

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 704 355

② N° d'enregistrement national : 90 02018

⑤ Int Cl^s : H 01 L 21/56

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 20.02.90.

⑬ Priorité : 21.02.89 US 312457.

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 28.10.94 Bulletin 94/43.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : *Société dite DOW CORNING CORPORATION — US.*

⑱ Inventeur(s) : Haluska Loren Andrew et Keith Winton Michaël.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Cabinet de Boisse De Boisse L.A. & Colas J.-P.

① Procédés pour la formation de revêtements céramiques notamment sur des dispositifs électroniques.

② L'invention concerne un procédé pour la formation de revêtements céramiques ou de type céramique, monocouche ou multicouche, à basse température, sur des substrats sensibles à la chaleur.

Le procédé comprend les étapes consistant à enduire le substrat d'une solution comprenant une résine d'hydrogénosilsesquioxane diluée dans un solvant, à évaporer le solvant pour déposer ainsi un revêtement précurseur de matière céramique sur le substrat, puis à transformer le revêtement précurseur en une matière céramique contenant du bioxyde de silicium en chauffant le revêtement précurseur entre environ 40°C et environ 400°C en présence d'ozone qui augmente la vitesse à laquelle progresse la transformation en matière céramique et qui permet à cette transformation de s'effectuer aux basses températures. D'autres couches de matières céramiques peuvent être déposées sur la couche initiale en tant que couches de protection à effet de passivation et/ou de barrière.

Application à la protection des dispositifs électroniques.

FR 2 704 355 - A1



Il est souhaitable que les circuits et dispositifs électroniques et autres substrats non métalliques puissent être utilisés dans une certaine gamme de conditions ambiantes. En outre, de nombreuses applications des dispositifs électroniques actuels font grand cas des questions de dimensions et de poids. Par exemple, les circuits électroniques utilisés dans les véhicules spatiaux, les satellites et les avions doivent non seulement être capables de résister à une grande diversité de conditions ambiantes, mais ils doivent également être compacts et légers en service. Afin de protéger de tels dispositifs et substrats contre la chaleur, l'humidité et les forces d'abrasion, on a eu recours dans la technologie à un certain nombre de procédés pour revêtir les dispositifs et substrats afin d'éviter, ou tout au moins réduire au minimum, l'exposition des dispositifs ou substrats à ces conditions ambiantes.

Des tentatives antérieures visant à protéger les circuits électroniques ont mis en oeuvre l'enrobage des circuits dans des résines polymères. Cependant, ces techniques ont ajouté une épaisseur et un poids considérables aux circuits. De plus, les revêtements polymères avaient tendance à absorber l'humidité du milieu ambiant, ce qui conduisait finalement à une détérioration ou une panne des circuits. A l'heure actuelle, certains circuits sont enveloppés dans des emballages céramiques qui les protègent d'une exposition au milieu ambiante. Bien que les emballages céramiques soient relativement sûrs, ils ajoutent considérablement à l'épaisseur et au poids du circuit. De plus, ils sont relativement coûteux à fabriquer car l'emballage doit généralement être vidé de son air, le dispositif doit être introduit, puis l'emballage doit être scellé.

Des causes courantes de panne des circuits électroniques comprennent la formation de microfissures ou de vides dans la passivation de surface d'un dispositif, tel qu'une microplaquette de semi-conducteur, ce qui

permet l'introduction d'impuretés provenant du milieu ambiant. Par exemple, les ions sodium (Na^+) et chlorure (Cl^-) peuvent pénétrer dans les dispositifs électroniques et interrompre la transmission de signaux électriques. De plus, la présence d'humidité et/ou de substances chimiques organiques volatiles peut également affecter nuisiblement les performances des dispositifs électroniques. Une matière ou couche de revêtement unique peut être insuffisante pour répondre aux exigences toujours croissantes de l'industrie électronique. Plusieurs propriétés du revêtement, telles que la micro-dureté, la résistance à l'humidité, la propriété de barrière aux ions, l'adhérence, la ductilité, la résistance à la traction et l'équilibrage des coefficients de dilatation thermique, doivent être obtenues par l'utilisation d'un certain nombre de couches protectrices minces appliquées sur le dispositif électronique.

Plus récemment, des revêtements céramiques monocouche et multicouche légers ont été mis au point pour revêtir les dispositifs électroniques. Par exemple, les brevets des E.U.A. N° 4 753 855 et N° 4 756 977 proposent de former des revêtements céramiques en préparant un mélange dans un solvant d'une résine d'hydrogénosilsesquioxane, seule ou en association avec un précurseur d'oxyde métallique, qui est ensuite appliqué sur la surface d'un dispositif électronique. Le revêtement appliqué est transformé en matière céramique à des températures comprises entre environ 200 et 1000°C pour former une couche céramique contenant du bioxyde de silicium. Il est également dit que d'autres couches de revêtement céramique offrent des propriétés supplémentaires de protection et de recouvrement. Ces autres couches peuvent comprendre d'autres revêtements de matières céramiques ou de type céramique contenant du silicium, du silicium et du carbone ou du silicium, du carbone et de l'azote.

Bien que les techniques révélées dans les deux

brevets des E.U.A. précités soient efficaces pour produire des revêtements céramiques contenant du bioxyde de silicium à une température d'environ 200 à 1000°C, la transformation en matière céramique de la résine d'hydrogénosilsesquioxane est très lente à l'extrémité inférieure de cet intervalle de températures en sorte que, pour une production pratique, il faut employer des températures d'au moins 400°C. Bien que certains dispositifs électroniques puissent résister à ces températures plus élevées, d'autres dispositifs, tels que ceux contenant des composants à l'arséniure de gallium, ne peuvent pas résister à des températures de 400°C et plus. En outre, la durée pendant laquelle le dispositif est exposé à une température donnée peut être déterminante en ce sens que de courtes durées d'exposition à une température donnée peuvent être acceptables, tandis que de plus longues durées d'exposition à la même température peuvent provoquer une détérioration et une panne du dispositif électronique.

Par conséquent, on a encore besoin dans la technologie d'un revêtement céramique léger et mince et d'un procédé d'application qui puissent être utilisés sur des dispositifs électroniques sensibles à la chaleur et d'autres substrats sensibles à la chaleur. En outre, on a encore besoin d'une technique de formation de matière céramique qui opère rapidement à des températures inférieures à 400°C environ.

La présente invention répond à ce besoin en fournissant un revêtement monocouche ou multicouche en matière céramique ou de type céramique, qui peut être appliqué à des substrats sensibles à la chaleur tels que des dispositifs électroniques. De plus, la présente invention fournit un procédé dans lequel la transformation en matière céramique du revêtement s'effectue à des températures aussi basses qu'environ 40°C.

Selon un aspect de la présente invention, il est proposé un procédé de formation d'un revêtement céramique

ou de type céramique sur un substrat, lequel procédé consiste à enduire le substrat d'une solution comprenant une résine d'hydrogénosilsesquioxane diluée dans un solvant, puis à évaporer le solvant, de manière à déposer
5 sur le substrat un revêtement précurseur de matière céramique. La solution contenant l'hydrogénosilsesquioxane peut être appliquée sur le substrat par toute technique classique appropriée telle que la pulvérisation, l'enduction au trempé, l'enduction par ruissellement ou
10 l'enduction à la tournette. Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, le substrat est un dispositif électronique ou une tranche de silicium.

Le revêtement précurseur de matière céramique est ensuite transformé en une matière céramique contenant du
15 bioxyde de silicium par chauffage du revêtement précurseur à une température comprise entre environ 40 et environ 400°C en présence d'ozone. On a constaté que la présence d'ozone augmente la vitesse de la transformation en matière céramique et permet d'effectuer la transformation
20 du en matière céramique du revêtement à des températures plus basses que cela n'était possible jusqu'à présent dans la technologie. L'ozone peut être produit dans une décharge électrique ou en utilisant une source de lumière ultraviolette en présence d'oxygène. La lumière
25 ultraviolette doit avoir de préférence une longueur d'onde inférieure à 200 nanomètres, de préférence dans l'intervalle de 185 à 200 nanomètres.

L'étape de transformation en matière céramique doit être exécutée en présence d'une atmosphère qui contient de
30 l'oxygène comme source d'ozone. L'air à la pression atmosphérique normale convient. Il est également possible d'utiliser une atmosphère enrichie en oxygène ou une atmosphère d'oxygène pur, bien que cela ne soit pas indispensable. On a constaté en outre que la présence de
35 vapeur d'eau dans l'atmosphère améliore également la transformation en matière céramique. Dans un mode préféré de réalisation, la transformation en matière céramique du

revêtement est effectuée en la présence simultanée d'ozone et de vapeur d'eau.

En outre, on a constaté que la présence de certains précurseurs d'oxydes métalliques dans la solution d'enduction, seuls ou en association avec une petite quantité de catalyseur au platine, augmentent également la vitesse de la transformation aux plus basses températures. Les précurseurs d'oxydes métalliques qui sont utilisables dans la mise en pratique de la présente invention comprennent des compositions solubles dans lesquelles le métal du précurseur d'oxyde métallique est l'aluminium, le titane ou le zirconium et dans lesquelles le métal porte un substituant alcoolate, cétonate, dicétonate, silanolate ou glycolate. Le catalyseur au platine peut éventuellement être présent dans la solution d'enduction en un taux compris entre environ 15 et environ 200 ppm. En variante, la solution d'enduction peut contenir le catalyseur au platine et la résine d'hydrogénosilsesquioxane sans précurseur d'oxyde métallique additionnel.

La couche de revêtement de bioxyde de silicium transformé en matière céramique, déposée à partir de la solution contenant la résine d'hydrogénosilsesquioxane, peut agir comme couche d'aplanissement sur la surface d'un dispositif électronique. D'autres couches de revêtement constituées de matières céramiques peuvent être déposées sur la couche initiale et agir comme couches protectrices de passivation et/ou de barrière. Ces autres couches peuvent être déposées en utilisant un certain nombre de techniques incluant, sans aucune limitation, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma, le dépôt chimique en phase vapeur chimique assisté par un métal, des procédés thermiques ou faisant usage d'un laser. Un autre procédé que l'on peut employer consiste à appliquer une solution de produit précurseur de matière céramique sur la surface du substrat, ce qui est suivi d'une pyrolyse pour

transformer le produit en une matière céramique. Pour des substrats sensibles à la chaleur, la température de pyrolyse doit être maintenue aussi basse que possible, de préférence inférieure à 400°C.

5 Par exemple, la seconde couche d'un système de revêtement à deux couches peut consister en une couche de passivation choisie parmi une couche contenant du silicium et de l'azote, une couche contenant du silicium et du carbone et une couche contenant du silicium, du carbone et
10 de l'azote. La couche contenant du silicium et de l'azote peut être appliquée sur la couche d'aplanissement initiale par dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'ammoniac ; dépôt
15 chimique en phase vapeur activé par plasma d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane , halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'ammoniac ; ou transformation en matière céramique d'un polymère précurseur de matière céramique contenant du silicium et
20 de l'azote.

La couche contenant du silicium, du carbone et de l'azote peut être appliquée sur la couche d'aplanissement par dépôt chimique en phase vapeur d'hexaméthylidisilazane ; dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma
25 d'hexaméthylidisilazane ; dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou leurs mélanges, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane et, de plus, en présence d'ammoniac ; ou dépôt chimique en
30 phase vapeur activé par plasma d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane, et, de plus, en présence d'ammoniac. La couche contenant du silicium et du
35 carbone peut être déposée par dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, halogénosilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6

atomes de carbone pour former la couche de passivation.

Une autre couche, formant barrière, qui est destinée à conférer des propriétés d'étanchéité au système de revêtement, peut être appliquée sur la couche de passivation. Cette couche de barrière consiste de préférence en une couche contenant du silicium, choisie parmi une couche de silicium, une couche contenant du silicium et du carbone, une couche contenant du silicium et de l'azote et une couche contenant du silicium, du carbone et de l'azote. La couche de silicium peut être appliquée sur la couche de passivation par dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, halogénosilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux ; dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma d'un silane, halogénosilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux ; ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par un métal d'un silane, halogénosilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux. La couche contenant du silicium et du carbone peut être appliquée par dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, alkylsilane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane ; ou dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma d'un silane, alkylsilane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane, ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane.

La couche contenant du silicium et de l'azote peut être déposée par dépôt chimique en phase vapeur d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'ammoniac ; dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma d'un silane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'ammoniac ; ou transformation en matière céramique d'un polymère précurseur de matière céramique contenant du silicium et de l'azote. La couche contenant du silicium,

du carbone et de l'azote peut être déposée par dépôt chimique en phase vapeur d'hexaméthylidisilazane ; dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma d'hexaméthylidisilazane ; dépôt chimique en phase vapeur
5 d'un silane, alkylsilane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane et, de plus, en présence d'ammoniac ; ou
10 dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma d'un silane, alkylsilane, halogénosilane, halogénodisilane, halogénopolysilane ou mélange d'entre eux, en présence d'un alcane de 1 à 6 atomes de carbone ou d'un alkylsilane et, de plus, en présence d'ammoniac.

Par conséquent, un but de la présente invention est
15 de fournir un revêtement monocouche ou multicouche de matière céramique ou de type céramique, qui peut être appliqué à des substrats sensibles à la chaleur tels que des dispositifs électroniques. De plus, un but de la présente invention est de fournir un procédé dans lequel
20 la transformation en matière céramique de la couche d'hydrogénosilsesquioxane s'effectue à des températures aussi basses qu'environ 40°C. Ces avantages de la présente invention, ainsi que d'autres, ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

25 La présente invention repose sur la découverte selon laquelle un revêtement céramique ou de type céramique contenant du bioxyde de silicium peut être formé sur un substrat à des températures inférieures à celles enseignées par la technique antérieure, et ce en exposant
30 la couche de précurseur de matière céramique à de l'ozone pendant la transformation en matière céramique. La présente invention est particulièrement utile pour l'application d'un revêtement protecteur monocouche ou multicouche sur des substrats sensibles à la chaleur tels
35 que des dispositifs et circuits électroniques. Ceci est réalisé en appliquant une couche de résine d'hydrogénosilsesquioxane sur la surface du substrat, puis

en chauffant la couche en présence d'ozone pour transformer la couche en une matière céramique contenant du bioxyde de silicium. D'autres couches de matières céramiques ou de type céramique peuvent ensuite être
5 appliquées en recouvrement pour une protection supplémentaire du substrat.

Les revêtements de la présente invention sont utiles non seulement comme revêtements protecteurs pour mettre des dispositifs électroniques à l'abri du milieu ambiant,
10 mais également comme revêtements protecteurs sur d'autres substrats non métalliques sensibles à la chaleur tels que des matières plastiques, y compris, par exemple, des polyimides, des époxydes, le polytétrafluoréthylène et ses copolymères, des polycarbonates, des résines
15 acryliques et des polyesters. Les revêtements peuvent également servir de couches diélectriques, couches diélectriques dopées pour produire des dispositifs analogues à des transistors, systèmes à base de liant chargé de pigment pour produire des condensateurs et des
20 dispositifs analogues à des condensateurs, des dispositifs multicouche, des dispositifs tridimensionnels, des dispositifs à silicium-sur-isolant (SOI), des dispositifs à super-réseau, etc.

Telle qu'on l'emploie dans la présente invention,
25 l'expression "de type céramique" désigne les matières pyrolysées qui ne sont pas totalement dépourvues de carbone et/ou d'hydrogène résiduel, mais qui sont par ailleurs de nature céramique. En outre, les expressions "dispositif électronique" et "circuit électronique"
30 s'entendent comme incluant, sans y être limitées, des dispositifs et circuits tels que des dispositifs à base de silicium, des dispositifs à base d'arséniure de gallium, des réseaux de mise au point optique, des dispositifs opto-électroniques, des cellules photovoltaïques, des
35 dispositifs optiques, des couches diélectriques, des couches diélectriques dopées pour produire des dispositifs analogues à des transistors, des systèmes de liant chargé

de pigment pour produire des condensateurs et des dispositifs analogues à des condensateurs, des dispositifs multicouche, des dispositifs tridimensionnels, des dispositifs à silicium-sur-isolant et des dispositifs à super-réseau.

La présente invention représente un perfectionnement par rapport aux procédés de formation de revêtement décrits et revendiqués dans les brevets des E.U.A. N° 4 756 977 et N° 4 753 855. Par l'exposition des couches d'hydrogénosilsesquioxane à l'ozone, la transformation en matière céramique de la ou des couches s'effectue à des températures plus basses et/ou à de plus grandes vitesses. Ainsi, le procédé de la présente invention permet une transformation de la couche en matière céramique à des températures aussi basses qu'environ 40°C. De plus, le procédé de la présente invention a pour effet que le processus de transformation en matière céramique progresse, à une température donnée, à une vitesse très supérieure à celle des procédés décrits dans les brevets précités.

Selon la présente invention, la couche d'aplanissement initiale est constituée d'une résine d'hydrogénosilsesquioxane $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ où n est un nombre entier de 10 à 1000, la résine ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 800 à 2900 et un poids moléculaire moyen en poids de 8000 à 28 000. La résine est diluée avec un solvant tel que le n-heptane ou le toluène de telle façon que la concentration d'hydrogénosilsesquioxane dans la solution soit d'environ 0,1 à environ 25 % en poids. La résine d'hydrogénosilsesquioxane peut être préparée selon les enseignements du brevet des E.U.A. N° 3 615 272 au nom de Frye et collaborateurs et de J. Am. Chem. Soc., 92, page 5586 (1970), Frye et collaborateurs. Lorsqu'on prépare les résines d'hydrogénosilsesquioxane par les réactions décrites par Frye et collaborateurs, il est généralement préférable d'utiliser du toluène comme solvant, en opérant de manière à éviter ou minimiser

l'élévation de la température au-dessus des conditions ambiantes et à neutraliser avec un agent doux tel que le carbonate de calcium au lieu de laver jusqu'à neutralité. La solution de précurseur de matière céramique dans le solvant est appliquée sur un substrat et on laisse le solvant s'évaporer dans les conditions ambiantes. La couche de précurseur de matière céramique peut être appliquée par un certain nombre de techniques classiques, y compris, sans y être limitées, l'enduction à la tournette, l'enduction au trempé, la pulvérisation ou l'enduction par ruissellement.

De cette manière, on dépose une couche de polymère précurseur de matière céramique d'aplanissement que l'on transforme ensuite en matière céramique en exposant la couche à de l'ozone à une température comprise entre environ 40 et environ 400°C. L'ozone peut être engendré commodément par exposition d'oxygène à une source de lumière ultraviolette. La source de lumière ultraviolette peut être toute source disponible qui est capable d'émettre de la lumière ultraviolette dans la plage des longueurs d'ondes d'environ 185 à environ 200 nanomètres, comme par exemple une lampe à quartz à vapeur de mercure. De cette manière, une mince couche d'aplanissement constituée de matière céramique ou de type céramique est appliquée sur le substrat.

Des atmosphères contenant de l'oxygène sont utilisées pendant la transformation de la couche en matière céramique pour fournir une source d'ozone. On peut utiliser une atmosphère ambiante normale. Cependant, on a constaté que des atmosphères enrichies en oxygène ou des atmosphères d'oxygène pur augmentent la vitesse de transformation en matière céramique. On pense que l'action de la lumière ultraviolette sur l'oxygène de l'atmosphère dissocie l'oxygène gazeux en oxygène atomique et ozone. L'oxygène atomique et l'ozone sont ensuite supposés faciliter l'oxydation de l'hydrogénosilsesquioxane pendant le chauffage pour former une couche contenant du bioxyde

de silicium aux basses températures employées dans la pratique de la présente invention. En outre, on a constaté que la présence de vapeur d'eau conjointement à l'ozone augmente également la vitesse de transformation en matière
5 céramique.

De plus, on a également constaté que la présence de petites quantités de catalyseur au platine dans la couche augmente la vitesse de transformation de l'hydrogénosilsesquioxane en bioxyde de silicium. Le
10 platine peut être ajouté à la solution d'enduction sous la forme d'une composition à base de platine organique et être présent en une proportion d'environ 15 à 200 ppm, par rapport au poids de la résine en solution. La présence de ces faibles quantités de platine est supposée catalyser
15 l'oxydation de l'hydrogénosilsesquioxane pendant le chauffage.

La présente invention peut également avoir recours à la présence de certains précurseurs d'oxydes métalliques dans la couche d'aplanissement initiale. Ainsi, la résine
20 d'hydrogénosilsesquioxane peut être diluée dans la solution par des compositions de précurseurs d'oxydes métalliques de zirconium, titane et/ou aluminium qui peuvent être transformées à des températures basses et à des vitesses de réaction relativement rapides, en présence
25 d'ozone, en couches d'aplanissement constituées d'une matière céramique ou de type céramique. L'expression "précurseurs d'oxydes métalliques" s'entend comme incluant des composés métalliques contenant un groupe alcoxy, acyloxy ou autre groupe organique contenant de l'oxygène,
30 lié au métal par l'oxygène, et susceptibles d'être hydrolysés et ultérieurement pyrolysés pour produire un oxyde métallique dans les conditions de transformation en matière céramique établies ici.

En pratique, la résine d'hydrogénosilsesquioxane est
35 diluée dans un solvant tel que décrit ci-dessus et mélangée avec un précurseur d'oxyde métallique de zirconium, titane et/ou aluminium tel que le tétra-n-

propoxy-zirconium ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) ou le tétra-isobutoxy-
titane ($Ti[OCH_2CH(CH_3)_2]_4$). De préférence, la quantité de
précurseur d'oxyde métallique ajouté à la solution est
telle qu'il en résulte environ 0,1 à 30 % en poids d'oxyde
5 métallique dans les couches transformées en matière
céramique. La solution dans le solvant est ensuite
appliquée sur un substrat comme décrit ci-dessus et le
solvant est évaporé. La couche est ensuite transformée en
matière céramique en présence d'ozone à une température
10 située entre 40°C et environ 400°C.

De cette manière, on peut préparer des couches de
matières céramiques ou de type céramique constituées de
 SiO_2/ZrO_2 , SiO_2/TiO_2 , $SiO_2/TiO_2/ZrO_2$, SiO_2/Al_2O_3 , etc. En
modifiant le mélange d'hydrogénosilsesquioxane avec des
15 différents précurseurs d'oxydes métalliques, on peut
produire des revêtements céramiques ou de type céramique
ayant différents coefficients de dilatation thermique,
comme cela est enseigné dans le brevet des E.U.A.
N° 4 753 855 précité. On peut ainsi équilibrer les
20 caractéristiques de dilatation thermique de la matière du
substrat avec celles de la couche, de manière à minimiser
la formation de fissures ou vides lors de cycles
thermiques.

Il est bien entendu que des couches céramiques
25 d'aplanissement peuvent être formées par des applications
multiples de solutions de résine d'hydrogénosilsesquioxane
soit avant l'opération de transformation en matière
céramique, soit avec transformation en matière céramique
avant chaque nouvelle application de résine
30 d'hydrogénosilsesquioxane. Naturellement, lorsqu'on opère
par applications multiples, les couches céramiques peuvent
être toutes identiques ou bien elles peuvent varier par
l'incorporation d'autres précurseurs d'oxydes métalliques
dans la solution d'enduction. Un tel procédé à
35 applications multiples peut être employé pour produire
des couches céramiques ayant jusqu'à environ 2 micromètres
d'épaisseur.

La couche d'aplanissement ainsi produite peut ensuite être recouverte d'une ou plusieurs autres couches de matières céramiques ou de type céramique, qui peuvent agir comme couches de passivation, couches de barrière à la diffusion, couches résistantes à l'abrasion, etc. Ces autres couches de revêtement offrent également de la résistance aux impuretés ioniques telles que les chlorures. Elles peuvent contenir du silicium, du silicium et du carbone, du silicium et de l'azote ou du silicium, du carbone et de l'azote, et elles peuvent être appliquées par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur, de dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma ou d'autres techniques appropriées.

Lorsqu'on utilise une couche contenant du silicium et de l'azote, des polymères précurseurs de matière céramique contenant du silicium et de l'azote convenant pour être utilisés dans la présente invention sont bien connus dans la technologie et comprennent les silazanes, disilazanes, polysilazanes et silazanes cycliques. D'autres matières appropriées qui peuvent être utilisées sont décrites dans les brevets des E.U.A. N° 4 753 855 et N° 4 756 977 précités. Ces polymères précurseurs de matière céramique doivent pouvoir être transformés en une matière céramique ou de type céramique ou autre substrat à des températures acceptables pour le dispositif électronique particulier à revêtir. En général, ces polymères précurseurs sont le plus efficacement transformés en matière céramique à des températures d'environ 400°C et plus.

Une couche d'un polymère précurseur de matière céramique contenant du silicium et de l'azote peut être appliquée en diluant tout d'abord le polymère pour former une solution à faible teneur en solides (c'est-à-dire de 0,1 à 10, 0 % en poids) dans un solvant organique tel que le n-heptane ou le toluène. On applique ensuite la solution contenant le polymère sur la surface de la couche d'aplanissement contenant du bioxyde de silicium en

employant toute technique classique appropriée telle que l'enduction à la tournette, l'enduction au trempé, la pulvérisation ou l'enduction par ruissellement et on laisse le solvant s'évaporer. La couche de précurseur
5 ainsi déposée est ensuite transformée en matière céramique par chauffage. On peut produire par ce procédé des couches minces de matières céramiques ou de type céramique ayant une épaisseur comprise entre environ 1 et 1500 nanomètres.

En variante, on peut utiliser des techniques de
10 dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma et de dépôt chimique en phase vapeur assisté par métal pour déposer la deuxième couche et les couches suivantes de revêtement sur la matière de substrat. Ainsi, des couches contenant du silicium, du silicium et du carbone, du
15 silicium et de l'azote, ou du silicium, du carbone et de l'azote peuvent être déposées par ces techniques. Un procédé préféré pour le dépôt d'une couche supérieure contenant du silicium à une température relativement basse est le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté
20 par métal décrit dans la demande de brevet des E.U.A. N° 835 029 déposée le 2 février 1986 au nom de Sudarsanan Varaprath et intitulée "Silicon-containing Coatings and a Method for Their Preparation". Les conditions à hautes températures des techniques classiques de dépôt chimique
25 en phase vapeur peuvent limiter les types de substrats pouvant être revêtus. Par exemple, les dispositifs électroniques qui ne peuvent résister à des températures supérieures à 400°C sans détérioration doivent être revêtus en utilisant des techniques autres que les
30 techniques classiques de dépôt chimique en phase vapeur, par exemple la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par métal, mentionnée ci-dessus.

La mise en oeuvre de la présente invention permet l'application de revêtements céramiques ou de type
35 céramique à des substrats qui sont sensibles à la chaleur. Par exemple, certains dispositifs électroniques récents contenant des composants à l'arséniure de gallium sont

extrêmement sensibles à la chaleur, de sorte qu'ils ne peuvent résister qu'à une température maximale d'environ 350°C pendant environ 30 minutes. Ainsi, les plus basses températures de la présente invention et les plus grandes vitesses de transformation en matière céramique sont particulièrement utiles dans l'application de revêtements protecteurs à de tels dispositifs.

Les exemples non limitatifs suivants permettent de mieux comprendre la présente invention.

10 Exemple 1

On dilue dans du n-heptane un polymère précurseur de matière céramique contenant une résine d'hydrogénosilsesquioxane, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$, produit par la méthode de Frye et collaborateurs susmentionnée, jusqu'à une concentration en matière solide de 0,75 % en poids. De plus, on ajoute également à la solution 18 ppm de platine (par rapport au poids de résine en solution) sous la forme de dichlorure de bis(diéthylthio)platine $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}]_2\text{PtCl}_2$. On applique ensuite la solution par ruissellement sur un substrat formé par un cristal de bromure de potassium mesurant 38,5 mm x 19,5 mm x 4 mm et on laisse le solvant s'évaporer à la température ambiante.

On transforme ensuite en matière céramique le revêtement précurseur déposé, dans une chambre réactionnelle dans les conditions atmosphériques ambiantes normales pendant une période d'environ 9,5 heures et à une température située dans l'intervalle de 20°C à 40°C. Pendant la transformation, on expose également le revêtement à de l'ozone en utilisant une source de lumière ultraviolette émettant dans la plage de 185 à 366 nanomètres pour engendrer de l'ozone. La source de lumière UV est une lampe à quartz à vapeur de mercure, modèle T0606B fabriqué par UVOCS Inc., Montgomeryville, Pennsylvanie.

35 On effectue des analyses de spectre infrarouge à des intervalles de 90 minutes sur le revêtement au bout des temps d'exposition indiqués dans le Tableau I ci-dessous.

On mesure le taux de conversion de la résine d'hydrogénosilsesquioxane en bioxyde de silicium par la présence et l'amplitude d'un pic spectral à environ 2245 cm^{-1} . On détermine le pourcentage de conversion en calculant le rapport de l'amplitude des pics spectraux à 2245 cm^{-1} . La présence de groupes SiH dans la composition provoque l'apparition d'un pic à cette longueur d'onde, tandis que l'absence de ce pic indique l'oxydation de tous les groupes SiH en groupes SiO. Comme on peut le voir, une transformation pratiquement totale du revêtement en matière céramique s'effectue en environ 8,0 à 9,5 heures à une température maximale de 40°C.

Tableau I

	Temps d'exposition à 20°C-40°C	% de conversion de $(\text{HSiO}_3/2)_n$ en SiO ₂
15	0,5 h	18,4
	2,0	36,7
	3,5	50,0
	5,0	64,3
20	6,5	88,0
	8,0	96,9
	9,5	100,0

A titre de comparaison, les spectres infrarouges d'un revêtement de la même composition pyrolysée à 400°C, mais sans ozone dans l'atmosphère normale indiquent qu'une transformation sensiblement totale (c'est-à-dire l'absence de groupes SiH dans les spectres) prend environ 4,25 heures.

Exemple 2

On applique par ruissellement la même solution de polymère précurseur de matière céramique qu'à l'Exemple 1, mais avec 9 ppm de platine, sur un substrat formé par un cristal de bromure de potassium et on laisse le solvant s'évaporer. On chauffe le revêtement à un maximum de 55°C dans un réacteur tubulaire de 25,4 mm durant une période de 8 heures tout en l'exposant à l'ozone engendré par une lampe à quartz à vapeur de mercure émettant dans la plage

des longueurs d'ondes ultraviolettes de 185 à 579 nanomètres. L'analyse spectrale du revêtement indique une transformation en matière céramique sensiblement totale de l'échantillon en 8 heures, comme le montrent les résultats rapportés au Tableau II ci-dessous.

Tableau II

	Temps d'exposition à environ 55°C (maximum)	% de conversion de $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ en SiO_2
	1 h	21,2
10	3	63,6
	6	97,0
	8	>99,0

Exemple 3

On applique par ruissellement la même solution de polymère précurseur de matière céramique qu'à l'Exemple 2 sur un substrat formé par un cristal de bromure de potassium et on la laisse s'évaporer. A des fins de comparaison, on applique par ruissellement la même solution de polymère précurseur de matière céramique, mais sans platine, sur un second substrat de bromure de potassium. On expose les revêtements à de l'ozone engendré par une lumière ultraviolette émise par une lampe à quartz à vapeur de mercure (lampe à immersion Ace Glass, modèle 78-25-30, 100 watts, de Conrad Hanovia) à 200°C dans une chambre réactionnelle. Les résultats de conversion sont rapportés au Tableau III ci-dessous. Comme on peut le voir, la présence de platine dans le revêtement a pour résultat une plus grande vitesse de transformation en matière céramique.

Tableau III

<u>Echantillon</u>	% de conversion de $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ en SiO_2		
	<u>1 h</u>	<u>2 h</u>	<u>3 h</u>
$(\text{HSiO}_{3/2})_n + \text{Pt}$	72,6	98,1	100,0
$(\text{HSiO}_{3/2})_n$	45,2	73,1	91,2

35 Exemple 4

On applique par ruissellement le même polymère précurseur de matière céramique qu'à l'Exemple 3 sur une

tranche de silicium carrée de 25,4 mm et on le laisse sécher à l'air pendant 20 minutes. D'autre part, on applique également le même polymère précurseur de matière céramique, mais avec addition de 12 ppm de Pt (sous forme de $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_2$) (par rapport au poids de la résine), sur une tranche de silicium carrée de 25,4 mm et on le laisse sécher à l'air pendant 20 minutes.

On chauffe ensuite les revêtements dans l'air à 200°C pendant trois périodes d'une heure, mais en l'absence d'ozone ou d'une source de lumière ultraviolette engendrant de l'ozone. Les spectres infrarouges sont relevés initialement, puis à chaque intervalle d'une heure pour mesurer la transformation des revêtements en matière céramique. Comme on peut le voir d'après les résultats donnés au Tableau IV ci-dessous, la transformation en matière céramique en l'absence d'ozone, telle que mesurée par les pics spectraux à 2245 cm^{-1} (conversion des liaisons Si-H en Si-O), est négligeable et considérablement plus lente que pour les mêmes revêtements de résine en présence d'ozone.

Tableau IV

Echantillon	% de conversion de $(HSiO_{3/2})_n$ en SiO_2		
	1 h	2 h	3 h
$(HSiO_{3/2})_n$	<10	<10	<10
$(HSiO_{3/2})_n + Pt$	<10	<10	<10

Exemple 5

On prépare une première solution de polymère précurseur de matière céramique consistant en une résine d'hydrogénosilsesquioxane (0,75 % en poids de matière solide) et on la mélange avec $Al(C_5H_7O_2)_3$ (0,75 % en poids de matière solide) dans un rapport molaire 75/25 (c'est-à-dire le rapport des atomes de Si aux atomes de Al) pour produire une solution dans la méthyléthylcétone. On prépare une seconde solution de polymère d'hydrogénosilsesquioxane précurseur de matière céramique (0,75 % en poids de matière solide) et on la mélange avec $Zr(C_5H_7O_2)_4$ (0,99 % en poids de matière solide) dans un

rapport molaire 75/25 (c'est-à-dire le rapport des atomes de Si aux atomes de Zr) pour produire une solution à 1 % en poids de matière solide dans la méthyléthylcétone. Le second échantillon contenait également 60 ppm de platine (sous forme de $\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$). On enduit par ruissellement des substrats séparés de cristal de bromure de potassium avec chaque solution. Après séchage à l'air pendant 20 minutes, on relève les spectres infrarouges. On soumet alors les échantillons à de l'ozone comme à l'Exemple 3 à 200°C dans une chambre réactionnelle. On relève périodiquement les spectres infrarouges et les résultats sont rapportés au Tableau V ci-dessous.

Tableau V

Echantillon	% de conversion de $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ en SiO_2		
	1 h	2 h	3 h
$(\text{HSiO}_{3/2})_n / \text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$	46,9	70,3	95,3
$(\text{HSiO}_{3/2})_n / \text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$	91,5	97,9	100,0

Exemple 6

On applique par ruissellement les solutions dans la méthyléthylcétone de polymère précurseur de matière céramique consistant en résine d'hydrogénosilsesquioxane et mélangées respectivement avec $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ et $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, provenant de l'Exemple 5, sur des tranches de silicium carrées de 25,4 mm et on les laisse sécher à l'air pendant 20 minutes. Pour cet Exemple, l'échantillon contenant $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ contient 12 ppm de platine (sous forme de $\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$). On chauffe les tranches revêtues dans l'air à 200°C pendant trois intervalles d'une heure, mais en l'absence d'ozone ou d'une source de lumière ultraviolette. On relève les spectres infrarouges par intervalles d'une heure. Comme on peut le voir d'après les résultats du Tableau VI ci-dessous, la transformation en matière céramique en l'absence d'ozone, telle que mesurée par les pics spectraux à 2245 cm^{-1} (conversion des liaisons Si-H en Si-O), est négligeable et considérablement inférieure à celle obtenue avec les mêmes revêtements de résine en présence d'ozone

(voir Exemple 5).

Tableau VI

<u>Echantillon</u>	<u>% de conversion de $(\text{HSiO}_3/2)_n$ en SiO_2</u>		
	<u>1 h</u>	<u>2 h</u>	<u>3 h</u>
5 $(\text{HSiO}_3/2)_n / \text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$	<10	<10	<10
$(\text{HSiO}_3/2)_n / \text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$	15	25	40

Exemple 7

On prépare une solution de polymère précurseur de matière céramique consistant en une résine d'hydrogénosilsesquioxane et on la dilue pour obtenir une solution à 10 % en poids de matière solide dans le n-heptane. On ajoute également à la solution 173 ppm de platine (sous forme de $\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$). On applique la solution à une tranche de silicium carrée de 25,4 mm et à un dispositif logique au GaAs du type "gigabit" référencé 10G001-4F en appliquant la solution à la tournette sur les éléments à 3000 tr/min pendant 10 secondes. On sèche les revêtements à l'air, puis les chauffe à 300°C dans l'air tout en les exposant à l'ozone engendré par la lumière ultraviolette émise par une lampe à quartz à vapeur de mercure, comme dans les exemples précédents. Le dispositif au GaAs est utilisable après transformation du revêtement en matière céramique. Des analyses spectrales infrarouges de la conversion des revêtements sont rapportées sur le Tableau VII ci-dessous.

Tableau VII

<u>Echantillon</u>	<u>% de conversion</u>
	<u>de $(\text{HSiO}_3/2)_n$ en SiO_2</u>
30 $(\text{HSiO}_3/2)_n + \text{Pt}$	<u>1 h</u> > 90 %

Exemple 8

On prépare la même solution de polymère précurseur de matière céramique que dans l'Exemple 5 et l'applique à la tournette sur une tranche de silicium carrée de 25,4 mm et le même type de dispositif au GaAs, à 3000 tr/min pendant 70 secondes. On sèche les revêtements à l'air, puis les chauffe à 300°C dans une atmosphère d'oxygène

saturée de vapeur d'eau (O_2 ayant barboté dans H_2O), tout en étant exposés à de l'ozone comme à l'Exemple 5. Le dispositif au GaAs est utilisable après transformation du revêtement en matière céramique. Des analyses spectrales infrarouges de la conversion des revêtements sont rapportées au Tableau VIII ci-dessous. Comme on peut le voir, la transformation en matière céramique progresse plus rapidement en présence d'une atmosphère d'oxygène et de vapeur d'eau.

10

Tableau VIII

<u>Echantillon</u>	<u>% de conversion</u> <u>de $(HSiO_{3/2})_n$ en SiO_2</u> <u>1 h</u>
$(HSiO_{3/2})_n + Pt$	100 %

15

On enduit par ruissellement une tranche de silicium carrée de 25,4 mm avec une solution de polymère précurseur de matière céramique contenant 0,8 % en poids de $(HSiO_{3/2})_n$ et 0,85 % en poids de $Ti(OC_4H_9)_4$ avec 12 ppm de Pt (sous forme de $Pt(O_2C_5H_7)_2$) dans le n-heptane, puis on la laisse sécher à l'air pendant 20 minutes. On enduit à la tournette un dispositif CMOS 14011B de Motorola avec la solution de polymère précurseur de matière céramique, à 2000 tr/min pendant une période de 15 secondes. On enduit également à la tournette une plaquette de circuit en polyimide (stabilité thermique jusqu'à 280°C) mesurant 38,1 x 50,8 mm, avec la même solution à 2000 tr/min pendant 15 secondes. On les laisse tous deux sécher à l'air pendant 20 minutes environ.

30

On chauffe tous les éléments enduits pendant 3 intervalles d'une heure à 200°C dans l'air tout en les exposant à l'ozone engendré par la lumière ultraviolette émise par une lampe à quartz à vapeur de mercure comme dans les exemples précédents. On relève les spectres infrarouges des échantillons avant le chauffage et à chaque intervalle d'une heure. La variation d'absorption par Si-H à 2245 cm^{-1} indique qu'une importante conversion en Si-O a eu lieu au bout de 3 heures (taux de conversion

35

d'au moins 70 %) dans chaque cas.

A titre de comparaison, on applique par ruissellement la même solution de polymère précurseur de matière céramique sur une tranche de silicium carrée de
5 25,4 mm, on la sèche à l'air pendant 20 minutes, puis on la chauffe dans l'air à 200°C pendant 3 intervalles d'une heure. On relève les spectres infrarouges initialement, avant le chauffage, et au bout de chaque intervalle d'une
10 des liaisons Si-H en Si-O est plus lente que celle présentée par les échantillons qui ont été exposés à l'ozone.

Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et qu'on pourra y
15 apporter diverses modifications sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la formation d'un revêtement céramique ou de type céramique sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 (a) enduire ledit substrat d'une solution comprenant une résine d'hydrogénosilsesquioxane diluée dans un solvant ;

(b) évaporer ledit solvant pour déposer ainsi un revêtement précurseur de matière céramique sur ledit
10 substrat ; et

(c) transformer ledit revêtement précurseur de matière céramique en une matière céramique contenant du bioxyde de silicium, en chauffant ledit revêtement précurseur de matière céramique à une température située
15 entre environ 40°C et environ 400°C, en présence d'ozone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ozone est engendré par une source de lumière ultraviolette.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
20 ce que l'ozone est engendré par une source de décharge électrique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de transformation en matière céramique est effectuée en présence de vapeur d'eau.

25 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution contient également un précurseur soluble d'oxyde métallique, le métal contenu dans ledit précurseur d'oxyde métallique étant l'aluminium, le titane ou le zirconium et ledit métal portant un substituant
30 alcoolate, cétonate, dicétonate, silanolate ou glycolate.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution contient également du platine.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit substrat est un dispositif électronique.

35 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit substrat est une tranche de silicium.

9. Procédé pour la formation d'un revêtement

multicouche céramique ou de type céramique sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(I) (a) enduire ledit substrat d'une couche
5 d'aplanissement comprenant une solution d'une résine d'hydrogénosilsesquioxane diluée dans un solvant ;

(b) évaporer ledit solvant pour déposer ainsi un revêtement précurseur de matière céramique sur ledit substrat ; et

10 (c) transformer ledit revêtement précurseur de matière céramique en une matière céramique contenant du bioxyde de silicium, en chauffant ledit revêtement précurseur de matière céramique à une température située entre environ 40°C et environ 400°C en présence d'ozone pour former
15 ladite couche d'aplanissement ;

(II) appliquer à ladite couche d'aplanissement une couche de passivation choisie parmi (i) une couche contenant du silicium et de l'azote, (ii) une couche contenant du silicium et du carbone et (iii) une couche
20 contenant du silicium, du carbone et de l'azote ; et

(III) appliquer à ladite couche de passivation une couche contenant du silicium choisie parmi (i) une couche de silicium, (ii) une couche contenant du silicium et du carbone, (iii) une couche contenant du silicium et de
25 l'azote et (iv) une couche contenant du silicium, du carbone et de l'azote, si bien qu'est obtenu un revêtement multicouche céramique ou de type céramique.

10. Procédé pour la formation d'un revêtement céramique ou de type céramique à double couche sur un
30 substrat, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(I) (a) enduire ledit substrat d'une couche d'aplanissement comprenant une solution d'une résine d'hydrogénosilsesquioxane diluée dans un solvant ;

35 (b) évaporer ledit solvant pour déposer ainsi un revêtement précurseur de matière céramique sur ledit substrat ; et

(c) transformer ledit revêtement précurseur de matière céramique en une matière céramique contenant du bioxyde de silicium, en chauffant ledit revêtement précurseur de matière céramique à une température située entre environ
5 40°C et environ 400°C en présence d'ozone pour former ladite couche d'aplanissement ; et

(II) appliquer à ladite couche d'aplanissement une couche de passivation choisie parmi (i) une couche contenant du silicium et de l'azote, (ii) une couche
10 contenant du silicium et du carbone et (iii) une couche contenant du silicium, du carbone et de l'azote, si bien qu'est obtenu un revêtement céramique ou de type céramique à double couche.