission dans l'ultraviolet. À l'inverse, les verres dans lesquels le nombre d'ions *oxygène pontants* est très élevé (oxygène lié à 2 ions silicium voisins) et qui ne contiennent pas d'impuretés telles l'ion Fe^{3+} transmettent bien l'ultraviolet : c'est le cas du verre de silice.

2,62 Transmission dans le visible. — Elle est fonction de la composition du verre. L'introduction de certains oxydes présentant des bandes d'absorption à des longueurs d'onde bien définies, permet d'obtenir toute une gamme de verres colorés. Cette coloration est souvent recherchée dans les verres d'électronique. Pour améliorer la luminosité et le contraste de certains écrans de tubes radar ou télévision, on cherche à obtenir un verre gris neutre, dont le facteur de transmission est pratiquement constant dans le visible entre $\lambda = 400$ nm et $\lambda = 700$ nm.

2,63 Transmission dans l'infrarouge. — Pour les longueurs d'onde supérieures à 5 000 nm, les verres sont totalement absorbants, à l'exception de certains verres tels que les chalcogénures (§ 5,81).

En dessous de 5 000 nm, la transmission dépend, essentiellement, de la présence d'eau dans le verre, présence qui se manifeste par des bandes d'absorption aux environs de 2 700 nm et 3 500 nm.

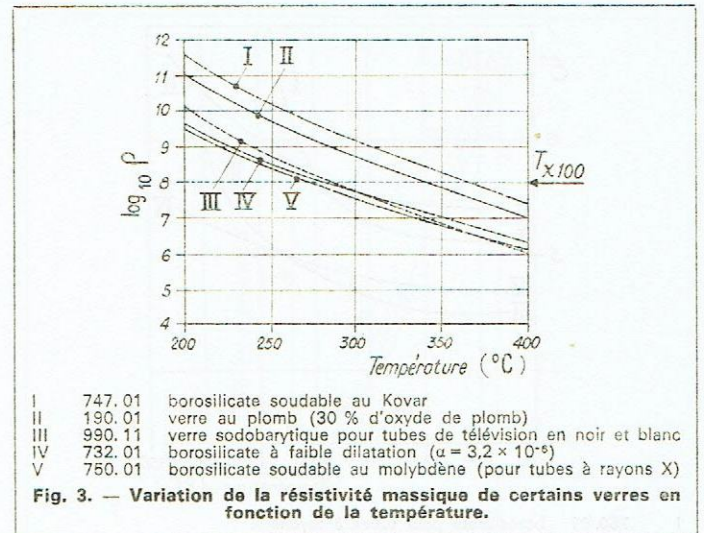
On consultera à ce sujet les normes DIN 52 326 et 52 328 citées en documentation.

2,7 Caractéristiques électriques et diélectriques.

2,71 Conductibilité ionique. — Les verres sont le siège d'une conduction ionique d'autant plus intense que leur teneur en oxydes alcalins est plus élevée.

Les verres utilisés pour la réalisation de scellements étanches se classent parmi les meilleurs isolants, avec une résistivité massique ρ comprise entre 10^{13} et 10^{20} $\Omega \cdot \text{cm}$ dans les conditions normales d'environnement, soit aux environs de 20 °C, sous une pression de 1 bar et 50 % d'humidité relative. Toutefois, la résistivité superficielle, essentiellement déterminée par l'adsorption de l'eau à la surface du verre et par les réactions chimiques qu'elle provoque, peut affecter les caractéristiques d'isolement des scellements.

Aux températures supérieures à 150 °C, la résistivité massique



devient prédominante, et sa valeur peut être calculée à l'aide de la formule de Rasch-Hinrichsen

$$\log_{10} \rho = A + \frac{B}{T}$$

avec A et B constantes (pour les verres de soudures, A est généralement compris entre $-4,5$ et $+1,5$ et B varie de 6 000 à 3 000 ;

ρ résistivité massique
 T (K) température.

Cette formule explique l'influence des traitements thermiques subis par le verre, sur la valeur de sa résistivité massique. Un traitement de trempage, obtenu par le refroidissement rapide d'un verre porté à une température élevée, lui confère une résistivité faible. Par contre, un traitement de recuit qui assure la relaxation des contraintes conduit à une structure de plus grande densité et accroît la valeur de la résistivité.

La conductibilité électrique d'un verre est souvent exprimée par la valeur T_{X100} , c'est-à-dire par la température, exprimée en degrés Celsius, à laquelle la conductibilité X est égale à $100 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Plus la valeur de T_{X100} est élevée, plus la conductibilité électrique du verre est faible et, donc, sa résistivité élevée (fig. 3).

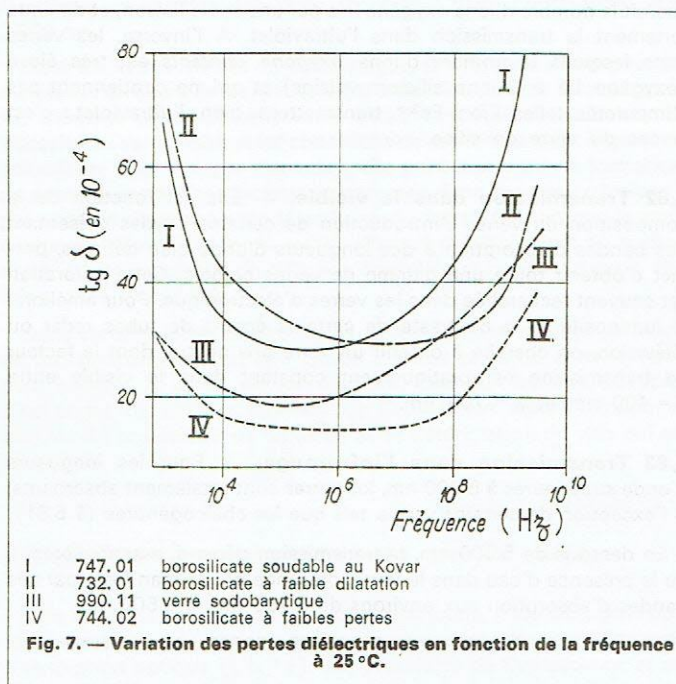
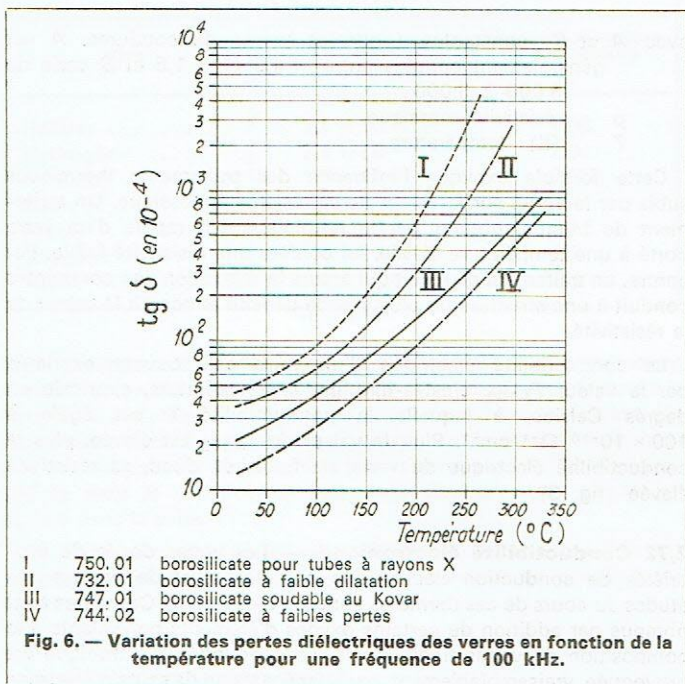
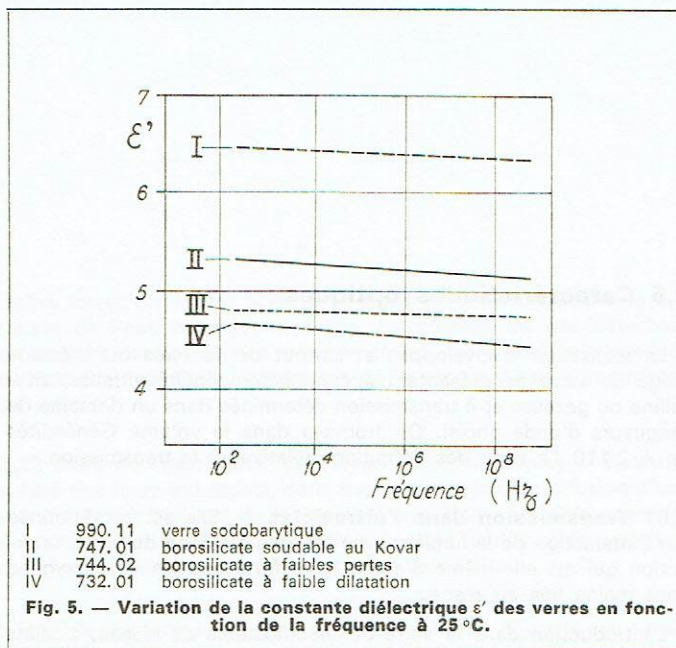
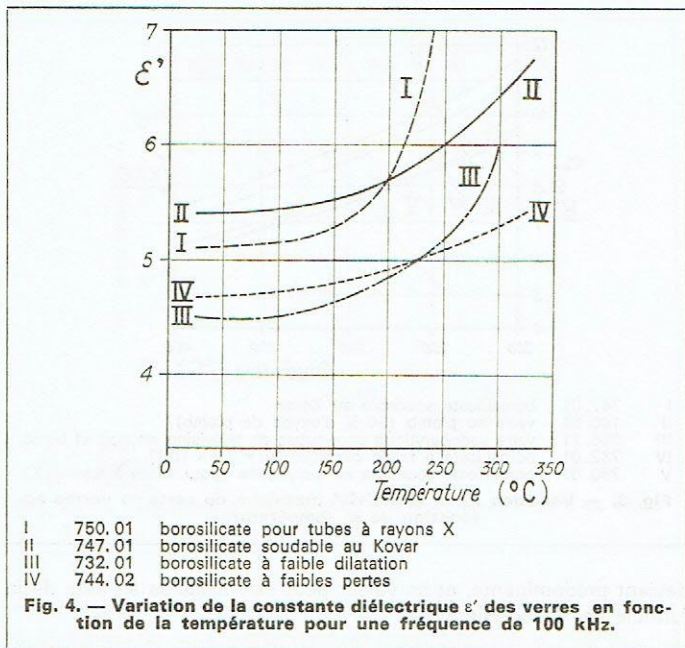
2,72 Conductibilité électronique. — Les verres doués de propriétés de conduction électronique ont été l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années [1. b. 7 et 8]. Ces verres sont obtenus par addition de certains oxydes d'éléments polyvalents à la composition de verres traditionnels. La conduction électronique est provoquée, vraisemblablement, par un mécanisme de sauts d'électrons caractérisés par des niveaux à la fois bien définis et bien localisés. Ceci impose plusieurs conditions :

- le verre de base choisi est toujours un verre traditionnel, de résistance électrique élevée, ce qui implique une très faible teneur en oxydes alcalins, ou la présence de gros ions, tels ceux de plomb, baryum ou bismuth, capables de freiner la migration des ions, ou encore une structure particulière comme celle des aluminoborates ;

- ce verre doit assurer la vitrification totale et homogène avec de fortes quantités d'oxydes de métaux de transition ;

- les oxydes des éléments polyvalents doivent être introduits dans le verre en quantités suffisantes et selon un rapport bien défini de concentrations entre ions de valence élevée et de valence faible.

Le verre résultant doit se prêter facilement aux opérations de formage et de recuit, et faciliter les échanges de charges par la proximité d'ions du même élément mais porteurs de charges différentes.



Parmi les verres conducteurs électroniques, on peut citer :

— les *aluminoborates* ou les *aluminosilicates* auxquels on a ajouté des oxydes de fer, manganèse, cobalt, chrome, nickel ou molybdène : ces verres conservent toutes les qualités du verre traditionnel de base et, en particulier, une grande résistance chimique aux températures élevées ;

— les *phosphovanadates* dont le principal inconvénient résulte de leur tendance à la dévitrification lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques répétés.

2,73 Constante diélectrique. — A une fréquence déterminée, la constante diélectrique ϵ' d'un verre exprime le rapport de la capacité d'un condensateur dont le verre constitue le diélectrique, à la capacité du même condensateur dont le diélectrique est le vide.

La constante diélectrique varie avec :

a) *la composition du verre* : l'introduction de modificateurs de réseau augmente le nombre d'ions oxygène non pontants (§ 2,61), donc facilement polarisables, et accroît la constante diélectrique ;

b) *la température* : une élévation de température accroît la mobilité des ions et, donc, la constante diélectrique (fig. 4) ;

c) *la fréquence* : la constante diélectrique des verres diminue légèrement quand la fréquence croît (fig. 5).

2,74 Pertes diélectriques. — L'introduction d'une lame de verre entre les armatures d'un condensateur augmente la capacité et produit un déphasage entre l'intensité du courant et la différence de potentiel. Pour un diélectrique parfait, l'angle de déphasage est égal

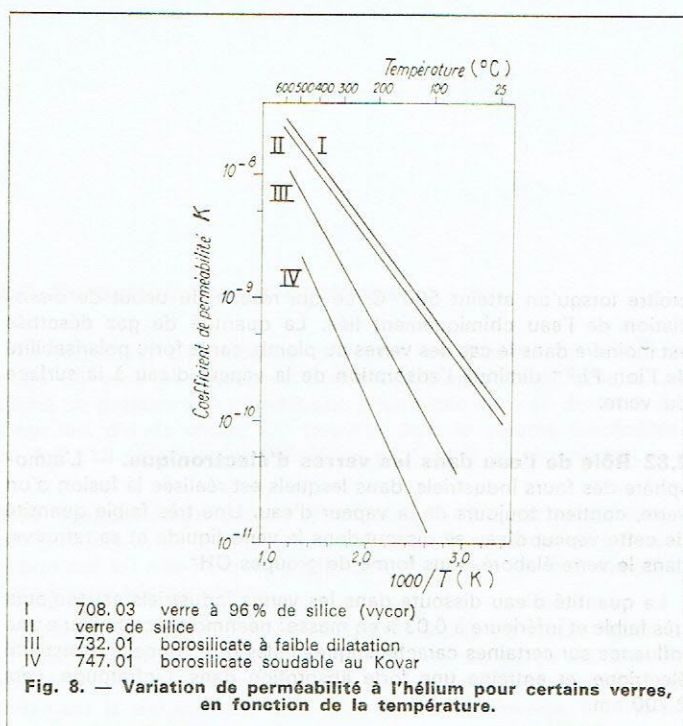


Fig. 8. — Variation de perméabilité à l'hélium pour certains verres, en fonction de la température.

à $\pi/2$; pour un diélectrique réel, tel le verre, la différence entre cet angle $\pi/2$ et l'angle mesuré définit l'angle de pertes δ .

La dissipation d'énergie sous forme de chaleur dans la masse de verre est appréciée par la valeur de l'angle de pertes δ , ou de sa tangente $\text{tg } \delta$, qui dérive de la perte diélectrique.

Les pertes diélectriques varient avec la fréquence et la température ainsi qu'avec la composition chimique du verre. Dans les verres électroniques $\text{tg } \delta$ varie de 1×10^{-4} à 100×10^{-4} pour une température de 25 °C (fig. 6 et 7).

Le facteur de pertes d'un diélectrique en verre est égal au produit de la tangente de l'angle de pertes par la constante diélectrique $\epsilon' \text{tg } \delta$. Les verres dits à faibles pertes diélectriques sont caractérisés par une valeur de $\epsilon' \text{tg } \delta$ inférieure à 50×10^{-4} .

2,75 Rigidité diélectrique. — Elle exprime la possibilité d'un diélectrique en verre de supporter de fortes tensions.

Lorsque la tension entre les deux plaques d'un condensateur est progressivement augmentée, les contraintes électriques sont parallèlement augmentées jusqu'à ce qu'une décharge, généralement sous forme d'étincelle, se produise à travers le diélectrique.

La rigidité diélectrique dépend de l'épaisseur du matériau et des conditions d'essai.

Deux types de claquages sont à considérer.

a) *Claquage électronique* : lorsque la tension dépasse la limite de rigidité diélectrique du matériau, les électrons sont accélérés par le champ à une valeur telle qu'ils libèrent de plus en plus d'électrons par collisions et entraînent le claquage.

b) *Claquage thermique* : il résulte d'un échauffement local qui accroît la conductibilité du verre jusqu'à des valeurs susceptibles de provoquer une décharge à travers le verre.

2,8 Perméabilité du verre aux gaz.

La perméabilité d'un verre [I. b. 9 à 12] s'exprime par la quantité de gaz q traversant une paroi de surface s et d'épaisseur e , en un temps

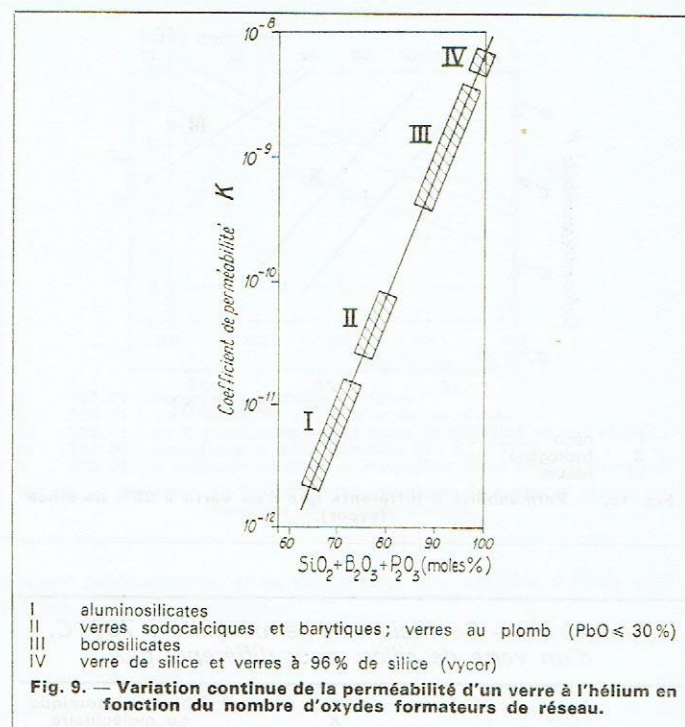


Fig. 9. — Variation continue de la perméabilité d'un verre à l'hélium en fonction du nombre d'oxydes formateurs de réseau.

donné t quand on introduit, entre les deux surfaces, une différence de pression Δp .

D'où l'équation :

$$q = K \frac{S \times \Delta p \times t}{e}$$

La perméabilité K est liée à la diffusion par l'équation :

$$K = S \cdot D$$

avec S solubilité du gaz dans le verre,
 D constante de diffusion.

La perméabilité des verres est affectée par différents paramètres qui sont la température, la composition du verre et la nature du gaz.

a) *Température* (fig. 8) : K varie avec la température suivant l'équation :

$$K = A \exp(-Q/RT)$$

avec A constante,
 R constante universelle des gaz,
 T température absolue,
 Q énergie d'activation, en calories par mole de gaz.

On remarque, sur la figure, que plus un verre est imperméable, plus la variation de K avec la température est rapide.

b) *Composition du verre* (fig. 9) : $\log_{10} K$ varie de façon linéaire avec le pourcentage moléculaire de formateurs de réseau.

Dans le cas de borosilicates, la perméabilité à l'hélium est fonction du passé thermique du verre : elle croît avec la vitesse de refroidissement après traitement thermique.

c) *Nature du gaz* (tableau III et fig. 10, p. 8) : la perméabilité dépend du gaz ; elle est d'autant plus grande que la taille de la molécule de gaz est plus petite.

La diffusion de l'hydrogène à travers le verre est plus compliquée que celle du néon ou de l'hélium. Le premier est un gaz chimiquement actif, alors que les deux autres sont des gaz inertes. La diffusion plus lente de l'hydrogène pourrait s'expliquer par sa plus grande affinité pour l'oxygène du réseau.

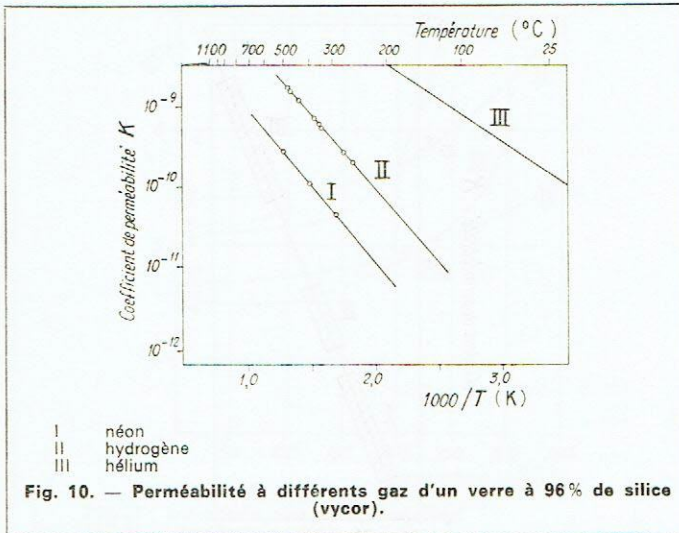


Tableau III. — Coefficient de perméabilité, à 700 °C, d'un verre de silice, pour différents gaz.

Gaz	K	Diamètre atomique ou moléculaire Å
Hélium	$2,1 \times 10^{-8}$	1,95
Hydrogène	$2,1 \times 10^{-9}$	2,5
Deutéron	$1,7 \times 10^{-9}$	2,55
Néon	$4,2 \times 10^{-10}$	2,4
Argon	$< 10^{-15}$	3,15
Oxygène	$< 10^{-15}$	3,2
Azote	$< 10^{-15}$	3,4

2,81 Traitement de dégazage [l. b. 13 à 15]. — Ce traitement consiste en un chauffage sous vide à une température supérieure à la température d'utilisation. Il a pour objet de réduire le volume des gaz restant dans l'enceinte à un volume suffisamment faible pour que ceux-ci puissent être adsorbés par les getters (cf R 220 *Matériaux utilisés dans la construction des tubes électroniques*) qui seront activés dans la suite.

Ce traitement est d'autant plus efficace qu'il est effectué à une température plus élevée, ce qui exige des verres de bonne tenue thermique.

Les gaz et vapeurs retenus par le verre, résultent :

- d'une adsorption en surface,
- d'une adsorption par le gel hydraté qui peut être formé à la surface du verre,
- d'une solubilité dans la masse de verre.

Au contact de l'atmosphère, le verre adsorbe toujours une certaine quantité d'humidité et la pellicule dite *de verre hydrogéné*, qui se forme en surface, conditionne une adsorption complémentaire d'eau et d'autres gaz. L'adsorption en surface du verre est considérée comme un phénomène physique et elle dépend de la nature, de la pression et de la température des gaz environnants.

Les gaz qui sont extraits lors du traitement de dégazage, sont essentiellement constitués de vapeur d'eau et, en proportion moindre, d'anhydride carbonique.

Suivant la nature des verres, le maximum de dégazage de la vapeur d'eau se produit entre 150 °C et 350 °C, ce qui correspond à l'eau retenue en surface du verre. La quantité extraite recommence à

croître lorsqu'on atteint 500 °C, ce qui résulte du début de dissociation de l'eau chimiquement liée. La quantité de gaz désorbés est moindre dans le cas des verres au plomb, car la forte polarisabilité de l'ion Pb^{2+} diminue l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface du verre.

2,82 Rôle de l'eau dans les verres d'électronique. — L'atmosphère des fours industriels, dans lesquels est réalisée la fusion d'un verre, contient toujours de la vapeur d'eau. Une très faible quantité de cette vapeur d'eau se dissout dans le verre liquide et se retrouve, dans le verre élaboré, sous forme de groupes OH^- .

La quantité d'eau dissoute dans les verres industriels est toujours très faible et inférieure à 0,03 % en masse: néanmoins, cette eau a une influence sur certaines caractéristiques telles que viscosité, résistivité électrique, et entraîne une forte absorption dans l'infrarouge vers 2 700 nm.

Dans les verres utilisés en électronique, la présence d'eau peut se manifester en cours de réalisation ou d'utilisation du tube électronique. Au moment du scellement verre-métal, l'eau présente abaisse la viscosité du verre; mais si les conditions de scellement sont impropres (chauffage trop fort, par exemple), elle peut provoquer la formation de nombreuses et fines inclusions gazeuses dans le verre (*rebullage*) par suite de réactions avec le carbone du métal. On sait que le processus de décarburation du métal, effectué préalablement au scellement, est un processus de diffusion contrôlée et ne réussit pas à éliminer tout le carbone.

Dans certains tubes électroniques, la température atteinte en cours de fonctionnement peut être élevée et l'eau présente dans le verre peut affecter la durée de vie du tube, tant par les modifications d'échanges de chaleur résultant de l'absorption dans l'infrarouge, que par les possibilités de diffusion et de détérioration du vide qui en résultent.

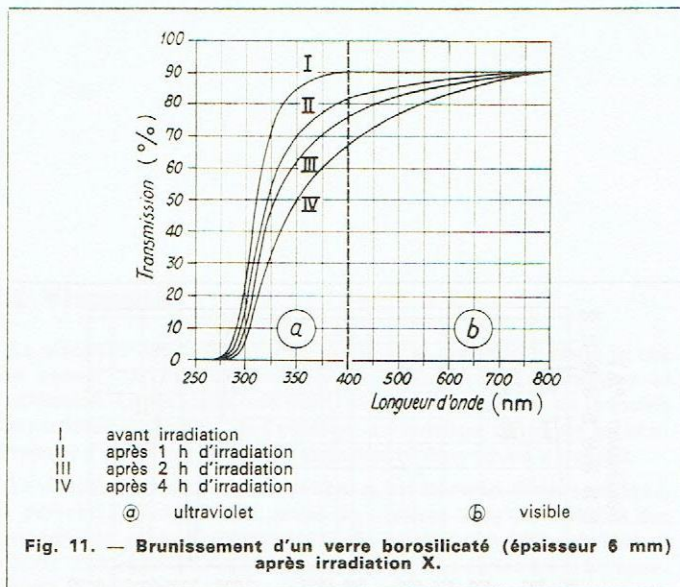
2,9 Action des rayonnements sur le verre.

Si le verre est un matériau chimiquement inerte, il reste sensible aux rayonnements qui, par ionisation, provoquent des modifications d'absorption optique [l. b. 16]. Les propriétés de fluorescence et de solarisation des verres sont connues depuis longtemps. Lorsqu'ils sont exposés à la lumière solaire, certains verres, contenant un donneur d'électrons tel que le manganèse Mn^{2+} , et un accepteur d'électrons tel que le fer Fe^{3+} ou l'arsenic As^{5+} , changent de couleur; c'est le phénomène de *solarisation*.

Les radiations ultraviolettes, X et γ agissent sur les électrons qui sont arrachés à la structure du verre et peuvent être capturés par un ion capable de les accepter ou par un défaut du réseau; il en résulte alors la formation de centres de couleurs.

Les particules de forte énergie, telles que les neutrons, agissent sur les atomes et sur la structure du verre, provoquant une modification de certaines caractéristiques et, plus particulièrement, du volume spécifique, de l'élasticité et de la conductibilité électrique.

2,91 Absorption des rayonnements X et γ . — L'absorption des rayonnements X et γ par le verre résulte d'effet photoélectrique,



d'effet Compton (cf vol. Mesures et Contrôle en R 1 070 *Applications des radioéléments aux mesures industrielles et production de paires d'électrons*).

La connaissance du coefficient d'absorption des verres [I. b. 17] est souvent une donnée intéressante qui peut être calculée grâce à la loi de Lambert :

$$I = I_0 \times e^{-\mu t}$$

avec I_0 intensité du rayonnement avant traversée du verre,
 I intensité du rayonnement après traversée du verre,
 μ coefficient d'absorption linéaire du verre,
 t épaisseur de la lame de verre.

Si l'on désigne par :

e l'énergie des photons X ou γ incidents,
 μ_e le coefficient d'absorption linéaire du verre, en cm^{-1} ,
 ω_e le coefficient d'absorption massique du verre, en cm^2/g ,
pour l'énergie e ,

ρ la masse volumique du verre,
 ω_{he} le coefficient d'absorption massique d'un constituant du verre pour l'énergie e ,
 f_h la concentration pondérale du constituant,

on peut appliquer la loi d'additivité et calculer les coefficients d'absorption :

$$\omega_e = \sum_h f_h \omega_{he}$$

et $\mu_e = \rho \times \omega_e$

L'équivalence en plomb représente l'épaisseur de plomb dont le pouvoir d'absorption est égal à celui de l'épaisseur du verre d'où :

$$\frac{\mu_e}{\mu_{Pb_e}} = \frac{\rho}{\rho_{Pb}} \times \frac{\omega_e}{\omega_{Pb_e}}$$

2,92 Brunissement. — Sous l'action de photons X, γ ou de l'ultraviolet très court, les verres changent de couleur ou, plus exactement, brunissent (fig. 11). Ce brunissement résulte de l'action des photons sur les électrons qui sont arrachés et piégés dans des défauts du réseau ou lacunes d'oxygène, et constituent des centres de couleurs.

2,93 Verres stabilisés. — Pour les verres utilisés comme fenêtres dans l'industrie nucléaire et pour la fabrication de tubes cathodiques, le brunissement constitue un défaut très gênant. On peut l'éviter, et donc conserver au verre sa transparence, en introduisant dans la composition de celui-ci un oxyde à valence multiple, tel que l'oxyde de cérium, qui peut se présenter sous l'un des deux états Ce^{3+} ou Ce^{4+} . La conversion d'un état à l'autre est relativement facile ; l'ion Ce^{4+} piège les électrons arrachés par les photons avant qu'ils ne soient capturés par les lacunes d'oxygène et empêche le brunissement.

3. Familles de verres

Les compositions de verres, utilisables en électronique, sont très variées et peuvent être classées en différentes familles dont les analyses chimiques types et les caractéristiques essentielles sont indiquées dans les tableaux I et II (p. 2 et 3).

3,1 Verre de silice.

La caractéristique essentielle du verre de silice réside dans son extrême pureté chimique : sa teneur en SiO_2 dépasse 99,99 % et résulte d'un choix très judicieux de la matière première et du procédé d'élaboration.

Deux procédés sont couramment appliqués :

— la *fusion d'un quartz très pur*, réalisée sous vide et à une température supérieure à 1 700 °C ; elle conduit à la formation d'un lingot qui sera soumis à diverses opérations de formage,

— la *pyrohydrolyse à haute température d'un halogénure de silicium* dont la pureté est assurée par divers procédés de purification en phase gazeuse ou liquide.

Le procédé de pyrohydrolyse conduit à un verre d'une pureté exceptionnelle car la teneur totale en impuretés ne dépasse pas $0,2 \times 10^{-6}$, mais d'une teneur en eau plus forte que dans le procédé par fusion. Les effets de cette teneur se manifestent par de fortes bandes d'absorption dans le proche infrarouge (fig. 12, courbe I). Ce procédé permet de réaliser des creusets transparents, sans contraintes, de dimensions très précises et de très grande résistance thermique, utilisables pour la fabrication de produits très purs :

- semiconducteurs (monocristaux de silicium obtenus par le procédé Czochralski),
- poudres fluorescentes,
- pierres synthétiques.

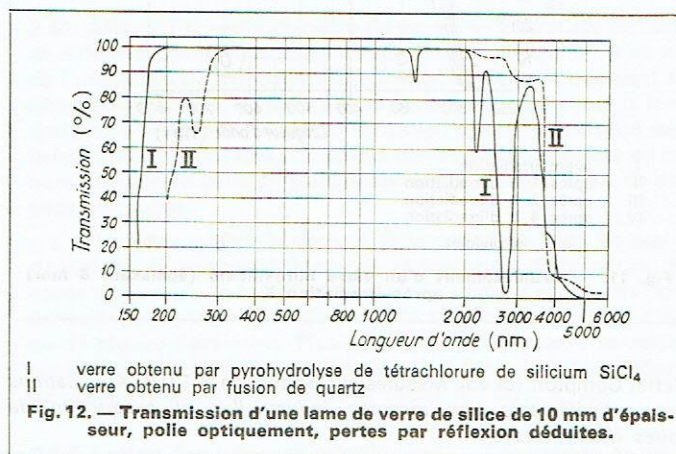
Le verre de silice obtenu par le procédé de fusion (fig. 12, courbe II) présente une excellente transparence dans le visible et dans l'infrarouge, jusqu'aux environs de 4 000 nm. Dans l'ultraviolet, une faible bande d'absorption vers 242 nm, due à des impuretés, peut être totalement supprimée par un traitement spécial, à la fois thermique et électrique. Grâce à son faible coefficient de dilatation

$$\alpha_{0^{\circ}\text{C}}^{1000^{\circ}\text{C}} = 0,54 \times 10^{-6}$$

et à sa forte viscosité (T_R voisin de 1 100 °C, § 2,2), le verre de silice est peu sensible aux brusques variations de température et peut être utilisé à haute température, la température maximale d'utilisation étant limitée par le ramollissement sous charge et la dévitrification superficielle qui commence à se manifester au-dessus de 1 000 °C.

La vitesse de propagation du son dans le verre de silice est très faible et est mise à profit dans la construction de lignes à retard. Cette vitesse est d'autant plus faible que la pureté chimique du verre de silice est plus grande : elle varie avec la teneur en eau et avec la température.

Le verre de silice pure fondue est peu affecté par divers rayonnements et, en particulier, par les rayons γ et par les neutrons. Il faut atteindre les intensités de l'ordre de 10^{20} neutrons rapides par centimètre carré pour enregistrer une augmentation de densité par un mécanisme de compaction.



I verre obtenu par pyrohydrolyse de tétrachlorure de silicium SiCl_4
II verre obtenu par fusion de quartz

Fig. 12. — Transmission d'une lame de verre de silice de 10 mm d'épaisseur, polie optiquement, pertes par réflexion déduites.

Les caractéristiques électriques et diélectriques du verre de silice pure (tableau II) en font un matériau de choix pour l'électronique. Il est, en effet, utilisé comme cadre de bobinage, isolant, enveloppe et fenêtre. Dans l'assemblage de fenêtres en verre de silice, sur différents matériaux, la technique de brasure conduit à d'excellents résultats.

3,2 Verres à 96 % de silice.

Les verres Vycor, fabriqués par C. G. W. (Corning Glass Works) appartiennent à cette famille. Ils possèdent des caractéristiques très voisines de celles du verre de silice fondue et ont l'avantage d'être élaborés par des procédés plus aisés et moins coûteux.

Les verres à 96 % de silice sont obtenus à partir de borosilicates alcalins qui, après fusion et formage selon les méthodes conventionnelles, subissent tout d'abord un traitement thermique à une température supérieure à la température de recuit T_R (§ 2,2) : on obtient alors une séparation en deux phases, non miscibles, l'une étant riche en anhydride borique B_2O_3 et en oxyde alcalin Na_2O , l'autre étant pratiquement constituée de silice SiO_2 . Le verre, devenu opalescent et légèrement bleuâtre, est soumis à une attaque chimique provoquant la mise en solution de la phase riche en B_2O_3 et Na_2O , et laissant un squelette siliceux, qui, après un nouveau traitement thermique, reprend l'aspect vitreux.

D'une part il est possible d'obtenir des verres à 96 % de silice, de caractéristiques très particulières, en modifiant les conditions des traitements thermique et chimique. D'autre part, en procédant à des imprégnations lorsque le verre est à l'état poreux, on peut réaliser les chaînes de soudure (§ 4,45) ou des tubes colorés.

Les verres à 96 % de silice sont remarquables par leur tenue thermique, leur inertie chimique et leurs caractéristiques électriques ; certains présentent une excellente transmission dans l'ultraviolet. Leur forte viscosité permet leur utilisation et des traitements de dégazage à des températures plus élevées qu'avec les verres courants.

Contrairement aux autres verres, ils ne donnent lieu à aucun dégazage lorsqu'ils sont soumis à l'action simultanée d'un chauffage

et d'une irradiation ultraviolette, ce qui est appréciable dans le cas des lampes à vapeur de mercure.

Leur faible coefficient de dilatation $\alpha_{20}^{300} = 0,8 \times 10^{-6}$, associé à leur forte viscosité, rend difficiles les scellements sur verre ou sur métal. Toutefois, les scellements sur rubans de tungstène et de molybdène, en faibles épaisseur et dimensions, sont effectués couramment dans la fabrication de certaines lampes d'éclairage.

Verre assoiffé : il s'agit là d'une variété de verre à 96 % de silice, sous la forme poreuse. Le diamètre moyen des pores, qui est de 4 μm et la surface spécifique, pouvant atteindre 250 m^2/g , contribuent à donner au verre assoiffé d'excellentes propriétés d'adsorption et en font un matériau très recherché dans la fabrication de getters pour les transistors et autres composants microélectroniques (cf E 220 *Matériaux utilisés dans la construction des tubes électroniques*). Ces getters, d'une excellente résistance mécanique qui empêche tout écaillage ou formation de poussières, sont chimiquement inertes et sont capables d'adsorber toute trace d'humidité ou d'autre contaminant préjudiciable aux performances et à la fiabilité du dispositif dans lequel ils sont inclus. Pour éviter toute contamination, ces getters sont stockés dans l'eau désionisée; avant utilisation, il convient de procéder à un traitement d'activation pour éliminer l'eau, soit par chauffage sous vide et à une température voisine de 180 °C, soit par chauffage sous atmosphère d'azote sec. Ce traitement est à faire avec soin, car il influence fortement la capacité d'adsorption à une pression de vapeur donnée. Lorsque le getter a été contaminé, il est possible de lui faire recouvrer ses propriétés par un traitement chimique oxydant.

3,3 Borosilicates.

Appartiennent à cette famille tous les verres dont la teneur en anhydride borique B_2O_3 est supérieure à 5 % et la teneur en oxydes alcalins inférieure à 10 %. L'introduction d'anhydride borique B_2O_3 dans les compositions traditionnelles de verres permet :

- de diminuer la viscosité, la tension superficielle et le coefficient de dilatation ;
- d'améliorer la transmission dans l'ultraviolet ;
- de diminuer l'absorption des rayons X particulièrement utiles dans les verres utilisés en cristallographie X (verre de Lindeman) et pour la réalisation de tubes à rayons X ;
- d'obtenir des verres à faible indice de réfraction et à forte dispersion.

Les borosilicates à faibles coefficient de dilatation $\alpha_{20}^{300} = 3,2 \times 10^{-6}$ sont peu utilisés en électronique, mais sont remarquables par leur tenue thermique et leur résistance chimique.

L'utilisation de l'anhydride borique a permis d'obtenir des verres dits *durs* en raison de leur forte viscosité et de leur dilatation en accord avec les métaux et alliages usuels tels que : le tungstène, le molybdène et les alliages fer-nickel-cobalt du type Kovar.

L'effet de l'anhydride borique sur la tension superficielle est favorable au mouillage du métal par le verre.

3,4 Aluminosilicates.

Ces verres se caractérisent par une teneur en alumine Al_2O_3 égale ou supérieure à 20 % et par des teneurs plus faibles en chaux CaO et magnésie MgO . Ils contiennent très peu d'oxydes alcalins Na_2O et K_2O et, parfois, de l'anhydride borique B_2O_3 .

Ces verres sont plus difficiles à fondre et à travailler que les verres borosilicatés; leur point de ramollissement T_L est suffisamment élevé pour leur conférer une température d'utilisation voisine ou

inférieure à 670 °C, et permettre des traitements de pompage à température plus élevée, ce qui assure un meilleur dégazage des métaux auxquels ils sont associés dans la construction de divers tubes électroniques.

Le faible coefficient de dilatation des aluminosilicates permet la réalisation de scellements robustes et étanches avec le molybdène et le tungstène, à une température voisine de 1 400 °C. Un prétraitement du métal est souvent nécessaire pour éviter une suroxydation. Comparés aux verres couramment utilisés pour la fabrication de tubes électroniques, les aluminosilicates ont un palier de travail court, ce qui rend leur travail à la flamme plus difficile. Ils manifestent, également, une certaine propension au rebullage (§ 2,82), que l'on pourra éviter par un réglage convenable des flammes en utilisant de l'oxygène en quantité juste nécessaire pour éviter la réduction, ou en faisant barboter les gaz, avant l'arrivée au chalumeau, dans une solution de méthyl-borate (solution d'acide borique à 5 % dans l'alcool méthylique) ou d'éthylborate. Un soin tout particulier doit être apporté à la propreté du verre dans la zone qui sera travaillée au chalumeau. Toute contamination par les poussières, marques de doigts ou autres, doit être évitée.

Une faible perméabilité à l'hélium, une insensibilité à l'action des radiations, une bonne résistance thermique — permettant un dégazage plus poussé — et des caractéristiques électriques et diélectriques convenables, font des aluminosilicates de sérieux concurrents des céramiques pour la réalisation de certains tubes électroniques.

3,5 Verres sodocalciques.

Ces verres représentent près de 90 % du tonnage actuellement fabriqué dans le monde : ils se caractérisent par une facilité d'élaboration et de travail à chaud et conviennent chaque fois que les conditions d'utilisation n'exigent pas une haute résistance thermique ou une forte inaltérabilité chimique. Ils sont très utilisés dans l'éclairage sous forme de tubes ou d'ampoules.

En modifiant la nature et la concentration de certains éléments, il est possible d'accroître leurs performances et leur domaine d'utilisation. Quelques verres sont intéressants pour la réalisation de scellements en compression, par application du procédé multiforme (§ 4,442).

3,6 Verres au plomb.

Le remplacement de la chaux par de l'oxyde de plomb permet de diminuer la viscosité et d'obtenir des verres plus faciles à travailler à chaud.

D'autre part, l'oxyde de plomb a une très forte incidence sur les caractéristiques électriques du verre et sur le facteur d'absorption des rayons X. L'ion Pb^{2+} , fortement polarisable, facilite l'adhérence du verre sur les métaux.

Suivant les verres et les caractéristiques désirées, la teneur en plomb est très variable et peut atteindre 80 %. Les verres à moins de 30 % d'oxyde de plomb sont intéressants par leur facilité de travail, leur soudabilité aux alliages de fer-nickel-chrome, de fer-chrome et alliages composites du type Dumet, et leurs caractéristiques électriques.

Une teneur plus forte en oxyde de plomb permet d'augmenter la constante diélectrique et d'atteindre des valeurs de 8 à 10 et même de dépasser 15, pour des fréquences de 1 MHz à la température ambiante.

Les verres à forte teneur en plomb sont utilisés pour la réalisation de condensateurs, de lignes à retard, et pour l'encapsulation de microdiodes.

3,7 Verres photosensibles.

L'irradiation ultraviolette d'un verre photosensible provoque la formation d'une image latente que l'on peut révéler par un traitement thermique approprié.

Le verre contient un élément photoactif tel que l'argent, le cuivre ou l'or et un sensibilisateur, le plus souvent le cérium, présentant une bande d'absorption dans l'ultraviolet.

En appliquant, sur le verre photosensible, le négatif d'une photographie à reproduire, on obtient après irradiation aux ultraviolets et traitement thermique, une image fidèle, dont la coloration ou l'opacité est fonction de la durée et de la température du traitement.

Verres usinables chimiquement : par une modification des conditions de traitement thermique et un choix convenable des compositions de verres photosensibles, on obtient des verres usinables chimiquement.

Les particules colloïdales de métal formées par irradiation peuvent jouer le rôle d'agent de nucléation hétérogène et induire une cristallisation. Toutes les zones irradiées s'opacifient et présentent les caractéristiques des verres céramiques. La différence d'attaque chimique, entre les zones opacifiées et les zones transparentes, permet de graver ou de percer le verre selon le dessin qui a été reproduit par irradiation.

Ce procédé a été largement appliqué pour la fabrication des grilles de tubes de télévision en couleurs *shadow-mask* qui ne comportaient pas moins de 600 000 trous très fins. Il permet de réaliser des entretoises et de nombreuses pièces aux contours les plus accidentés.

3,8 Verres photochromes.

Ce sont des verres dans lesquels la transparence varie selon l'illumination à laquelle ils sont exposés [l. b. 18 à 20]. L'élément actif est constitué par un ensemble de particules d'halogénure d'argent formées par précipitation dans la masse vitreuse au cours d'un refroidissement contrôlé ou d'un traitement thermique approprié. Ces particules ont une dimension comprise entre 50 Å et 300 Å : en dessous de 50 Å, le verre n'est pas photochrome ; au-dessus de 300 Å, le verre devient opalescent. Le cuivre, ajouté en faible quantité, joue le rôle de sensibilisateur.

Dans une plaque photographique classique, l'image latente formée sous l'action de photons est constituée d'argent et d'halogène élémentaires ; le premier est développé chimiquement tandis que le deuxième s'éloigne par diffusion.

Dans les verres photochromes, les atomes d'argent et d'halogène restent individualisés et proches, et le chlore atomique tend à restituer constamment, à son voisin, l'électron qu'il avait capté. Le centre de couleur ne persiste donc que pendant l'illumination.

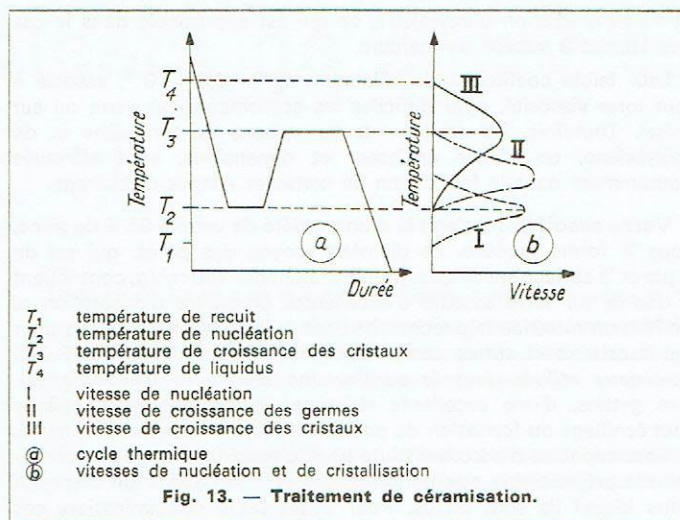
Le comportement des verres photochromes dépend de leur composition chimique et de leur passé thermique.

Application à la réalisation des mémoires : certaines mémoires sont constituées d'une plaque de verre enduite d'un produit qui a la propriété de noircir sous l'effet d'une irradiation ultraviolette. On peut donc y inscrire des informations, puis les lire au moyen d'une source de lumière et d'une cellule, sans redouter les effets de grains que donnerait la photographie.

Les verres photochromes peuvent être utilisés pour le stockage d'informations :

— soit en provoquant l'assombrissement du verre selon un dessin particulier avec une radiation de longueur d'onde voisine de 300 nm,

— soit en noircissant toute la surface du verre et en blanchissant les endroits désirés sous l'action d'une radiation de longueur d'onde plus grande, 600 nm par exemple.



Pour obtenir une absorption et une durée de stockage de l'information convenables, on choisit un verre à faible vitesse d'éclaircissement.

3,9 Verres céramiques.

Ces verres, comme les matériaux céramiques traditionnels, sont constitués de deux phases, l'une vitreuse, l'autre cristallisée, obtenue non par frittage de matériaux convenables, mais par cristallisation contrôlée d'un verre chimiquement homogène, fondu et façonné selon les techniques verrières habituelles.

La cristallisation ou *céramisation* s'obtient par traitement thermique à une température convenable à la formation de germes de cristallisation favorables au développement d'une phase cristalline définie (fig. 13). Les paramètres du traitement thermique varient selon la nature et l'importance de la phase cristalline à développer dans la matrice vitreuse.

Les principaux agents de nucléation sont le dioxyde de titane, le pentoxyde de phosphore, l'oxyde de zirconium. La phase cristalline peut être constituée par le β spodumène ($\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$), l'eucryptite ($\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), la willemite ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO}$), le rutile (TiO_2), etc.

Par un choix convenable de la phase cristalline, on peut obtenir des verres céramiques de dilatation négative, nulle ou voisine de celle des métaux usuels.

Avec des caractéristiques mécaniques nettement supérieures à celles des verres traditionnels et une excellente tenue thermique, les verres céramiques sont d'un grand intérêt dans les industries électriques ou électroniques. Ils peuvent être utilisés pour la réalisation d'isolateurs haute tension et de scellements sur métaux. Certains présentent des pertes diélectriques très faibles et peuvent être utilisés aux hautes fréquences.

Verres usinables mécaniquement : ce sont des verres céramiques qui, en raison de la finesse de leur structure, sont pratiquement insensibles aux altérations mécaniques de surface et sont susceptibles d'être usinés selon les méthodes traditionnelles, avec des outils en acier rapide, pour réaliser des pièces de caractéristiques dimensionnelles très précises.

Leurs caractéristiques électriques et diélectriques (forte résistivité, faibles pertes diélectriques, rigidité diélectrique) jusqu'à 5 fois supérieures à celles de la porcelaine électrique, leur dilatation ajustable à celle des métaux et leur température d'utilisation en continu pouvant atteindre 1 000 °C, en font d'excellents matériaux pour les industries électrique et électronique.

4. Soudabilité

4,1 DÉFINITION

La *soudabilité* exprime l'aptitude d'un verre à la réalisation d'un scellement étanche et robuste avec d'autres matériaux tels que verres, métaux et alliages, céramiques, etc.

4,2 CONTROLE

Lorsque le verre est soumis à des contraintes, il devient biréfringent, les indices de réfraction parallèlement et perpendiculairement à la direction de la contrainte variant différemment. La mesure de cette biréfringence permet d'apprécier la soudabilité d'un verre et de préciser la valeur des contraintes dans un scellement verre-métal. Les conditions opératoires de ce contrôle ont fait l'objet de normes dans différents pays et si, le plus souvent, on se contente d'indiquer la nature et la valeur de la contrainte après refroidissement, il est intéressant pour l'utilisateur de connaître la variation de la contrainte en fonction de la température, au cours de divers traitements thermiques.

Cette méthode renseigne l'utilisateur avec plus de précision que la simple comparaison des dilatations et contractions des deux partenaires du scellement.

La figure 14 montre différentes formes d'éprouvettes utilisées pour les mesures de contraintes (Normes NF B 30-104 ; ASTM F 218 ; DIN 52 314 et 52 327, et [I. b. 21 et 22]).

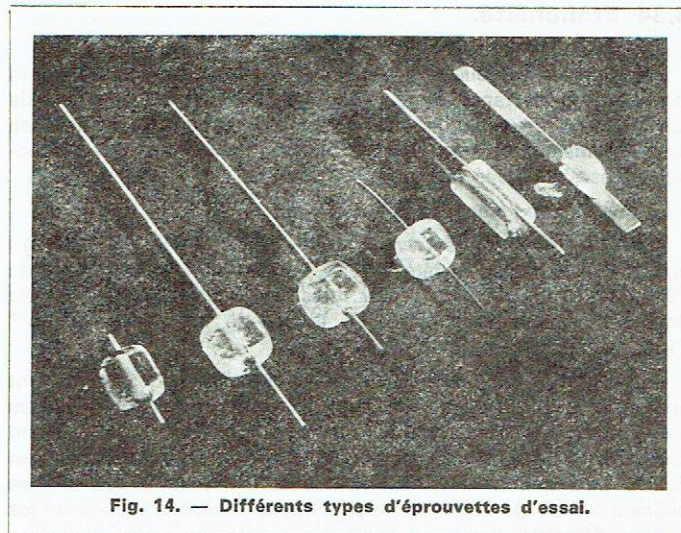


Fig. 14. — Différents types d'éprouvettes d'essai.

Les conductibilités électrique et thermique du métal doivent être élevées, tandis que le film d'oxyde qui se forme à chaud doit adhérer fortement au métal lui-même et au verre, et avoir une dilatation en accord avec la leur.

4,3 SCELLEMENTS VERRE-MÉTAL

On consultera à ce sujet [I. b. 23].

Plusieurs facteurs affectent la qualité d'un scellement verre-métal.

4,31 Choix des matériaux.

4,311 Verre. — Bien que les propriétés thermiques et élastiques, la diffusivité thermique et le module d'élasticité jouent un rôle important dans la réalisation du scellement, le choix repose sur la valeur du coefficient de dilatation, l'homogénéité (c'est-à-dire l'absence de défauts tels que les inclusions vitreuses, cristallines ou gazeuses, susceptibles de modifier la répartition des contraintes dans le scellement), et les caractéristiques électriques et diélectriques.

4,312 Métal. — La dilatation du métal doit être régulière, sans variation brutale dans le domaine de températures limité par la *température d'accrochage* (§ 2,1) et la température la plus basse à laquelle le scellement sera porté en cours d'utilisation.

A chaud, le métal ne doit pas relâcher de gaz ; un traitement thermique préalable, effectué selon les prescriptions du métallurgiste, permet d'éviter un relâchement de gaz toujours préjudiciable à la qualité d'un scellement.

4,32 Mouillabilité.

La mouillabilité du verre sur le métal [I. b. 24] a une incidence très forte sur la qualité et la facilité de réalisation du scellement. Elle dépend non seulement des phénomènes chimiques en évolution à l'interface verre-métal, mais aussi de la composition chimique du verre.

Un léger film d'oxyde à la surface du métal favorise l'écoulement du verre et facilite le recouvrement du métal par celui-ci.

4,33 Adhérence.

Le développement de l'adhérence du verre au métal est un phénomène complexe et mal connu. Une adhérence convenable exige l'intervention de l'oxygène ou d'une oxydation du métal. L'accrochage est dû à la dissolution totale ou partielle des oxydes métalliques dans le verre, mais il faut éviter une oxydation trop forte qui détruirait la solidité du scellement [I. b. 25 et 26].

La nature de l'oxyde formé dépend pour une large part :

- de la composition du verre et du métal ;
- de la présence d'impuretés, et notamment de l'anhydride carbonique CO_2 , de la vapeur d'eau et des composés sulfurés apportés par la flamme du chalumeau.

Les surfaces des deux matériaux à assembler doivent être rigoureusement propres.

4,34 Etanchéité.

L'étanchéité du scellement doit être maintenue, quelles que soient les variations de température imposées au scellement en cours de réalisation ou lors de l'utilisation. L'étanchéité dépend de la dilatation des deux matériaux et aussi de la résistance chimique et des caractéristiques électriques du verre.

Le contrôle de l'étanchéité peut être fait :

— soit avec un détecteur de fuite (spectromètre de masse) ; en général, la limite de détection de fuite se situe aux environs de 10^{-8} Pa.litres⁻¹.s⁻¹ (10^{-10} torr.litres⁻¹.s⁻¹) et la fuite admissible dans un passage étanche est de l'ordre de 10^{-6} Pa.litres⁻¹.s⁻¹ (10^{-8} torr.litres⁻¹.s⁻¹).

— soit par la méthode de la bulle : cette méthode est souvent appliquée au contrôle des boîtiers de circuits intégrés ; le lot de boîtiers à contrôler est d'abord immergé dans l'hélium liquide, sous pression constante et pendant un temps déterminé ; puis il est porté dans un liquide de faible tension superficielle et maintenu à 150 °C ; les bulles d'hélium qui se dégagent permettent de repérer facilement les boîtiers défectueux.

4,35 Contraintes.

Les contraintes qui se manifestent dans le verre dépendent essentiellement de la différence de dilatation ou de contraction des deux matériaux et de la vitesse de refroidissement.

La valeur des contraintes est également dépendante des phénomènes de relaxation dans le verre, du comportement élastique et de l'écoulement (plastique ou non) du métal [I. b. 27 et 28]. Elle ne doit pas excéder la limite de rupture du verre et on admet 100 bar comme limite supérieure des contraintes au voisinage de la zone de soudure.

L'étude expérimentale des scellements verre-métal est faite selon les prescriptions du SITELESC - 304 A par la méthode photoélastométrique.

Pour les essais auxquels il sera fait allusion ci-après (§ 4,351 et 4,352), l'éprouvette est constituée d'un parallélépipède de verre (14 ± 1 mm ; 14 ± 1 mm ; $7 \pm 0,5$ mm) traversée suivant son plus grand axe de symétrie par un type de métal choisi, de diamètre 4,0 mm. Les courbes obtenues (fig. 15, 16 et 17) indiquent la variation de la différence de marche optique en fonction de la température. Par convention, une différence de marche négative correspond à une contrainte d'extension, et une différence de marche positive à une contrainte de compression.

4,351 Influence de la vitesse de refroidissement du scellement. — Avec les métaux à dilatation pratiquement constante, une diminution de la vitesse de refroidissement déplace les contraintes dans le sens des compressions, alors que, pour les alliages à dilatation non uniforme, le déplacement se fait dans le sens des tractions (fig. 15, courbes obtenues dans les conditions indiquées précédemment).

4,352 Influence de traitements thermiques. — Si, après un recuit industriel, le scellement verre-métal subit un nouveau traitement

thermique tel un traitement de dégazage, nécessitant un réchauffage et le maintien pendant une durée assez longue à une température voisine de l'intervalle de recuisson du verre, les contraintes évoluent et se déplacent vers les tractions. Au cours de ce traitement thermique, la masse volumique augmente lentement jusqu'à ce que la structure du verre atteigne son équilibre et provoque une évolution des contraintes puis un relâchement par écoulement visqueux.

Au début du pompage, la masse volumique évolue plus rapidement et les contraintes tendent vers une valeur maximale qui est proportionnelle au rapport de la vitesse d'évolution de la masse volumique et de la vitesse de relâchement des contraintes par écoulement visqueux.

Ces modifications des contraintes risquent d'affecter la solidité du scellement verre-métal.

Les figures 16 et 17 montrent les variations des contraintes dans un scellement verre-métal au cours de traitements thermiques avec paliers à différentes températures pour des durées égales à 24 h.

4,4 TECHNOLOGIE DE SOUDURE

On consultera à ce sujet [I. b. 29 et 30].

4,41 Moyens de chauffage.

4,411 Chauffage à la flamme. — C'est le procédé le plus ancien, mais il exige une grande habileté de l'opérateur et s'accommode mal des cadences élevées de production, de l'exacte reproduction des différents types de scellements et des conditions exigées par le travail de pièces de verre de forte épaisseur.

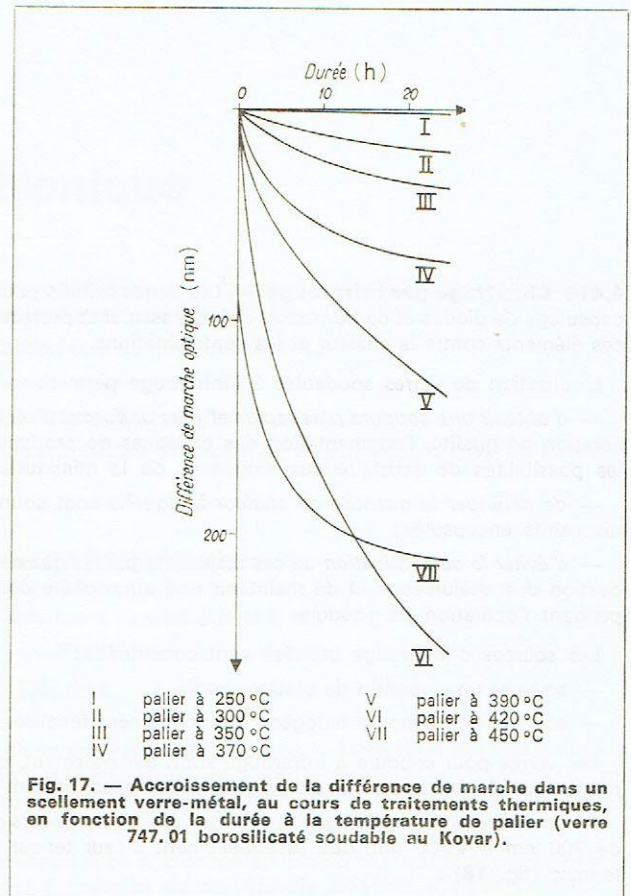
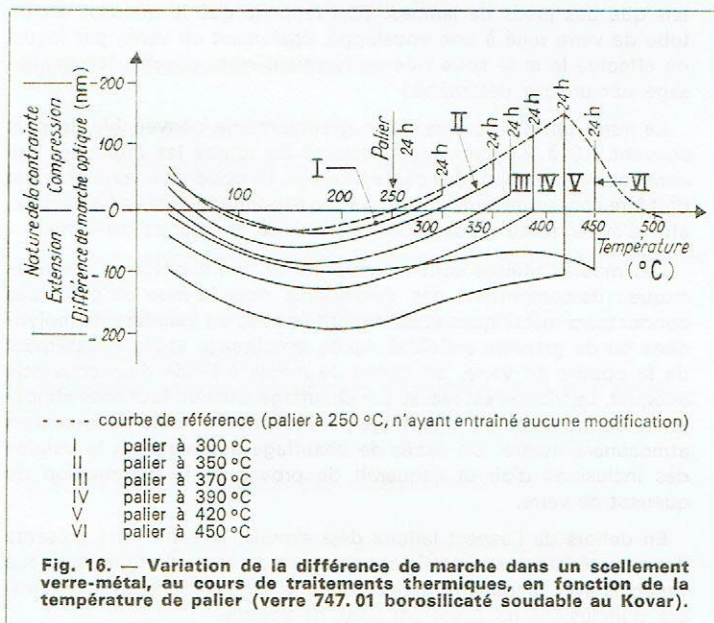
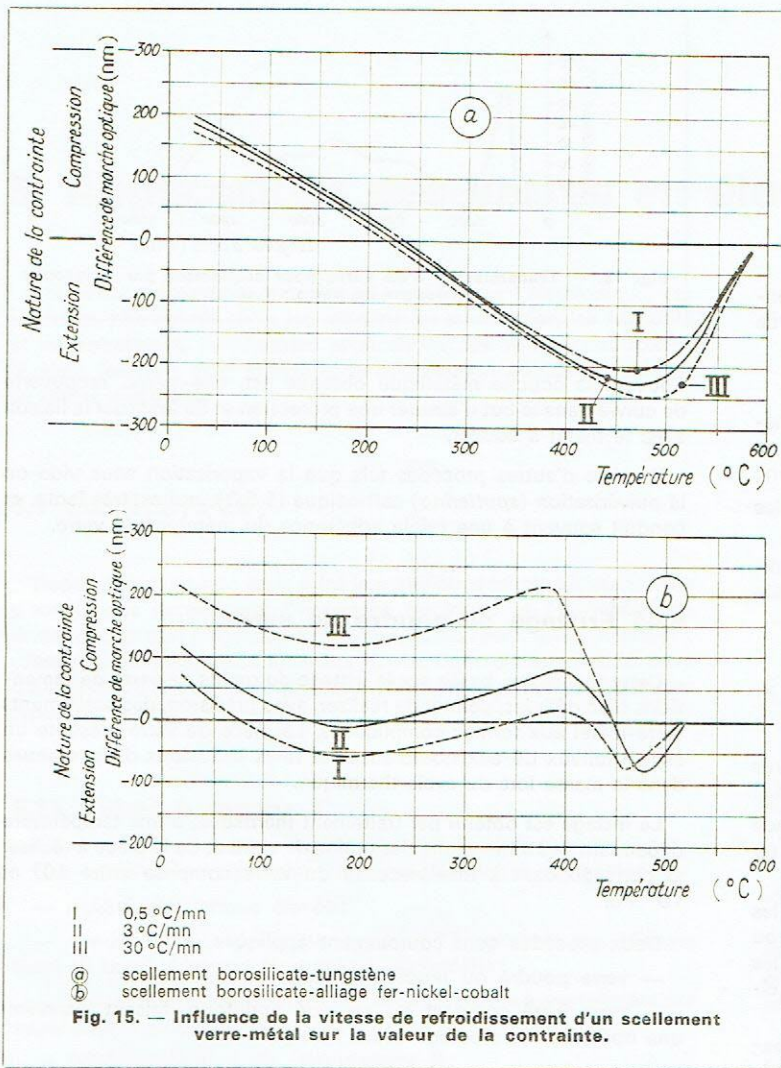
Dans ce procédé, le chauffage est concentré à la surface du verre et, lorsque l'épaisseur de verre à travailler augmente, il est souvent nécessaire d'utiliser l'oxygène comme comburant, ce qui accroît les risques de rebullage du verre (§ 2,82).

4,412 Chauffage électrique. — La soudure électrique, par la transformation de l'énergie électrique en chaleur dans des zones limitées du verre lui-même, permet de réaliser des opérations d'une précision et d'une reproductibilité difficiles à égaler par le chauffage à la flamme.

La soudure électrique a été utilisée avec succès pour la fabrication de nombreux produits : tubes de télévision, tubes de radars, cellules miniatures pour applications optiques, microcircuits, etc. Ses avantages sont nombreux : elle assure une pénétration profonde de la chaleur dans des sections épaisses de verres réfractaires tels les aluminosilicates et les borosilicates ; elle permet d'obtenir rapidement une température élevée, sans destruction de la surface, une localisation très précise de l'opération et un contrôle rigoureux de la température [I. b. 31 à 35].

Elle est réalisée par différents procédés :

- chauffage mixte, électrique et flamme ;
- chauffage par conduction des surfaces à souder ;



— chauffage par induction haute fréquence, qui permet un contrôle très rigoureux de l'atmosphère pendant toute l'opération de soudure;

— utilisation d'électrodes de tungstène ou de carbone, pour la soudure de pièces de forme irrégulière.

4,413 Procédé Mallory. — Ce procédé repose sur le fait que le verre agit comme électrolyte quand la température s'élève et qu'il se trouve polarisé par l'application d'une tension continue. Si le verre est alors plaqué sur une surface métallique jouant le rôle d'électrode positive, le champ électrostatique croît et les surfaces à joindre s'attirent fortement.

Les surfaces du verre et du métal sont chauffées l'une contre l'autre à une température de 250 °C, inférieure à T_L (§ 2,2). L'application d'une tension continue provoque alors, du fait que l'attraction est très forte entre les matériaux à joindre, un fluage à l'échelle microscopique du verre, qui comble l'intercouche et joint solidement les deux matériaux.

Ce procédé a été appliqué à la jonction de verre marque Pyrex 732.01 et silicium, en 60 s à 350 °C et en quelques secondes à 500 °C. Il peut être utilisé pour la soudure de métaux ou alliages sur les verres courants, sodocalciques, borosilicates, aluminosilicates et aussi à la silice vitreuse, aux fibres optiques et aux verres céramiques.

Il est particulièrement intéressant pour l'encapsulation de semi-conducteurs et autres composants électroniques, car il permet d'opérer à une température suffisamment basse pour éviter toute détérioration du composant.

Il permet aussi de réaliser la soudure dans une atmosphère particulière, oxygène, hydrogène ou azote.

4,414 Chauffage par infrarouge. — Les verres utilisés pour l'encapsulation de diodes et de transistors doivent assurer la protection de ces éléments contre la chaleur et les contaminations.

L'utilisation de verres soudables à l'infrarouge permet :

- d'obtenir une soudure plus rapide et plus uniforme, d'où l'amélioration de qualité, l'augmentation des cadences de production et les possibilités de satisfaire aux exigences de la miniaturisation ;
- de diminuer la quantité de chaleur à laquelle sont soumis les dispositifs encapsulés ;
- d'éviter la contamination de ces dispositifs par les gaz de combustion des chalumeaux et de maintenir une atmosphère contrôlée pendant l'opération de soudure.

Les sources d'infrarouge utilisées sont constituées :

- soit par un serpentin de platine rhodié,
- soit par une lampe à halogène à rayonnement focalisé.

Les verres pour soudure à infrarouge sont, généralement, colorés par l'oxyde de fer. Leurs caractéristiques essentielles résident dans :

- une absorption importante dans l'intervalle de longueurs d'onde de 700 nm à 4 000 nm, due essentiellement à leur teneur en fer ferreux (fig. 18) ;
- une dilatation convenable de 8×10^{-6} à $9,5 \times 10^{-6}$ pour les verres au plomb et verres sodobarytiques soudables sur Dumet ou sur certains alliages fer-nickel, ou voisine de 5×10^{-6} pour les borosilicates sans oxydes alcalins soudables aux alliages fer-nickel-cobalt du type Kovar ;
- une bonne résistance chimique, en particulier aux acides ; ceci est particulièrement intéressant lorsqu'il est nécessaire de décaper, partiellement, des dispositifs recouverts de films d'or ou d'argent.

4,42 Procédé Housekeeper.

Il permet de sceller un verre à un métal de dilatation nettement supérieure, mais très ductile, et qui, au préalable, a été réduit à une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre. Ce procédé est surtout appliqué au cuivre, qui, en raison de sa très faible épaisseur et de sa ductilité, se prête bien aux déformations imposées par la différence de contraction des deux matériaux et évite l'apparition de contraintes exagérées dans le verre.

4,43 Métallisation.

La métallisation permet le scellement de verre et de métaux de dilatations très différentes : elle repose sur le même principe que le procédé Housekeeper, le métal étant en couche suffisamment mince pour se prêter aux modifications dimensionnelles imposées par la contraction du verre.

Un procédé simple réside dans l'application d'une pâte d'argent ou de platine sur la surface du verre, suivie d'un traitement thermique : la diffusion du métal dans le verre assure une bonne adhérence.

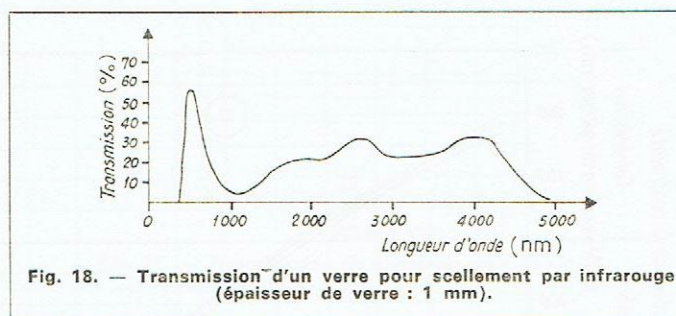


Fig. 18. — Transmission d'un verre pour scellement par infrarouge (épaisseur de verre : 1 mm).

Souvent la couche métallique obtenue est, elle-même, recouverte de cuivre dans le but d'assurer une protection et de favoriser la liaison avec le métal à souder.

Il existe d'autres procédés tels que la vaporisation sous vide ou la pulvérisation (*sputtering*) cathodique (§ 5,3), qui est très lente, et conduit souvent à une faible adhérence du métal sur le verre.

4,44 Frittage de poudre de verre.

Cette technique, basée sur le frittage de grains de verre de dimensions bien définies, permet de réaliser, avec précision, des scellements verre-métal aux formes compliquées. La pièce de verre présente un aspect laiteux dû aux nombreuses et fines inclusions d'air retenues dans la masse lors du cycle thermique.

Le frittage est obtenu par traitement thermique, à une température dépendant des dimensions des grains de verre et de la pièce à réaliser et correspondant à une viscosité du verre comprise entre 10^6 et 10^8 Po.

Deux procédés sont couramment appliqués :

- verre poudré ou procédé Philips,
- verre fritté compact ou procédé multiform, faisant intervenir une opération de pressage avant frittage.

4,441 Verre poudré ou procédé Philips. — Ce procédé [l. b. 36 et 37] permet la réalisation de pièces comportant de nombreux conducteurs métalliques peu espacés, avec ou sans queue en verre, tels que des pieds de lampes. (On rappelle que le queue est un tube de verre relié à une enveloppe, également en verre, par lequel on effectue la mise sous vide et éventuellement ensuite, le remplissage par un gaz déterminé.)

Le verre choisi est broyé à la granulométrie convenable, le plus souvent 1,0 à 2,0 mm, et débarrassé de toutes les impuretés qui auraient pu être apportées par le broyage. La poudre de verre obtenue doit être conservée dans un endroit sec et pour une durée assez courte, afin d'éviter toute réadsorption d'humidité et attaque du verre.

Les moules utilisés sont en graphite et, éventuellement, en céramique : ils comportent des évidements pour la mise en place des conducteurs métalliques et sont lubrifiés avec du bisulfure de molybdène ou du graphite colloïdal. Après remplissage et léger tassement de la poudre de verre, on obture le moule à l'aide d'un couvercle adéquat. Le frittage est réalisé par chauffage dans un four sous atmosphère contrôlée ou par chauffage par induction à haute fréquence en atmosphère neutre. Un excès de chauffage augmenterait le volume des inclusions d'air et risquerait de provoquer la déformation du queue de verre.

En dehors de l'aspect laiteux déjà signalé, le verre fritté présente des caractéristiques très voisines de celles du verre d'origine, quoique variables avec la dimension des grains de verre et, donc, avec le nombre d'inclusions gazeuses par unité de volume.

4,442 Verre fritté compact ou procédé multiform. — Ce procédé permet de réaliser, avec précision, des scellements de forme compliquée et de dimension très réduite, qui ne pourraient être obtenus par les procédés conventionnels.

La poudre de verre doit être de granulométrie fine et régulière. Elle est enrobée à l'aide d'un liant organique qui doit satisfaire aux exigences suivantes :

- assurer la dispersion et le recouvrement des grains de verre,
- être exempt de sels minéraux et de particules métalliques qui ne pourraient être totalement détruits lors du traitement thermique ;
- jouer le rôle de lubrifiant vis-à-vis des grains de verre et des différentes parties métalliques des presses, ce qui favorise la coulabilité des grains et, donc, le remplissage des moules et évite l'abrasion ou le collage sur les différents organes de la presse ;
- se décomposer ou s'oxyder rapidement à basse température ;
- assurer une bonne tenue mécanique des pièces après pressage ;
- ne pas être hydroscopique.

Il n'existe pas de liant idéal et, le plus souvent, on utilise la nitrocellulose, les alcools polyvinyliques ou les polyéthylènes glycols.

Il est possible de colorer la poudre de verre enrobée, par addition de colorants minéraux en vue de faciliter l'identification de divers lots ou d'assurer l'absorption de certaines radiations lumineuses.

Le procédé multiform est couramment utilisé pour la fabrication de perles et capots, assurant un scellement étanche des passages métalliques des embases de transistors, de bâtonnets pour les canons de tubes cathodiques ou de cadres pour les boîtiers de circuits intégrés.

Il est possible de réaliser des scellements accordés ou des scellements en compression selon la nature des verres et des métaux choisis.

a) *Scellement accordé* : la liaison des deux partenaires, verre et métal, de dilatations voisines, est une *liaison oxyde* pratiquement exempte de contraintes.

Les alliages fer-nickel, fer-nickel-chrome, fer-nickel-cobalt, fer-chrome et le molybdène sont utilisés avec les verres de dilatation correspondante.

Les scellements obtenus sont étanches au vide et sont doués d'une bonne résistance mécanique et thermique, surtout si le coefficient de dilatation du verre est inférieur à 6×10^{-6} . On peut augmenter la ligne de fuite en faisant monter le verre le long des conducteurs électriques, légèrement au-dessus du niveau du scellement.

b) *Scellement en compression* : la caractéristique de ce scellement réside dans la mise du verre sous contraintes de compression radiales et uniformes afin d'éviter, ou tout au moins de réduire, la valeur des contraintes de tractions provoquées par des effets mécaniques ou thermiques en cours d'utilisation.

Selon les valeurs du coefficient de dilatation choisi pour les parties métalliques, anneau et conducteurs électriques, et le verre, il est possible de réaliser trois types de scellements (tableau IV) à forte résistance mécanique ou thermique et adaptés à des conditions d'utilisation particulières.

Tableau IV. — Types de scellements en compression.

Type	Coefficient de dilatation		
	Anneau α_a en 10^{-6}	Verre α_v en 10^{-6}	Conducteur α_c en 10^{-6}
1	$13 < \alpha_a < 16$	$9 < \alpha_v < 10,5$	$\alpha_c \approx \alpha_v$
2	$\alpha_a \approx 9$	$\alpha_v \approx 6$	$\alpha_c \approx \alpha_v$
3	$\alpha_a \approx 13$	$\alpha_v \approx 9$	$\alpha_c \approx 5$

Le type 1 convient pour les utilisations à haute température ou sous pression élevée.

L'épaisseur de l'anneau est choisie en fonction de la valeur des contraintes de compression radiale ; à titre d'exemple, le rapport entre le diamètre extérieur Φ_e et le diamètre intérieur Φ_i sera au moins égal à 1,3 ou 1,2 selon que le coefficient de dilatation du verre choisi sera égal à 9×10^{-6} ou à 10×10^{-6} .

Le type 2 est généralement plus résistant à la corrosion chimique.

Le type 3 est à adopter lorsque le montage des traversées étanches risque de provoquer des échauffements très localisés.

Dans les scellements en compression, il faut éviter que le verre soit trop *mouillant* et grimpe le long des conducteurs électriques au-dessus du niveau de scellement, ce qui modifierait dangereusement la répartition des contraintes et augmenterait les risques de fissurations.

4,443 Procédé clearform. — C'est un procédé dérivé du précédent par une modification du traitement thermique, qui permet d'obtenir des pièces presque transparentes : au cours de la soudure des préformes sur métaux, l'aspect laiteux disparaît totalement.

Les avantages du procédé clearform résident dans :

- une *bonne transparence*, qui permet l'examen visuel des soudures et la mesure des contraintes ;
- une *masse volumique plus élevée et plus proche de celle du verre d'origine*, ce qui assure une plus grande précision dimensionnelle des pièces et des soudures plus solides ;
- une *rigidité diélectrique plus grande*.

Il convient de noter que ce procédé n'est applicable qu'à certaines compositions de verres.

4,45 Chaines de soudure ou verres intermédiaires.

Les chaînes de soudure sont utilisées pour l'assemblage de deux verres présentant un écart de dilatation important. Elles sont constituées d'un ensemble de verres de dilatations peu différentes et répartis de manière à obtenir une variation progressive de dilatation d'une extrémité à l'autre.

La chaîne de soudure peut être réalisée :

- a) *par le procédé classique*, en soudant successivement les verres

les uns aux autres par chauffage à la flamme ; ce procédé présente quelques inconvénients ; il conduit à une chaîne de volume important et siège de contraintes assez élevées augmentant la fragilité et limitant la température d'utilisation ;

b) par le procédé *multiform*, chaque verre intermédiaire étant broyé à la granulométrie convenable, additionné d'un liant, pressé sous forme de rondelle et fritté : les différentes rondelles, convenablement réparties, sont assemblées par chauffage dans un four électrique ; l'assemblage est toujours le siège de contraintes, mais il est réalisé avec un respect plus grand des tolérances dimensionnelles ; les cadences de production rendent le procédé moins coûteux que le précédent ;

c) par le procédé *d'imprégnation*, qui consiste à introduire des oxydes alcalins et autres dans un verre à 96 % de silice lorsque celui-ci est à l'état poreux et sous forme de tube ; le dosage convenable des différents oxydes introduits conduit à une variation continue de la dilatation le long du tube qui a subi le traitement thermique de vitrification ; l'assemblage réalisé est très compact, très résistant, mais reste limité aux valeurs de dilatations comprises entre 1×10^{-6} et $3,5 \times 10^{-6}$, qui correspondent aux verres à 96 % de silice classiques et aux borosilicates à faible dilatation.

4,46 Enrobage.

On désigne par *enrobage*, l'opération qui consiste à recouvrir d'un film vitreux de très faible épaisseur, la surface d'un métal ou d'un alliage préalablement oxydé.

L'enrobage a pour avantage d'assurer la protection de la surface métallique, en empêchant une suroxydation, et d'accélérer les opérations postérieures de scellement en facilitant le mouillage par le verre.

Le verre utilisé, sous forme de poudre très fine mise en suspension dans un liquide organique, peut être appliqué au trempé, par pulvérisation ou par électrophorèse. La vitrification est assurée par chauffage par les procédés classiques.

4,5 VERRES DE SOUDURES

4,51 Verres traditionnels pour scellements accordés.

L'accord de dilatation entre le verre et le métal doit être assuré dans un large domaine de températures, limité par la température d'accrochage (§ 2,1) au-dessus de laquelle toutes les contraintes résultant d'un désaccord de dilatation sont effacées par l'écoulement visqueux du verre.

La plupart des métaux utilisés en électronique ont une courbe de dilatation en fonction de la température très régulière, sans variation importante, et comparable à celle affectant la dilatation des verres dans la zone de transformation ($T_R - T_C$, § 2,2).

Les alliages de fer et de cobalt, nickel ou chrome (ferro-nickels ; ferro-chromes ; alliages type Kovar Fe 54 % - Ni 28 % - Co 18 %) sont ferromagnétiques. La perte de ce ferromagnétisme se produit vers 460 °C ou 480 °C, au point de Curie, et se traduit par une modification importante de la dilatation. Pour cette raison, on doit choisir des verres à forte teneur en anhydride borique B₂O₃ (18 à 24 %), dont la zone de transformation est compatible avec la température du point de Curie de l'alliage, mais qui, malheureusement, ont une résistance chimique plus faible.

Le tableau V indique les coefficients de dilatation des verres compatibles avec ceux de différents métaux et alliages.

Tableau V. — Compatibilité entre les coefficients de dilatation α des verres et ceux de certains métaux et alliages.

Métaux et alliages		Verres	
Nature	α en 10^{-6}	Nature	α en 10^{-6}
Tungstène	4,6	Borosilicates } Aluminosilicates }	3,6 à 4,4
Molybdène	5,5	Borosilicates } Aluminosilicates }	4,8 à 5,2
Fe-Ni-Co type Kovar	5,0	Borosilicates	4,6 à 5,0
Ferro-nickel	9,2	Verres à 30 % Pb	8,9 à 9,2
Ferro-chrome	10,8	Verres au plomb } Sodalcalciques }	8,9 à 9,6
Platine	9,0	Sodabarytiques	
Fer	13,0	Verres à 20 ou 30 % PbO	8,9 à 9,2
		Verres plomb-lithium } Verres plomb-titane }	9,6 à 12,7
Ferro-nickel : Fe 58 % ; Ni 42 %, chemisé de cuivre (Dumet)	radial 7,1 axial 9,0	Verres à 20 ou 30 % PbO } Sodalcalciques }	8,8 à 9,4

4,52 Verres à bas point de ramollissement.

Ces verres sont employés chaque fois que l'on redoute une déformation, sous l'effet de la température, des pièces de verre à assembler : c'est le cas des ampoules de télévision en couleur ou de la soudure d'une fenêtre à qualité optique sur un manchon métallique ou en verre.

Il existe deux types de verres à bas point de ramollissement :

a) *les verres stables*, qui gardent leur caractère vitreux et transparent, sans dévitrification, pendant et après l'opération de soudure ;

b) *les verres cristallisables*, qui appartiennent à la famille des verres céramiques.

Les verres à bas point de ramollissement ont une bonne tenue thermique et sont insensibles à l'action des produits organiques. Toutefois, ils sont peu résistants aux solutions acides et alcalines.

4,521 Verres stables. — Ce sont des verres à base d'oxyde de plomb dont la soudure est généralement réalisée à une température d'autant plus basse que leur coefficient de dilatation est plus élevé [I. b. 38 et 39]. Ils sont utilisés pour l'assemblage d'articles en verre ou en verre et métal (tableau VI).

La réalisation d'un scellement de qualité exige que le verre stable présente une viscosité et une dilatation inférieures à celles du verre à souder. La première condition est définie par l'expression :

$$T_W (\text{verre soudable}) < T_R (\text{verre à souder}),$$

les températures T_W et T_R étant définies au paragraphe 2,2. Le plus souvent, le verre stable est utilisé sous forme de poudre fine, mise en suspension dans un liquide volatil. Si des liants organiques tels que la nitrocellulose sont utilisés, des précautions sont à prendre lors du traitement thermique afin d'assurer la totale combustion du liant.

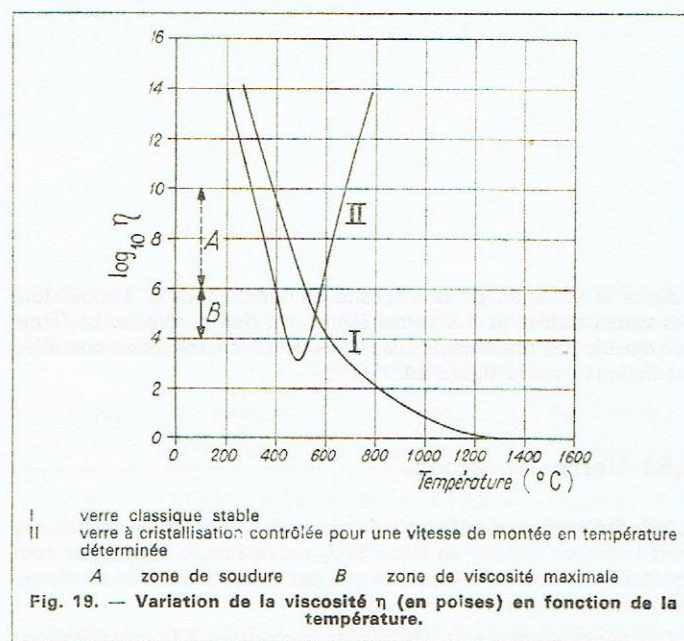
La suspension de poudre de verre doit être appliquée sur des surfaces rigoureusement propres et, dans le cas de métaux, un pré-enrobage est souhaitable.

Le procédé multiform (§ 4,442) est applicable aux verres stables.

4,522 Verres à cristallisation contrôlée. — Ces verres permettent de réaliser une soudure vitreuse conventionnelle suivie d'une cristallisation provoquée par un traitement thermique approprié dont la durée ne dépasse pas une heure : le verre résultant est formé de deux phases, l'une cristalline constituée de fins cristaux régulièrement

Tableau VI. — Caractéristiques des verres stables.

Pour soudure sur	Variation du coefficient de dilatation du verre α en 10^{-6}	Zone des températures de soudure °C
Molybdène	4,5 à 5,5	700 à 800
Dumet	8,5 à 9,5	500 à 560
Fer	12,0 à 14,0	700 à 800
Cuivre	12,0 à 14,0	350 à 400



distribués, l'autre vitreuse ; ce verre présente des caractéristiques uniformes mais qui diffèrent du verre d'origine par une dilatation plus faible et une viscosité plus forte [I. b. 40 à 42].

L'importance de la phase cristalline règle la qualité de la soudure, obtenue par chauffage et pression ; elle ne dépasse pas, généralement, 40 % en volume.

Ces verres doivent satisfaire à deux exigences :

— permettre la réalisation de la soudure à une température suffisamment basse pour éviter la déformation du verre à souder ;

— présenter, pendant toute l'opération de soudure, une viscosité assez faible pour favoriser le mouillage et, donc, l'étalement sur les surfaces à assembler, et suffisante pour empêcher la cristallisation ; une viscosité trop forte entraînerait la formation de plis et d'angles rentrants préjudiciables à la solidité de la soudure.

Les verres à cristallisation contrôlée sont également utilisés sous forme de poudre très fine. La granulométrie joue un rôle d'autant plus important que le phénomène réside dans une cristallisation aux limites des particules : il a été constaté qu'une granulométrie supérieure à 60 μm élargissait la plage de cristallisation et la déplaçait vers les hautes températures.

La poudre de verre est additionnée de liant et de liquide organique dans des proportions variables avec le procédé d'application ; la viscosité de la *bouillie* obtenue est ajustée pour réaliser un bon étalement sur les faces à assembler. Une solution de 1 à 3 % de nitrocellulose dans l'acétate d'amyle, agissant à la fois comme liant et comme oxydant, est particulièrement efficace.

Ces produits organiques doivent être totalement décomposés avant que l'on atteigne la température de soudure.

Les verres à cristallisation contrôlée à base de borate de zinc et de plomb sont soudables sur des verres de dilatation comprise entre 8×10^{-6} et 12×10^{-6} . Les verres à base de borosilicate de zinc sont soudables sur des verres durs (borosilicates et aluminosilicates) et autres matériaux de dilatation comprise entre 3×10^{-6} et 5×10^{-6} , mais ils présentent l'inconvénient d'exiger un traitement thermique de cristallisation à température élevée, le plus souvent à 750 °C pendant 60 mn.

La cristallisation contrôlée, et l'augmentation de viscosité qui en découle, confèrent à ces verres une tenue thermique supérieure à celle des verres stables et permettent des traitements de dégazage à des températures plus élevées ou de plus longue durée. La figure 19

indique la variation de la viscosité en fonction de la température des verres stables et des verres à cristallisation contrôlée. La forme convenable des scellements avec des verres à cristallisation contrôlée est indiquée sur la figure 20.

4,53 Verres inversés.

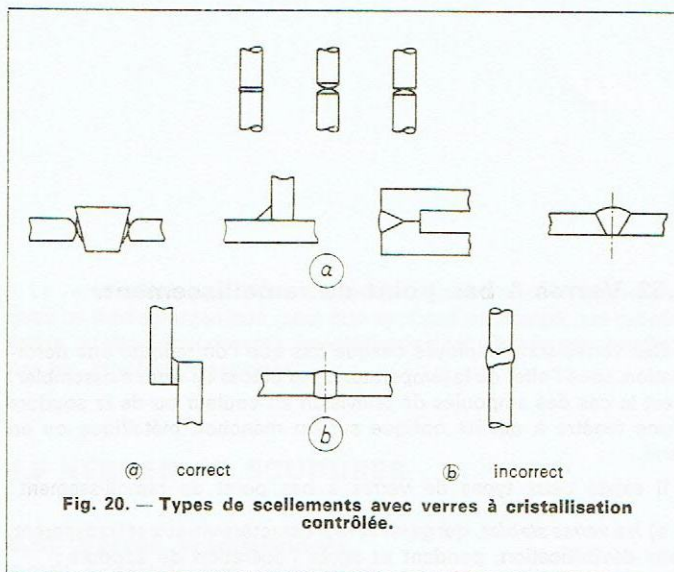
4,531 Définition. — Il s'agit de verres à faible teneur en silicates dont la teneur molaire en silice SiO₂ est inférieure à 50%. Ils sont constitués de courtes chaînes de groupes SiO₄ et non plus du réseau tridimensionnel normal.

Ces verres manifestent une tendance modérée à la cristallisation; ils sont extrêmement courts (§ 2,2) et mouillent parfaitement les surfaces de scellement; aussi permettent-ils de réaliser, rapidement et à relativement basse température, des soudures très solides.

4,532 Application à la soudure de céramique sur métaux [l. b. 43]. — Une bonne adhérence exige la formation d'une interface cristalline entre le verre et la céramique, par une diffusion de l'un dans l'autre, suivie d'une cristallisation.

Les verres inversés sont utilisés sous forme de poudre en suspension dans l'alcool. Lors de la soudure, le verre commence par cristalliser, ce qui contrarie l'étalement, puis, lorsque la température s'élève, la phase cristalline se dissout, et la vitrification se produit et s'achève aux environs de 1 000 °C. A ce moment, le verre mouille parfaitement la céramique et pénètre dans les moindres anfractuosités par capillarité.

Les verres inversés permettent la soudure sur différents métaux, tels le molybdène, et sur les alliages fer-nickel-cobalt, sans qu'une préoxydation de ceux-ci soit nécessaire.



4,54 Scellements divers.

4,541 Titane et zirconium. — Il est possible de réaliser des scellements étanches avec de faibles contraintes en utilisant des verres traditionnels de dilatation convenable [l. b. 44].

Si la soudure est réalisée par chauffage au chalumeau, elle doit se faire très rapidement car un chauffage prolongé à l'air entraîne une modification très importante de la dilatation de ces deux métaux.

4,542 Germanium. — Des fenêtres de germanium peuvent être soudées avec des verres à point de ramollissement inférieur à 585 °C, utilisés sous forme de poudre liée avec de l'acétate d'amyle.

4,543 Mica. — Les émaux, verres à bas point de ramollissement, donnent de meilleurs résultats que les cires et les résines. La température au cours du scellement ne doit pas dépasser 620 °C pour éviter l'altération du mica.

5. Applications des verres en électronique

Les verres restent des matériaux de choix pour l'électronique, car à côté du rôle inactif qu'ils jouent dans les enveloppes, les substrats et les entretoises, les récentes applications des verres conducteurs révèlent leur rôle actif et leur forte contribution au développement de divers dispositifs.

5,1 ENVELOPPES

Depuis longtemps, le verre a été le matériau idéal pour la réalisation d'enveloppes garantissant l'isolement électrique et l'étanchéité de divers dispositifs : ampoules d'éclairage, tubes radio, tubes émetteurs, tubes cathodiques, tubes à rayons X, etc. Dans chaque cas, le verre doit répondre à des exigences que l'on peut résumer pour certains types de tubes.

5,11 Tubes à rayons X.

Ces tubes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- rigidité diélectrique élevée ;
- conductibilité superficielle assurant l'écoulement des charges dues au bombardement électronique secondaire ;
- tenue thermique élevée permettant le *pompage* à une température supérieure à 400 °C ;
- faible absorption du rayonnement X ;
- soudabilité convenable sur molybdène et alliage type Kovar ;
- homogénéité et absence d'inclusions gazeuses.

5,12 Photomultiplicateurs.

Ces tubes doivent répondre aux exigences suivantes :

- transmission élevée dans le proche ultraviolet ;
- mouvement propre suffisamment faible pour ne pas exciter le scintillateur ;
- inertie chimique pour éviter la contamination des photocathodes et dynodes ;
- insensibilité aux vapeurs de césium ;
- soudabilité convenable ;
- qualité optique, homogénéité et planéité de la face avant.

5,13 Tubes images de télévision.

Ces tubes doivent répondre aux exigences suivantes :

- conductibilité électrique faible ;
- soudabilité ;

- insensibilité au noircissement sous l'effet du bombardement électronique ou de rayons X ;
- absorption du rayonnement X ;
- inertie chimique ;
- qualité optique de l'écran ;
- couleur neutre de l'écran pour diminuer les effets de réflexion.

5,2 ENCAPSULATION

On consultera à ce sujet [I. b. 45 à 48].

5,21 Diodes.

Le choix des verres utilisés dans la fabrication des diodes repose sur l'aptitude au scellement, l'inertie chimique et un comportement au travail assurant une précision dimensionnelle et une qualité de coupe convenables.

Les verres à 30 % d'oxyde de plomb répondent à ces critères et assurent l'obtention de scellements étanches avec le Dumet.

Pour les microdiodes, un verre plus riche en oxyde de plomb mais à plus faible teneur en oxyde alcalin (moins de 0,15 % en Na_2O) permet de diminuer les risques de contamination et d'abaisser la température de soudure d'environ 100 °C.

On peut également utiliser les verres soudables par infrarouge, obtenus :

- soit par recouvrement d'un verre convenable par un émail noir, mais les difficultés de positionnement des différents organes sont amplifiées ;
- soit par introduction d'oxyde de fer dans la composition d'un verre riche en oxyde de plomb, ou d'un verre sodobarytique (§ 4,414).

5,22 Relais secs.

Le verre à 30 % d'oxyde de plomb type 190-01 est le plus utilisé dans la fabrication des relais secs, mais la tendance à faciliter les opérations d'assemblage a fait abandonner les passages perles et développer les verres soudables aux infrarouges, dont la transmission dans le visible est suffisante pour un bon contrôle des opérations d'assemblage, et dont la vitesse de soudure est, par rapport au procédé classique, multipliée par 4 lorsque la source de chaleur est une bobine de fil en platine rhodié, et par 9 si on utilise une lampe à halogène dont le maximum d'émission est à 1 100 nm.

5,23 Boîtiers pour circuits intégrés et circuits hybrides.

Les verres à cristallisation contrôlée ont fortement contribué au développement de boîtiers types Cerdip et Flatpak, car ils permettent

de réaliser des scellements étanches et robustes des divers matériaux, céramiques et métalliques, à des températures suffisamment basses pour empêcher toute altération du semiconducteur.

5,3 PASSIVATION

Il est nécessaire de protéger les dispositifs de silicium et les circuits intégrés pour :

- empêcher la contamination du silicium par diverses impuretés, et plus particulièrement par les oxydes de sodium ;
- assurer une protection mécanique en cours de réalisation, de stockage ou d'utilisation ;
- isoler les conducteurs qui se chevauchent avant d'atteindre les bornes de sortie.

Les verres de passivation doivent satisfaire à plusieurs exigences :

- dilatation en accord avec celle du silicium,
- température d'application suffisamment basse pour éviter toute contamination du semiconducteur.

On fait, le plus souvent, appel à des aluminoborosilicates contenant des oxydes de plomb, de titane et de zinc : bien que leur coefficient de dilatation soit voisin de 5×10^{-6} , les contraintes résultantes sont maintenues à un niveau faible, car l'épaisseur du verre est elle-même très faible.

L'application du verre peut se faire selon différents procédés, notamment par :

- *sédimentation et centrifugation* de particules très fines de verre, mises en suspension dans un liquide organique à constante diélectrique contrôlée, et vitrification du film de verre déposé ;
- *sputtering* : cette technique permet de déposer un verre sur du silicium à des températures très inférieures à la température de ramollissement T_L du verre (§ 2,2 et en E 1 010 *Microélectronique*).

5,4 GLASSIVATION DE L'ALUMINE

L'alumine n'est pas hygroscopique et reste insensible à l'action de l'eau, mais elle présente toujours de très fines imperfections de surface qui peuvent adsorber l'humidité et retenir l'eau par capillarité. La *glassivation* consiste à vitrifier la surface de l'alumine pour lui conférer une conductivité superficielle identique à celle des verres avant et après exposition à l'humidité [I. b. 49].

5,5 SUBSTRATS

On consultera à ce sujet [I. b. 50].

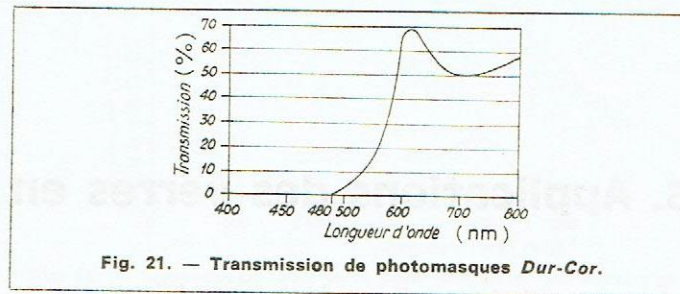


Fig. 21. — Transmission de photomasques *Dur-Cor*.

5,51 Substrats pour microcircuits.

Le verre, par ses qualités de surface, son inertie chimique et ses caractéristiques d'isolement, constitue un matériau intéressant pour la réalisation de substrats. Malheureusement, sa déformation à température relativement basse et sa faible conductibilité thermique limitent son développement à une époque où une très forte dissipation de chaleur devient de plus en plus nécessaire pour les semiconducteurs d'ordinateurs dont on exige des temps de réponse de plus en plus courts.

5,52 Substrats pour photomasques.

La complexité des nouveaux dispositifs à semiconducteurs et des circuits intégrés a fortement contribué à l'amélioration de la définition et de la planéité des photomasques.

Les masques chrome sont constitués d'une couche de chrome, d'une épaisseur voisine de $0,07 \mu\text{m}$, déposée par pulvérisation ou par évaporation sur un verre sodocalcique brut d'étirage.

L'application des techniques de fusion des verres d'optique, l'étude de nouvelles compositions de verres et l'amélioration des techniques de découpe et de chanfreinage après protection par un film soluble, ont permis d'améliorer les qualités des verres et d'atteindre des planétés supérieures à $1,5 \mu\text{m/cm}$. Les verres les plus utilisés actuellement sont des aluminosodocalciques ou des borosilicates de baryum ne contenant pas d'alcalins, et de dilatation voisine de $4,6 \times 10^{-6}$.

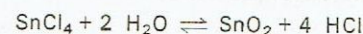
Malgré toutes les améliorations apportées à leur qualité et à leur durée d'utilisation, les masques au chrome manifestent une transmission trop faible dans le visible, ce qui entraîne des difficultés d'alignement. La mise au point de masques à l'oxyde de fer *Dur-Cor* a permis de remédier à ce défaut, car la transmission de ces masques est plus élevée et atteint 60 % à 600 nm (fig. 21). Le faible coefficient de réflexion de ce film assure une meilleure définition et facilite les opérations d'alignement. Les autres avantages de ces masques à l'oxyde de fer résident dans leur meilleure qualité de surface et leur plus grande résistance à l'abrasion.

5,53 Couches minces d'oxyde d'étain.

Il s'agit de couches présentant des propriétés électriques remarquables par rapport au matériau massif dont elles sont constituées.

Le comportement électrique de la couche mince d'étain est fonction de sa structure qui est, elle-même, étroitement dépendante des conditions de préparation.

Il existe plusieurs procédés de préparation ; le plus courant consiste en une oxydation thermique d'une solution aqueuse de chlorure d'étain, pulvérisée sur un substrat maintenu à une température convenable.



Il est possible de déposer sur le substrat une couche formée d'oxydes d'étain et d'antimoine en partant de solutions composées de chlorures de ces deux métaux, l'hydrolyse se produisant à la même température pour les deux.

En faisant varier la concentration en chlorure d'antimoine et l'épaisseur de la couche mince d'oxydes d'étain et d'antimoine, on peut obtenir un coefficient de température voisin de zéro et une résistivité superficielle variant dans de larges limites.

5,531 Résistances discrètes. — Les verres aluminosilicates sont le plus souvent utilisés comme substrat, en raison de leurs caractéristiques particulières et notamment de :

— leur *haute réfractarité* qui permet de déposer la couche à la température élevée, voisine de 600 °C, nécessaire pour assurer la stabilité de la résistance ;

— leur *coefficient de dilatation* adapté à celui de la couche, ce qui réduit considérablement les contraintes et n'affecte pas la valeur chimique en cours de fonctionnement ;

— leur *conductibilité électrique* suffisamment faible pour pouvoir être négligée ;

— la *possibilité d'obtenir des faces planes et lisses* favorisant le dépôt d'une couche homogène et adhérente.

5,532 Eléments résistifs des microcircuits. — Dans ces éléments, le substrat doit satisfaire aux mêmes exigences que pour les résistances discrètes, mais il doit, de plus, présenter une résistance mécanique et une conductibilité thermique élevées. Ce résultat est atteint en utilisant un substrat composite, constitué de céramique, alumine, recouvert d'une fine pellicule de verre dont l'épaisseur est de l'ordre de 5/100 mm.

5,6 CONDENSATEURS

Le verre est un matériau très apprécié pour la réalisation du diélectrique et du boîtier de condensateurs de faible encombrement et de grande stabilité en fonction de la température et dans le temps.

La fiabilité de ce type de condensateur est remarquable même lorsque les conditions d'environnement mécaniques ou climatiques sont très sévères, d'où leur utilisation :

— *dans les détecteurs d'incendie ou de pollution* sous atmosphère corrosive et à haute température,

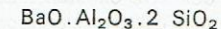
— *dans les applications nucléaires* en raison de leur comportement vis-à-vis des radiations,

— *dans les activités sous-marines* malgré les fortes pressions auxquelles ils sont soumis.

La miniaturisation et la transistorisation des circuits électroniques exigent des capacités élevées et le verre amorphe doit s'effacer devant les verres céramiques à base de matériaux ferro-électriques dont la capacité est de plusieurs centaines de fois supérieure.

Ces nouveaux matériaux sont obtenus à partir de verres constitués d'oxydes : SiO_2 - Al_2O_3 - BaO - TiO_2 et dopés à raison de deux moles

pour cent avec un fluorure de baryum ou de calcium. Par un traitement de céramisation convenable, on obtient deux phases cristallisées, l'une de titanate de baryum BaTiO_3 , l'autre de celsian



Les caractéristiques électriques de ces verres céramiques sont fonction de la taille des microcristaux ferro-électriques qui entrent dans leur composition.

Les verres céramiques à base de niobates permettent d'obtenir des diélectriques de meilleure stabilité que les verres céramiques à base de titanate de baryum, car leur vitesse de cristallisation est plus faible et permet un contrôle plus rigoureux de la taille des cristaux développés durant le traitement de céramisation.

Ces verres céramiques, en raison de l'homogénéité et de la finesse des cristallisations, dont la dimension reste inférieure à 1 000 Å, présentent une forte résistance d'isolement et une rigidité diélectrique élevée. Ils permettent la réalisation de diélectriques de faible épaisseur, 30 à 60 μm , peu affectés par les effets piézoélectriques, l'hystérésis ferro-électrique et les variations de température. Le traitement de céramisation se faisant à une température inférieure à celle de la fusion de l'or, ce dernier peut être utilisé pour la réalisation des électrodes.

5,7 TRANSFORMATION D'ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

5,71 Lignes à retard.

Une ligne à retard est constituée, dans sa forme la plus simple, par deux transducteurs piézoélectriques, électrostrictifs ou magnétostrictifs, limitant le médium dans lequel se propagent les ondes ultrasonores cf. E 617 *Lignes à retard ultrasoniques* et E 618 *Lignes à retard électromagnétiques*.

La vitesse de propagation des ondes ultrasonores, les variations de cette vitesse en fonction de la température et du temps, ainsi que le coefficient d'atténuation de ces ondes déterminent le choix du matériau pour le médium.

Le verre de silice, qui possède un coefficient d'atténuation extrêmement faible, peut être utilisé pour les lignes de haute fréquence et de long retard, pouvant aller jusqu'à des retards de l'ordre de 5 ms pour 20 MHz.

Pour d'autres applications, en particulier pour les récepteurs de télévision en couleur, certaines compositions de verres au plomb conviennent parfaitement. Si la composition et le degré de recuit des verres ont une forte incidence sur le coefficient de température du retard, leur homogénéité leur confère des valeurs de vitesse de propagation et d'atténuation convenables.

5,72 Fibres optiques.

Les fibres optiques sont obtenues par coé tirage de deux verres d'indices de réfraction différents : l'indice N_1 du verre de cœur étant supérieur à l'indice N_2 du verre de gaine.

Par suite de la réflexion totale qui se produit à l'interface des deux milieux transparents, d'indices différents, un rayon lumineux se propageant dans le cœur et frappant la gaine sera totalement réfléchi et renvoyé vers un autre point de la gaine où il subira une autre réflexion jusqu'à ce qu'il atteigne l'autre extrémité de la fibre [I. b. 51].

Les applications des fibres optiques sont diverses : elles peuvent être associées à des détecteurs (cellules photoélectriques ou photomultiplicateurs), à des capteurs opto-électroniques, à des intensificateurs (fig. 22) et convertisseurs d'images, c'est-à-dire agir comme guides de lumière ou comme transporteurs d'images.

5,721 Guide de lumière. — Les fibres de diamètre compris entre 45 µm et 65 µm sont groupées dans une gaine de matériau plastique. La transmission optique doit être constante dans l'intervalle de longueurs d'onde λ de 500 nm à 1 500 nm, et appréciable à λ = 350 nm ; l'ouverture numérique $NA = \sqrt{N_1^2 - N_2^2}$ est voisine de 0,65.

5,722 Transporteur d'images. — La limite de résolution est imposée par la taille du détail à reporter et il est nécessaire que le diamètre de la fibre soit inférieur à la dimension du détail le plus fin.

Les qualités exigées varient selon les applications ; ainsi, pour les dispositifs comportant des phosphores, où il est nécessaire de capter le maximum de lumière, l'ouverture numérique doit être comprise entre 0,6 et 1,1.

Divers procédés ont été mis au point pour améliorer le contraste des disques de fibres et réduire l'importance de la diffusion de la lumière qui vient frapper la partie inactive du disque.

5,8 VERRES A CONDUCTION ÉLECTRONIQUE

Il existe deux types de verres présentant une conduction électronique : les chalcogénures et les verres contenant des ions plurivalents (§ 2,72) [I. b. 52].

5,81 Chalcogénures.

Ces verres, exempts d'oxygène, sont formés de chalcogènes : soufre, sélénium, tellure, associés à d'autres éléments tels que germanium, phosphore, arsenic, etc. Ils sont tous colorés, mais seuls ceux qui sont totalement opaques sont semiconducteurs.

Les applications des verres chalcogénures sont très diverses, tant dans le domaine de l'acoustique et de l'acousto-optique que dans celui de la commutation avec ou sans mémoire.

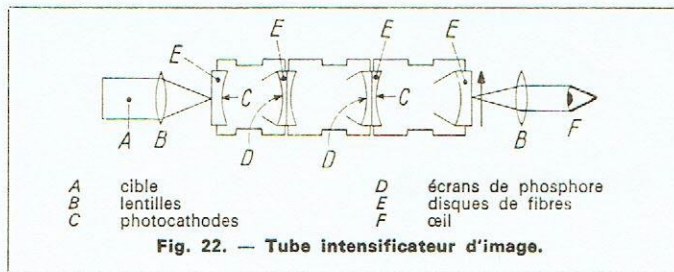
5,82 Verres contenant des ions plurivalents.

Parmi les applications les plus intéressantes, on peut citer les multiplicateurs électroniques à microcanaux et les panneaux d'affichage à croisillons.

5,821 Multiplicateur électronique en verre. — Il est essentiellement constitué d'un tube, dont la paroi interne est en verre conducteur électronique, avec une électrode à chaque extrémité [I. b. 53]. Tout électron pénétrant dans l'extrémité à bas potentiel arrache une cascade d'électrons secondaires de la paroi du tube. Sous certaines conditions, le rapport du nombre d'électrons émis par l'extrémité à haut potentiel à celui des électrons primaires, peut atteindre 10^9 .

Les multiplicateurs d'électrons monocanaux sont utilisés pour la détection de rayonnements X ou ultraviolets et de particules β. Dans les applications de l'espace ou de la physique des hautes atmosphères, le multiplicateur est utilisé sans fenêtre de fermeture alors que, dans les applications terrestres, il est utilisé sous vide.

La couche conductrice peut être obtenue :



— soit par dépôt d'une suspension de fines particules de verre phosphovanadate dans une solution de nitrocellulose, suivi d'un traitement thermique assurant l'élimination du véhicule organique et la vitrification du film ;

— soit à partir d'un tube de verre au plomb que l'on soumet à un traitement thermique en atmosphère réductrice.

5,822 Galettes à microcanaux. — Ces dispositifs permettent de rassembler plusieurs multiplicateurs d'électrons, rangés parallèlement les uns aux autres, et ressemblent beaucoup aux galettes connues dans l'optique de fibres, mais ici il s'agit de tubes et non de fines tiges de verre.

Les galettes à microcanaux s'obtiennent par soudage de tubes en verre au plomb, auxquels on fait subir un traitement thermique en atmosphère réductrice pour obtenir la couche conductrice. Les faisceaux de tubes ainsi réalisés peuvent être étirés et combinés avec d'autres faisceaux déjà étirés. Après la coupe, on procède au polissage des faces parallèles d'entrée et de sortie.

Les galettes à microcanaux sont utilisées dans les convertisseurs d'image radiologique, pour les télescopes à rayons X et dans le radio-diagnostic.

5,823 Panneaux d'affichage à croisillons. — Le principe de la décharge lumineuse du néon a été appliqué dans la réalisation de panneaux d'affichage plats utilisés en télévision comme dans la mémorisation et la présentation des données.

Ces panneaux sont constitués de deux grilles de fils conducteurs disposés perpendiculairement les uns aux autres. Entre les deux grilles se trouve une plaque isolante, le plus souvent en verre, percée de trous correspondant aux points d'intersection des deux systèmes de fils. L'ensemble est scellé et le panneau est rempli de gaz néon. La décharge ne se produit qu'à partir d'un certain seuil : la tension d'allumage. Il faut donc imposer une certaine limite au courant à l'aide d'une résistance en série. Grâce à leurs caractéristiques de résistivité et à leur facilité de façonnage, les verres conducteurs ont largement contribué au développement des panneaux d'affichage des données en permettant d'obtenir les résistances convenables par le simple recouvrement des anodes d'une fine couche de verre d'épaisseur voisine de 10 µm.

5,9 MATÉRIAUX COMPOSITES : MICA-VERRE

Ce matériau, souvent appelé *céramo-plastique*, combine la facilité de moulage et de formage des matières plastiques aux caractéristiques intéressantes des céramiques [I. b. 54 et 55].

Résistant aussi bien aux hautes températures qu'aux basses températures, possédant un coefficient de dilatation voisin de celui de l'acier inoxydable, c'est un excellent isolant, insensible aux rayonnements, à forte rigidité diélectrique et faibles pertes, qui ne donne lieu à aucun dégazage sous un vide élevé et trouve des applications intéressantes en cryogénie, en électrotechnique et en électronique.

Ce matériau peut être obtenu à partir de mica naturel ou à partir de mica synthétique, fluor-phlogopite, qui présente les mêmes caractères cristallographiques que le mica naturel mais dans lequel les ions hydroxyde OH⁻ sont remplacés par des ions F.

Documentation

FABRICANTS DE VERRE

Pour les adresses, se reporter à la brochure ; fascicule E 16.

France

Sovirel S. A.

Allemagne

Jenaer Glaswerk Schott

Etats-Unis

Corning Glass Works

Owens Illinois *Electronic materials*

Grande-Bretagne

Glass Bulbs and Components Ltd.

Japon

Asahi Glass Co Ltd

Pays-Bas

Philips Bedrijfsapparatuur Nederland N. V.

NORMES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Pour les adresses des organismes, se reporter à la brochure ; fascicule 20.

France

(Association Française de Normalisation AFNOR) NF

- | | | |
|----------|-------|--|
| B 30-010 | 11.67 | Vocabulaire des températures caractéristiques en relation avec les valeurs de la viscosité du verre (Fasc. Doc.) (4 p.). |
| B 30-102 | 5.68 | Détermination de la température de ramollissement (point de Littleton) (6 p.). |
| B 30-103 | 5.68 | Détermination du coefficient moyen de dilatation linéaire (méthode directe) (2 p.). |
| B 30-104 | 8.73 | Etude des scellements de deux verres obtenus par soudure à chaud (méthode photo-élastométrique) (5 p.). |
| B 30-105 | 3.72 | Mesure de la température de recuit et de la température de contrainte des verres (6 p.). |
| B 35-601 | 3.62 | Détermination de la résistance hydrolytique du verre. (5 p.). |
| B 35-602 | 3.62 | Détermination de l'altérabilité du verre aux solutions alcalines (3 p.). |
| B 35-603 | 2.71 | Détermination de la résistance du verre à l'attaque par l'acide chlorhydrique 6 N à 100 °C (5 p.). |

En préparation : Mesure des contraintes dans les scellements verre-métal.

(Syndicat des Industries de Tubes Electroniques et Semiconducteurs SITELESC)

- | | | |
|-------|-------|---|
| 304 A | 11.65 | Spécification technique pour les verres spéciaux et émaux destinés à la fabrication des tubes électroniques semiconducteurs et autres éléments assimilés. Règles de contrôle. |
|-------|-------|---|

Allemagne

(Deutschen Normenausschuss D. N. A.) DIN

496 DK 666,1 Prüfung von Glas

- | | | |
|--------|-------|--|
| 12 111 | 1.62 | Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Griess-Titrations-Verfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. |
| 12 116 | 11.60 | Vornorm - der Säurebeständigkeit und Einteilung der Gläser nach Säureklassen. |
| 52 314 | 10.69 | Prüfung von Glas; Bestimmung des spannungsoptischen Koeffizienten im Zugversuch. |
| 52 322 | 10.57 | Bestimmung der Laugenbeständigkeit von Glas. |
| 52 324 | 12.60 | Bestimmung der Transformationstemperatur. |
| 52 326 | 10.61 | Bestimmung des spezifischen elektrischen Durchgangswiderstandes. |
| 52 327 | 1.68 | Bl. 1: Prüfung von Glas; Bestimmung der Spannungen in Verschmelzungen von Glas mit Glas. |
| | 10.69 | Bl. 2: Prüfung von Glas; Bestimmung der Spannung in Glas-Metall-Verschmelzungen. |
| 52 328 | 4.67 | —; Bestimmung des Längenausdehnungs-Koeffizienten. |

Etats-Unis

(American Society for Testing and Materials A. S. T. M.)

- | | |
|-----------------|---|
| C 149-71 | Thermal shock test on glass containers. |
| C 225-68 | Test for resistance of glass containers to chemical attack. |
| C 338-57 (1968) | Test for softening point of glass. |
| C 598-70 T | Test for annealing point and strain point of glass by beam bending. |
| E 228-66 a T | Test for linear thermal expansion of rigid solids with a vitreous silica dilatometer. |
| F 218-68 | Analyzing stress in glass. |

REVUES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Pour les adresses, se reporter à la brochure fascicule 22.

Acta Electronica.
Journal of the American Ceramic Society.
Glass Industry.
Glastechnische Berichte.

Physics and Chemistry of Glasses.
Silicates Industriels.
Verres et réfractaires.

Les adresses des constructeurs, organismes et revues sont données dans la brochure annexée au présent traité.

Doc. E 292—1

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Pour les adresses, se reporter à la brochure : fascicule 15 pour les éditeurs ; fascicule 20 pour les organismes ; fascicule 22 pour les revues.

1. ELYARD (C. H.). — *The interaction of sodium with glass*. Ceramics 18 n° 217 mars 1967 p. 19.
2. HOLLAND (L.). — *The cleaning of glass in a glow discharge*. British J. Appl. Physics 9 n° 10 1958 p. 410-5.
3. FEDER (D. O.) et KOONTZ (D. E.). — *Detection, removal and control of organic contaminants in the production of electron devices*. American Soc. Testing Materials Special Techn. Public. 246 1958 p. 40.
4. TICHANE (R. M.). — *Microstructure of a soda-lime glass surface*. J. American Ceramic Soc. 44 1961 p. 606.
5. TICHANE (R. M.). — *Cleaning processus for borosilicate glass*. American Ceramic Soc. Bull. 42 n° 8 août 1968 p. 441-3.
6. *Preparation of ultraclean electron tube components by chemical etching*. American Soc. Testing Materials. Special Techn. Publication n° 246 1958 136 p.
7. TRAP (H. J. L.) et STEVELS (J. M.). — *Verres à conductibilité électronique, leurs propriétés et quelques applications en électronique*. Verres réfractaires 4-5 juil.-oct. 1971.
8. TRAP (H. J. L.). — *La conductibilité électronique dans les verres d'oxydes*. Acta Electronica 14 n° 1 jan. 1971 p. 41-78.
9. NORTON (F. J.). — *Permeation of gases through solids*. Appl. Physics 28 n° jan. 1957 p. 34-9.
10. ALTEMOSE (V. O.). — *Helium diffusion through glass*. J. Appl. Physics 32 n° 7 juil. 1961 p. 1309-16.
11. WALTERS (L. C.). — *Permeabilities of Helium and Deuterium through a Borosilicate Glass*. J. Amer. Ceramic Soc. 53 n° 5 p. 288-9.
12. LASKA (H. M.) et DOREMUS (R. H.). — *Effect of stress on the permeation of Helium through borosilicate glass*. J. Chem. Physics 51 n° 5 sept. 1969 p. 1934-6.
13. TODD (R. J.). — *Outgassing of glass society*. J. Appl. Physics 20 n° 10 oct. 1955 p. 1238-43.
14. TODD (R. J.). — *Equilibrium between glass and water vapor at bake-out temperature*. J. Appl. Physics 27 n° 110.
15. SHERWOOD (R. G.). — *Gas and vapors from glass*. Phys. Rev. n° 12 déc. 1918 p. 448-58.
16. LE CLERC (P.). — *Action des rayonnements sur les verres*. Bull. Inform. Techn. Sci. Commissariat à l'Énergie Atomique n° 98 nov. 1965 p. 1-15.
17. RICHARDSON (D. A.). — *The X-ray and γ -ray absorption coefficients of a number of glasses*. British J. Appl. Physics 8 jan. 1957 p. 11-4.
18. SMITH (G. P.). — *Chameleon in the sun ; photochromic glass*. I. E. E. Spectrum 3 n° 12 déc. 1966 p. 39-47.
19. *Photochromic glass displays its thing*. U. S. Reports Electronics avr. 1970.
20. SPAUSZUS. — (Les verres photochromes. Structures, Propriétés, Applications). Die Technik 25 n° 7 1970 p. 450-9.
21. VRIES (J. de). — *Contrôle tensio-optique de la dilatation des matériaux pour les soudures verre-métal*. Rev. Techn. Philips 22 1960-1961 n° 9-10, p. 367-72.
22. NAGY (H. E.) et SMITH (A. F.). — *The sandwich seal in the development and control of sealing glasses*. Canadian Ceramic Soc. 38 1969 p. 63-8.
23. TAKAGI (K.). — *On the sealabilities of glass to kovar*. Symposium sur le contact du verre chaud avec le métal. Scheveningen 26-29 mai 1964 Union Scientifique continentale du Verre p. 807-48.
24. KAPEL (L.) et KROON (J. H.). — *Glass on metals and metallic oxides. Wettability phenomena*. Comptes rendus du Symposium sur le contact du verre chaud avec le métal. Scheveningen 1964 p. 739-62 Union Scientifique Continentale du Verre.
25. TAKAMORI (T.) et TOMOZAWA (M.). — *Behaviour of interlayers of glass to tungsten seals*. J. Amer. Ceramic Soc. 48 n° 8 août 1945 p. 405-9.
26. ABENDROTH (R. P.). — *Oxide formation and adherence on an iron-cobalt-nickel glass sealing alloy*. Materials Res. and Standards sept. 1965 p. 459-66.
27. *Stress release in glass. A phenomenon involving viscosity as a variable with time*. J. Amer. Ceramic Soc. 19 1943 p. 45-54.
28. TURNBULL (J. C.). — *Tension stresses in glass coating and in glass-metal seals in the annealing range*. J. Amer. Ceramic Soc. 41 n° 9 1958 p. 373-6.
29. *Glass to metal sealing process*. Electronic new products oct. 1968 p. 186-8.
30. WALLIS (G.) et POMERANTZ (D. I.). — *Field assisted glass-metal sealing*. J. Appl. Physics 40 n° 10 sept. 1969 p. 3946-9.
31. DAVEZAC (J. P.). — *Etude des fissures dans les scelllements verre-métal réalisés par chauffage par induction haute fréquence*. Verres Réfractaires 24 n° 4-5 juil.-oct. 1970 p. 174-84.
32. SALT (P. J.). — *The formation of glass to metal seals by high frequency induction heating*. Glass Technology 8 n° 5 1967 p. 127-30.
33. GUYER (E. M.). — *High frequency electric glasswelding*. Trans. Electrochemical Soc. 79 1941.
34. GUYER (E. M.). — *High frequency heating brings new developments in electronic and industrial glassware*. Electronic Industries déc. 1946.
35. GUYER (E. M.). — *Electric sealing in the space age*. Glass Industry avr. 1969 p. 186-90.
36. DORGELO (E. G.). — *Verre poudré*. Rev. Techn. Philips 8 n° 1 janv. 1946 p. 1-7.
37. DORGELO (E. G.). — *Sintered glass*. Glass Industry 27 n° 7 juil. 1946 p. 347.
38. HOGAN (R. E.). — *Solder glasses*. Chemical Technology 1 janv. 1971 p. 41-3.
39. DALTON (R. H.). — *Solder glass sealing*. J. Amer. Ceramic Soc. 30 n° 3 1956 p. 109-12.
40. MARTIN (F. W.) et ZIMAR (F.). — *Properties and applications of devitrifying solder glasses*. Sixth Symposium on the Art of Glassblowing 1961 Amer. Sci. Glassblowers Soc.
41. McMILLAN (P. W.), PARTRIDGE (G.), HODGSON (B. B.) et HEAP (H. R.). — *Sealing glass-ceramic to metals*. Glass Technology 7 n° 4 août 1966 p. 121-7 et 128-33.
42. SACK (W.), SCHEIDLER (H.) et PETZOLDT (J.). — (Comportement à la cristallisation des verres pour soudures). Glasstechnische Berichte 41 n° 4 avr. 1968 p. 138-45.
43. MONNERAYE (M.). — *Le scellement métal-céramique. Un renouveau du scellement non métallique*. Rev. Techn. Philips n° 5 sept.-oct. 1970 p. 23-35.
44. RAWSON (R.) et DANTON (E. P.). — *The glass sealing properties of titanium and zirconium*. Brit. J. Appl. Physics 5 oct. 1954 p. 352-3.
45. McMILLAN (P. W.), PARTRIDGE (G.) et WARD (F. R.). — *Glass ceramic for use in silicon semiconductor applications*. J. Materials Science 4 1969 p. 634-40.
46. FORBES (D. W.). — *Solder glass seals in semiconductor packaging*. Glass Technology 8 n° 2 avr. 1967 p. 32-42.
47. SCOTT (W. J.). — *Glass in integrated circuits*. Electronics Power mars 1969 p. 94-5.
48. SUNNERS (B.). — *The case for an in house glass technology*. Insulation avril 1967 p. 50-5.
49. ROSSETTI (P.). — *La glassivation*. Toute l'Électronique juin 1971 p. 20-3.
50. BINGHAM (K. C.), DAVIES (S. E.), McMILLAN (P. W.). — *Application of glass-ceramic in a microelectronics substrats*. — Symposium on electro-technical glasses London 30 septembre au 2 oct. 1970.
51. PEARSON (A. D.) et TYNES (A. R.). — *Light guidance in glass media*. Bull. Amer. Ceramic Soc. 49 n° 11 1970 p. 969-73.
52. MOUNTVALA (A. J.) et FREDAN (S. W.). — *Semi conducting glasses promise low cost electronics*. Ceramic Industry 94 n° 6 1970 p. 62-5.
53. *Multiplicateurs tubulaires d'électrons*. Acta Electronica 1^{er} cahier 14 jan. n° 1 1971 ; 2^e cahier 14 jan. n° 2 1971.
54. DUBOIS (J. H.). — *Glass Bonded mica expands uses*. Ceramic Industry Magazine juin 1966 p. 60-2.
55. MACKENSIE (J. D.). — *Semi conducting glass-bonded mica. A new electronic ceramic composite*. American Ceramic Soc. Bull. 45 n° 5 1966 p. 539-40.

Ouvrages d'intérêt général

- PEYCHES (J.). — *Utilisation nouvelle des propriétés fines des verres*. Silicates Techniques n° 3 sept.-oct. 1966 p. 613-24.
- Comptes rendus du symposium sur le contact du verre chaud avec le métal*. Scheveningen 26-29 mai 1964. Union Scientifique Continentale du Verre.
- Comptes rendus du symposium sur la surface du verre et ses traitements modernes*. Luxembourg. juin 1967. Union Scientifique Continentale du verre.
- PARTRIDGE (J. A.). — *Glass to metal seals*. 1949 Soc. Glass Technology.
- SHAND (E. B.). — *Glass engineering handbook*. 471 p. 19 x 23 fig. 2^e éd. 1958 McGraw Hill.
- VOLF (M. B.). — *Technical glasses*. 466 p. 14 x 22 fig. 1961 Pitman.
- MOREY (G. W.). — *Properties of glass*. 1938 Reinhold Publ. Corp.
- KOHL (V. H.). — *Materials technology for electron tubes*. 1951 Reinhold Publ. Corp.
- HOLLAND (L.). — *The properties of glass surfaces*. — Chapman and Hall. 1966.
- STANDWORTH (J. E.). — *Physical properties of glass*, sous la direction de JACKSON (W.), FRÖHLICH (H.) et MOTT (N. F.) 1953 Oxford University Press.
- GYORGY KORANYI. — (Surface properties of silicate glasses) (en anglais) 1963 Akademiai Kiado.
- DAY (R. K.). — *Glass research methods*. 1953 Industrial Publications Inc.
- KINGERY (W. D.). — *Ceramic fabrication processes*. 1958 John Wiley.