

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 26.01.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.07.94 Bulletin 94/30.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: THOMSON-CSF — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bureau Jean-Marc et Bernard François.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Esselin Sophie.

⑤4 Procédé d'obtention de polymère à permittivité réduite.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite. Ce procédé comprend après le dépôt d'une solution de polymère dans un solvant A, sur un substrat S, la démixtion de la couche préalablement réalisée, puis l'évaporation du solvant A. Ce procédé permet la réalisation d'une couche microporeuse de polymère thermostable dont la permittivité est notablement réduite. Les couches ainsi réalisées sont particulièrement intéressantes en tant que support ou isolant entre les différents niveaux d'interconnexions des dispositifs électroniques.

FR 2 700 883 - A1



1

PROCEDE D'OBTENTION DE POLYMERE A PERMITTIVITE REDUITE

Le domaine de l'invention est celui des dispositifs électroniques et plus particulièrement celui des matériaux utilisés comme support ou comme isolant entre les différents niveaux d'interconnexions des dispositifs électroniques.

Généralement on recherche des matériaux diélectriques présentant une permittivité la plus faible possible, de façon à minimiser les phénomènes de pertes diélectriques et de couplages capacitifs, responsables de l'atténuation et de la distorsion des signaux électriques. Dans le cas de circuits à grande vitesse, la vitesse de propagation des signaux, inversement proportionnelle à la racine carrée de la permittivité du diélectrique, est également un facteur important.

Parmi les diélectriques actuellement les plus intéressants pour des applications de type interconnexions en microélectronique, les polymères présentent l'intérêt d'avoir des permittivités plus faibles que les isolants inorganiques comme l'illustre le tableau ci-dessous.

		Permittivité à 1 kHz
Inorganique	SiO ₂	4
	Si ₃ N ₄	6 à 10
	Al ₂ O ₃	7 à 9
Organique	Polyimide	3 à 3,5
	Polyimide fluoré	2,5 à 3
	PPQ	2,7

Parmi les polymères, le polyimide est le matériau le plus fréquemment utilisé car il présente une excellente combinaison de propriétés pour les applications citées précédemment ; à savoir une grande stabilité thermique, une bonne résistance chimique et une facilité de mise en oeuvre.

La constante diélectrique dépendant de la structure chimique du polymère, on a cherché à réduire la constante diélectrique de polymères de type polyimide en modifiant la structure et notamment par des substitutions de groupements fluorés. Ainsi, de nouvelles structures thermostables telles que les polyphenylquinoxalines (PPQ) ou les polybenzocyclobutènes (BCB) présentent des permittivités plus faibles que les polyimides. Cependant, cette diminution s'accompagne de modifications telles que la diminution de la stabilité thermique ou

celle de la résistance chimique, pertes de propriétés mécaniques ou bien encore mauvaise adhérence, rendant ces matériaux globalement moins performants que des polymères thermostables de type polyimide. Dans ce contexte, l'invention propose un procédé d'élaboration de polymères thermostables ne cherchant pas à
5 modifier la nature chimique de polymères thermostables classiques mais ayant pour but de leur conférer une structure particulière microporeuse, lors du dépôt de ces polymères sur un substrat (S), de façon à obtenir des polymères expansés dont la permittivité électrique est ainsi réduite. Ce procédé présente de plus l'avantage de ne pas introduire d'impureté.

10 Ce procédé permet de disposer de couches de diélectriques isolants, thermostables à permittivité réduite. Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite, déposable en couche mince, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 • la réalisation d'une couche C_1 de polymère dissous dans un solvant A , sur un substrat S ;
- la démixtion de la couche C_1 provoquant l'apparition d'une couche hétérogène à deux phases ;
- l'élimination du solvant A permettant d'obtenir une couche C_2 de polymère ayant une structure microporeuse de permittivité réduite.

20 Le procédé selon l'invention peut avantageusement réaliser la démixtion de la couche C_1 , par immersion de cette couche déposée sur le substrat S , dans un liquide B non solvant du polymère mais miscible avec le solvant A , de manière à réaliser l'opération de séparation de phase. L'élimination du solvant A peut alors être effectuée simultanément avec celle du produit B , par traitement
25 thermique.

L'opération de démixtion peut également être effectuée par refroidissement de la couche C_1 à une température T_1 à laquelle apparaît la séparation de phase. L'élimination du solvant A peut être effectuée sous vide à la température T_1 .

30 Le procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre une étape préalable à la réalisation de la couche C_1 , consistant à réaliser une couche intermédiaire d'accrochage C_0 , sur le substrat S , ceci afin d'assurer une très bonne adhérence de la couche poreuse sur le substrat.

Cette couche d'accrochage peut être réalisée à partir d'une solution de
35 polymère thermostable utilisé ultérieurement pour élaborer la couche C_1 de polymère expansé. Il convient dans ce cas de sécher la couche C_0 tout en ne la

récuissant pas totalement afin de pouvoir allier à cette couche la future couche C₁ lors du traitement thermique final.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape intermédiaire, succédant au dépôt de la solution de polymère dans un solvant A sur
5 un substrat, consistant à évaporer sommairement en surface le solvant A de manière à densifier la zone superficielle de la couche, avant de procéder à l'étape d'inversion de phase. Cette étape permet d'augmenter l'étanchéité et d'assurer un bon état de surface à la couche poreuse.

Le procédé selon l'invention est notamment intéressant dans le cas des
10 polyimides qui présentent de très bonnes qualités en tant que matériaux diélectriques pour composants électroniques. Dans ce cas précis, le procédé selon l'invention utilise une solution de précurseur de polyimide dissous dans un solvant A. Le procédé conduit à la formation d'une couche poreuse de précurseur, ladite couche étant alors transformée par un traitement thermique approprié en une
15 couche poreuse de polyimide.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre et de l'exemple donné à titre non limitatif :

Dans le procédé selon l'invention, la couche C₁ peut être obtenue à partir d'une solution de polymère dissous dans un solvant A, déposée sur un
20 substrat S selon les techniques classiques telles que la centrifugation à la tournette ou la méthode de "spray". Dans les procédés classiques, cette couche est alors séchée directement après dépôt pour obtenir un polymère dense. Dans le procédé de l'invention on applique sur cette couche liquide un procédé dit de séparation de phase qui va lui conférer après traitement thermique, une structure cellulaire, donc
25 une faible densité et une faible permittivité. Par le procédé de séparation de phase on transforme la solution constituée par le polymère dissous dans le solvant A, au départ homogène, en un système hétérogène comprenant une phase riche en polymère constituant après séchage un réseau solide et une phase pauvre en polymère constituant un réseau de pores. Un procédé d'inversion de phase facile de
30 mise en oeuvre peut consister en la coagulation d'une solution obtenue en l'immergeant dans un bain de produit B non solvant du composé dissous dans la solution et miscible avec le solvant A. Selon cette méthode, le polymère utilisé dans l'invention est dissous dans un solvant, de manière à être déposé en couche mince sur un substrat, pouvant être un support d'interconnexion, l'ensemble étant
35 ultérieurement immergé dans un non-solvant du polymère. Après élimination du solvant et du non-solvant par séchage on obtient un polymère "expansé" c'est-à-dire ayant une structure microporeuse et donc présentant une faible densité et une

faible conductivité thermique. Typiquement la couche ainsi élaborée peut avoir une épaisseur comprise entre 1 μm et quelques centaines de microns.

Pour améliorer l'adhérence de la couche poreuse sur le substrat S, on peut réaliser une couche intermédiaire d'accrochage par dépôt classique d'un promoteur d'adhérence compatible avec le polymère constituant la couche poreuse. Il peut s'agir de promoteurs tels que les aminosilanes et plus particulièrement le chélate d'aluminium dans le cas des polyimides. Cette couche d'accrochage peut également avantageusement être réalisée avec le même polymère que celui de la couche poreuse. Dans ce cas on réalise préalablement une couche classique de polymère, séchée de façon incomplète de manière à favoriser l'accrochage de la couche ultérieure C_0 .

De même pour augmenter les propriétés finales de la couche C_0 , en étanchéité et en état de surface le dépôt de la solution polymère dans un solvant A peut être suivi d'un séchage sommaire, effectué notamment par chauffage ou flux gazeux et ce avant l'étape de coagulation. Cette opération de séchage sommaire peut être réalisée par un flux de gaz chaud circulant au-dessus de la couche C_1 ou par introduction du substrat S recouvert de la couche C_1 , dans une étuve, l'ensemble étant déposé sur une plaque refroidie, disposée dans l'étuve, l'élément nécessaire de l'opération étant le gradient de température devant être obtenu au sein de la couche C_1 .

Lorsque la couche poreuse de matériau diélectrique à permittivité réduite est réalisée sur un support d'interconnexion, on peut effectuer la gravure de vias de connexion de manière analogue à celle réalisée sur des couches de polymères denses, utilisés en microélectronique. Ces vias peuvent avantageusement être obtenus par gravure plasma ou photoablation par laser excimère. De plus, la structure cellulaire de la couche poreuse permet de graver cette dernière à une vitesse supérieure à la vitesse de gravure du même polymère non expansé. On peut ainsi réaliser des couches d'épaisseur plus importantes en gardant le même procédé de gravure.

De même, la métallisation des interconnexions peut être réalisée selon les techniques classiques et avec métaux déjà connus pour avoir une bonne compatibilité avec le polymère dense. Dans le cas de polyimides, il peut s'agir de métallisation par de l'aluminium ou un bicouche titane/cuivre.

Exemple de réalisation de polyimide expansé

Sur un substrat destiné à servir de support d'interconnexion, on réalise une première couche mince de solution d'acide polyamique, précurseur de polyimide dissous dans la N-MéthylPyrrolidone ; cet acide étant par exemple du

PIQ 13 Hitachi. La couche est obtenue par centrifugation à la tournette, la dilution de la solution et la vitesse de centrifugation étant ajustées afin d'obtenir une épaisseur finale de l'ordre de 0,5 μm . Cette couche est alors séchée 10 minutes à 200°C de manière à réaliser une couche d'accrochage.

- 5 On réalise sur cette couche, la couche destinée à être expansée. Pour cette couche, la solution est plus concentrée et la vitesse de centrifugation est réduite afin d'obtenir une épaisseur plus importante.

Afin de densifier la zone superficielle, le solvant est évaporé sommairement en surface dans une étuve ventilée à 80°C pendant 2 minutes.

- 10 L'inversion de phase est ensuite effectuée en plongeant le substrat enduit dans une grande quantité de méthanol sous agitation. Le méthanol est ici utilisé comme produit B non solvant miscible avec la N-MéthylPyrrolidone (solvant A) ; le produit B utilisé pouvant être également un autre alcool ou un solvant chloré. Au bout de quelques minutes, la couche à l'origine transparente, devient
15 totalement diffusante lors de la séparation du milieu en deux phases.

- La couche est alors séchée sous vide puis traitée thermiquement à 300°C pour obtenir la transformation du précurseur en polyimide. On obtient une couche dont la densité mesurée est de l'ordre de 0,7 (celle du polymère dense correspondant étant de 1,4). Par mesure capacitive dans l'épaisseur de la couche,
20 on mesure une permittivité relative de 1,7 (celle du polymère dense étant de 3,4) et un facteur de pertes diélectriques de l'ordre de 0,002.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite, déposable en couche mince, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - la réalisation d'une couche C_1 de polymère dissous dans un solvant A , sur un substrat S ;
 - 5 • la démixtion de la couche C_1 provoquant l'apparition d'une couche hétérogène à deux phases ;
 - l'élimination du solvant A permettant d'obtenir une couche C_2 de polymère ayant une structure microporeuse de permittivité réduite.
2. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

10 selon la revendication 1, caractérisé en ce que la démixtion de la couche C_1 est réalisée par immersion de l'ensemble comprenant la couche C_1 sur le substrat S , dans un liquide B non solvant du polymère mais miscible avec le solvant A , de manière à réaliser la séparation de phase.
3. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

15 selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable à la réalisation de la couche C_1 consistant à réaliser une couche intermédiaire d'accrochage C_0 sur le substrat S .
4. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

20 selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche d'accrochage C_0 est réalisée par dépôt d'une solution de polymère identique à celui de la couche C_1 dissous dans le solvant A , le dépôt étant suivi par l'évaporation du solvant A .
5. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

25 selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réalisation de la couche C_1 est suivie de l'évaporation sommaire du solvant A , pour densifier la zone superficielle de la couche, ladite évaporation étant effectuée avant l'opération de démixtion.
6. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

30 selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'évaporation sommaire est réalisée par circulation d'un gaz chaud au-dessus de la couche C_1 de manière à créer un gradient de température au sein de la couche C_1 .
7. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite

35 selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'évaporation sommaire est réalisée par l'introduction du substrat S recouvert de la couche C_1 dans une étuve, l'ensemble étant déposé sur une plaque refroidie disposée dans l'étuve, de manière à créer un gradient de température au sein de la couche C_1 .

8. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le polymère dissous dans le solvant A est un précurseur de polyimide.

5 9. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite selon la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement thermique de la couche C₂, est suivi d'un second traitement thermique à plus haute température de manière à transformer le précurseur en polyimide.

10 10. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le polymère est de l'acide polyamique dissous dans de la N-MéthylPyrrolidone.

11. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit B est un alcool.

15 12. Procédé d'obtention de polymère thermostable à permittivité réduite selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit B est un solvant chloré.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9300726
FA 482127

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 228 089 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 29 Novembre 1974 * revendications 1,12 *	1
X	WO-A-9 006 169 (BOARD OF REGENTS , THE UNIVERSITY OF TEXAS) 14 Juin 1990 * revendication 1 *	1,5,6
X	EP-A-0 223 709 (TERUMO CORPORATION) 27 Mai 1987 * revendication 1 *	1
X	EP-A-0 413 552 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 20 Février 1991 * revendication 9 *	1
A	GB-A-2 098 994 (UBE INDUSTRIES LTD.) 1 Décembre 1982	
A	US-A-3 705 118 (O.R.ABOLAFIA ET AL.) 5 Décembre 1972	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		H 01 B C 08 J
Date d'achèvement de la recherche 15-10-1993		Examineur STIENON P M E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		