

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 687 232

②1 N° d'enregistrement national :

93 01397

⑤1 Int Cl⁵ : G 03 F 1/02, 7/32, H 01 L 21/31

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.02.93.

③0 Priorité : 10.02.92 DE 4203781.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 13.08.93 Bulletin 93/32.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : E.I. DU PONT DE NEMOURS &
COMPANY — US.

⑦2 Inventeur(s) : Weigand Marion et Eilbeck Neville.

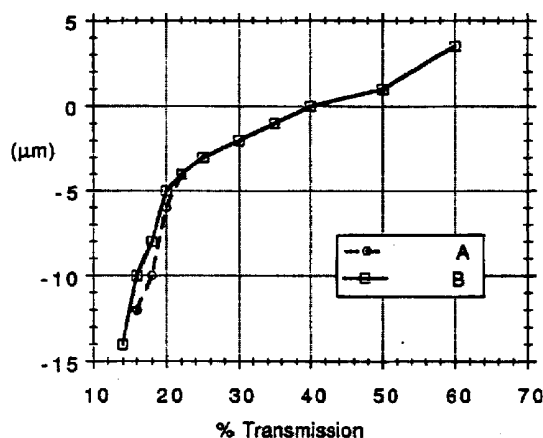
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Hirsch Conseil en Brevets
d'Invention.

⑤4 Procédé de développement et attaque simultanés de couches stratifiées à base de résine photosensible et de polyimide.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une structure en relief dans une couche, déposée sur un substrat, formé d'un polyimide, au moyen d'une résine photosensible opérant en mode positif, dans lequel le développement de la résine photosensible et l'attaque de la couche de polyimide sont réalisés en une opération avec le même fluide de traitement. Le fluide de traitement est un développeur de la résine photosensible opérant en positif et contient un additif et l'épaisseur des deux couches ainsi que la nature et la quantité de l'additif sont ainsi déterminées que le temps de mise en solution de la couche de polyimide représente 100 à 400%, de préférence 100 à 300%, du temps de mise en solution de la couche de résine photosensible.

La présente invention a aussi pour objet la solution de traitement pour la mise en œuvre du procédé qui consiste en une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium avec une normalité de 0,2 à 0,4 et une teneur en isopropanol de 2 à 8% en volume.



FR 2 687 232 - A1



PROCEDE DE DEVELOPPEMENT ET ATTAQUE SIMULTANES DE COUCHES
STRATIFIEES A BASE DE RESINE PHOTSENSIBLE ET DE POLYIMIDE

La présente invention a pour objet un procédé de fabri-
cation d'une structure en relief dans une couche, déposée sur
5 un substrat, formé d'un polyimide ou d'un précurseur de poly-
imide, au moyen d'une résine photosensible opérant en mode
positif, disposée provisoirement sur cette couche, dans le-
quel le développement de la résine photosensible et l'attaque
10 de la couche de polyimide sont réalisés en une opération avec
le même fluide de traitement.

Au cours de la fabrication de composants électriques et
électroniques, on utilise des structures en relief diélectri-
ques, aux températures élevées et à base de polyimides. Ces
15 couches sont fabriquées selon deux méthodes, soit on confère
directement une structure à une couche à base de polyimide,
soit on prépare une matrice en relief à partir d'un précur-
seur de polyimide (acide polyamique), le cas échéant déjà en
partie imidifié, que l'on soumet à un traitement thermique.
20 Dans ce qui suit, on comprendra le terme "polyimide" comme
embrassant aussi plus particulièrement les acides polyamiques
et les précurseurs de polyimide en partie imidifiés, qui par
traitement thermique ne sont transformés en polyimide qu'a-
près obtention de la structure en relief.

25 Pour la préparation de la matrice en relief, on peut
utiliser des polyimides sensibles aux radiations. Un procédé
usuel consiste en ce que l'on recouvre une couche de poly-
imide insensible aux radiations avec une résine photosensible
(photoresist), qui est soumise aux radiations au travers d'un
30 masque constitué de la matrice souhaitée, puis développée.

Ensuite, on peut obtenir la matrice en relief à partir du précurseur de polyimide et, au cours de cette étape, on soumet à une attaque, à l'aide d'un agent de gravure, les endroits auparavant libérés de résine photosensible. Enfin, la couche de résine photosensible est intégralement éliminée. Dans un but de simplification, il est souhaitable de mettre en oeuvre en une opération simultanément le développement de la résine photosensible et la gravure du précurseur de polyimide en n'utilisant qu'un fluide de traitement.

10 GB-A-2 234 365 décrit un tel procédé. Dans celui-ci, on prépare une couche de polyimide pour enrober à des fins de protection la matrice métallique d'une jauge extensométrique. Cette couche présente des évidements pour les bancs de contact. Ensuite, on place sur la matrice métallique l'une
15 après l'autre une couche de polyimide et une couche de résine photosensible opérant en mode positif. Après l'exposition pour la formation de la matrice, on procède à la liaison des couches à l'aide d'un agent de développement. Comme tous les agents de développement de la résine photosensible positive
20 imprègnent aussi le précurseur de polyimide, la gravure de la couche de polyimide se produit en même temps que le développement de la matrice en résine photosensible.

Un procédé analogue est décrit dans l'article "Pyralin® Polyimide Coatings" de E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.,
25 Wilmington, Delaware, U.S.A. (février 1990). Dans celui-ci, une couche placée sur une galette de silicium à base d'acide polyamique, en partie imidifiée, est recouverte d'une résine photosensible opérant en mode positif disponible dans le commerce, est exposée à travers un masque puis la couche de
30 résine photosensible est développée en une opération, et la couche de polyimide est gravée. En tant que fluides de traitement, conviennent les agents de développement pour résine photosensible opérant en mode positif disponibles dans le commerce ou les solutions aqueuses d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou de potassium ou l'hydroxyde de tétra-
35 alkylammonium. L'épaisseur de la couche de polyimide est comprise entre 1 et 2,5 μm .

Si on applique les procédés connus à la fabrication de structures en polyimide dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de 10 à 50 μm pour les couches ayant une épaisseur jusqu'à 10 μm , c'est-à-dire dont le rapport est de l'ordre d'environ 1, on conçoit qu'il est impossible d'un point de vue pratique de graver la couche à base de polyimide en même temps que de développer la résine photosensible, de sorte qu'elle corresponde de façon satisfaisante à la forme présenter par le masque d'exposition. Dans des conditions optimisés d'exposition et de développement, on peut à peine obtenir un résultat satisfaisant. La marge de transformation est si faible que, même avec des fluctuations minimales de l'exposition, de la température ou de l'activité de développement, du temps de développement, la couche de polyimide peut être soit éliminée trop largement, soit insuffisamment éliminée aux endroits à découvrir.

Un objet de la présente invention est donc de fournir un procédé pour le développement et la gravure simultanés d'un stratifié à base d'un précurseur de polyimide et d'une résine photosensible opérant en mode positif, qui n'est pas dépendant des fluctuations des conditions opératoires notables dans la pratique et qui conduit à des structures en polyimide, de qualité élevée, qui correspondent autant qu'il est possible aux dimensions du masque.

Cet objet est atteint par un procédé de fabrication d'une structure en relief dans une couche, déposée sur un substrat, formé d'un polyimide ou d'un précurseur de polyimide, au moyen d'une résine photosensible opérant en mode positif, disposée provisoirement sur cette couche, dans lequel le développement de la résine photosensible et l'attaque de la couche de polyimide sont réalisés en une opération avec le même fluide de traitement, le procédé étant caractérisé en ce que le fluide de traitement est un agent de développement de la résine photosensible opérant en mode positif et en ce qu'il contient un additif et en ce que l'épaisseur des deux couches ainsi que la nature et la quantité de l'additif sont déterminées de façon que le temps de mise en solution de la

couche de polyimide représente 100 à 400% du temps de mise en solution de la couche de résine photosensible.

Selon un mode de réalisation, les conditions opératoires sont choisies de telle sorte que le temps de mise en solution du polyimide représente 100 à 300% du temps de mise en solution de la résine photosensible.

Par "temps de mise en solution du polyimide", on entend ici la durée qui est au moins nécessaire pour que l'action du liquide de traitement élimine entièrement une couche de polyimide donnée, déposée en une fois sur le substrat utilisé, ayant l'épaisseur spécifié, et opérant dans les conditions opératoires prévues. Par "temps de mise en solution de la résine photosensible", on comprendra le temps de développement optimal d'une couche déposée en une fois et exposée de façon optimale, permettant la restitution fidèle des dimensions.

La demanderesse a maintenant découvert qu'un degré de transformation suffisant et une reproductibilité suffisante du résultat malgré les variations inévitables de l'exposition ne sont atteints que lorsque le déroulement dans le temps du développement de la résine photosensible est en étroite relation avec le déroulement dans le temps de l'élimination du polyimide.

La présente invention enseigne donc qu'il est possible, facilement, de déterminer à partir d'études préliminaires les conditions opératoires, qui permettent une transformation optimale.

L'homme du métier dispose de plusieurs possibilités pour adapter son procédé à l'enseignement de la présente invention. Le temps de mise en solution de la couche de polyimide dépend en particulier du degré d'imidification, de l'épaisseur de la couche, du genre et de la composition du fluide de traitement. Au contraire, le temps de mise en solution de la résine photosensible est particulièrement sensible au genre et à l'épaisseur de celle-ci et, le cas échéant, du genre et de la composition de la solution de traitement.

L'épaisseur de la couche de polyimide est dans la plupart des cas déterminée par le domaine d'utilisation et par

conséquent n'est pas librement modifiable. Grâce à la présente invention, il est possible d'obtenir des couches de polyimide allant jusqu'à 10 μm et de leur conférer une structure. Il est courant d'imidifier en partie la couche de pré-
5 curseurs de polyimide par traitement thermique avant le dépôt de la résine photosensible, pour améliorer l'adhésion du polyimide sur le substrat. On préfère dans le cadre de la présente invention que le degré d'imidification au cours de cette étape de procédé soit au plus de 20%. Le degré d'imi-
10 dification est défini ici comme la partie des groupes carboxyliques de l'acide polyamique susceptibles de s'imidifier, qui sont déjà transformés en groupe imide. Il appartient aux connaissances générales de l'homme du métier, par exemple d'après l'article cité ci-dessus, de déterminer le degré
15 d'imidification d'après le traitement thermique ou d'après une spectroscopie infrarouge d'échantillons partiellement imidifiés.

L'épaisseur de la couche de la résine photosensible peut, au contraire, être fixée en principe librement. Cependant, pour des raisons économiques, on utilise des couches
20 les plus minces possibles. De telles couches se dissolvent lors de leur exposition, pour la plupart relativement rapidement, dans les agents de développement classiques pour résine photosensible opérant en mode positif et il n'est donc
25 pas possible, en particulier lorsqu'on doit utiliser des couches de polyimide épaisses, d'ajuster les conditions opératoires du procédé pour que le rapport des temps de mise en solution soit compris dans l'intervalle selon la présente invention.

30 La présente invention a donc aussi comme objet d'ajouter un additif à l'agent de développement, qui accélère la dissolution du polyimide et/ou ralentit la dissolution de la résine photosensible. La quantité de cet additif est comprise entre 1 et 20% en volume, de sorte que, d'une part, au cours
35 de son emploi, il n'y ait pas d'appauvrissement et, d'autre part, il n'ait aucun effet négatif sur l'aptitude de la solution de traitement en tant qu'agent de développement de la

résine photosensible. Un intervalle préféré est de 2 à 8% en volume.

On utilise comme additif de préférence de l'isopropanol.

Les agents de développement utilisés dans la présente invention sont des solutions aqueuses alcalines. Elles peuvent contenir comme composant alcalin un hydroxyde alcalin ou de l'ammoniaque et, si besoin est, être tamponnées avec des sels. On utilise de préférence des solutions aqueuses d'hydroxydes de tétraalkylammonium, dans lesquels les groupes alkyles qui contiennent de 1 à 4 atomes de carbone sont identiques ou différents et peuvent aussi être substitués par des groupes hydroxyles. On utilise plus préférentiellement l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, on fixe simultanément les caractéristiques des couches, la composition de la solution de traitement et les conditions de traitement de sorte que le temps de mise en solution de la couche formé de résine photosensible soit de 10 à 20 secondes et celui de la couche en polyimide de 15 à 60 secondes.

La présente invention a aussi pour objet une solution de traitement préférée destinée à être utilisée dans le présent procédé. Celle-ci contient de l'hydroxyde de tétraméthylammonium en solution aqueuse, selon une normalité de 0,2 à 0,4, et 2 à 8% en volume d'isopropanol.

Les acides polyamiques utiles pour la préparation de couches de polyimide structurées sont synthétisés de manière connue à partir de dianhydride et de diamines primaires. Comme dianhydride, on peut utiliser à titre d'exemple:

- . dianhydride d'acide pyromellitique,
- . dianhydride d'acide benzophénonetétracarboxylique,
- . 2,2-bis(3,4-dicarboxyphényl)propanedianhydride,
- . 2,2-bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropanedianhydride;
- . dianhydride d'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique,
- . dianhydride d'acide 1,2,5,6-naphtalinetétracarboxylique.

Comme diamine primaire, on peut utiliser:

- . 4,4'-diaminodiphényléther,
- . m-phénylènediamine,

- . p-phénylènediamine,
- . m- ou p-xylylènediamine,
- . 4,4'-diaminobenzophénone,
- . 4,4'-diaminodiphénylméthane,
- 5 . 1,4-bis(p-aminophénoxy)benzène.

Les acides polyamiques sont dissous dans un solvant, par exemple le N-méthylpyrrolidone, la concentration étant comprise de préférence entre 10 et 30% en poids. La solution est déposée sur le substrat selon un procédé d'enduction
10 classique, par exemple par centrifugation, qui permet l'obtention d'une épaisseur de couche déterminée. Enfin, la couche est soumise à un traitement thermique pour le séchage et le cas échéant à une imidification partielle, ledit traitement thermique pouvant durer de 10 à 60 minutes, à une température
15 de 80 à 140°C.

La couche de résine photosensible peut être obtenue à partir de toutes résines photosensibles opérant en mode positif disponibles dans le commerce. Celles-ci contiennent classiquement un composant liant d'un polymère soluble en milieu
20 basique, par exemple un polymère phénolique ou une novolaque, et un composant sensible au rayonnement, par exemple un composé quinonediacyde ou composé conduisant à un acide. Les résines "photoresist" peuvent par ailleurs contenir d'autres additifs pour influencer la sensibilité spectrale, pour obtenir le mouillage et l'adhésion sur le substrat, pour un effet
25 plastifiant et pour augmenter la sensibilité à la lumière, comme par exemple la trihydroxybenzophénone, comme l'enseignant US-P-4 640 745 et US-P-4 626 492.

Le mélange de résine "photoresist" est utilisé sous la
30 forme de solutions, les solvants pouvant consister en cétone, éther ou ester aliphatique ainsi qu'en des aromatiques. A ceux-ci appartiennent à titre d'exemple: alkylèneglycolmonoalkyléther tel que éthylcellosolve ou butylglycol, cyclohexanone, butanone, butylacétal, toluène, xylène et leurs mélanges.
35 Le choix du solvant et des mélanges se fait essentiellement selon la nature de l'agent de liaison et du composant sensible aux rayonnements.

Grâce au procédé selon la présente invention, on peut obtenir des structures en relief qui présentent sensiblement les dimensions du masque. Mais il est aussi possible de produire de façon reproductible des fenêtres, qui correspondent, selon des limites inférieures ou supérieures déterminées, aux dimensions du masque. Ainsi, on peut travailler le cas échéant avec un nombre de masques coûteux plus restreint.

En général, le temps de traitement est réduit, lorsqu'on utilise à la place d'un simple agent de développement de photoresist un fluide de transformation selon la présente invention. Ceci apporte non seulement une rationalisation mais aussi un avantage au niveau de la qualité, puisque l'adhésion de la couche de polyimide sur le substrat est moins influencée de manière négative.

Dans le procédé selon la présente invention, le liquide de traitement peut être utilisé dans des conditions plus dures, c'est-à-dire que l'on peut traiter plus de pièces avec une quantité donnée, puisque le résultat dépend moins fortement de l'activité du liquide de traitement. De plus, l'additif selon la présente invention peut prévenir la formation de dépôts formés des résidus des couches éliminées.

Le présent procédé peut être utilisé pour la production de couches de polyimide structurées, qui sont des éléments constitutifs de circuits intégrés, circuits réduits montés sur céramique ou autres composants électroniques.

EXEMPLE DE MISE EN OEUVRE

On dépose sur une galette de silicium par un procédé d'enduction par centrifugation une couche d'apprêt d'adhésion puis une solution, dans de la N-méthylpyrrolidone, d'acide polyamique obtenu à partir d'anhydride d'acide pyromellitique et de 4,4'-diaminodiphényléther (Pyralin® type PI 2540 de E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, U.S.A.). On obtient, après un séchage de 30 minutes à 120°C, une couche de 9 µm d'épaisseur de polyimide préimidifié; sur cette couche, on dépose une couche de 2,5 µm d'épaisseur d'une résine photosensible selon l'exemple 1 du brevet US-P-4 626 492. Le stratifié est exposé au travers d'un masque, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression, avec

une énergie totale de 120 mJ/cm², et traité à 20°C avec un liquide dont la composition est donnée dans le tableau 1. Enfin, la couche de résine photosensible est éliminée par rinçage avec du n-butylacétate.

5 Le masque se compose de bandes laissant passer la lumière de 20 µm de large, espacées de 20 µm. Chacune des zones du masque est recouverte d'un filtre de lumière neutre dont le facteur de transmission est de 1 à 60%, de sorte que l'exposition derrière les zones libres du masque est de 1,2 à 10 72 mJ/cm².

On estime les temps de mise en solution des couches de polyimide et résine photosensible déposées en une seule fois sur le substrat comme il est indiqué dans la description.

TABEAU 1

15	<u>Essai</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	Solution de traitement	hydroxyde de tétraméthylammonium dans de l'eau, 0,27N	19 parts (en vol) d'hydroxyde de tétraméthylammonium dans de l'eau, 0,27N + 1 part (en vol) d'isopropanol
20	Durée total de traitement	120	60
	Temps de mise en solution résine photosensible.....	20	20
25	Temps de mise en solution polyimide	100	40

Pour apprécier l'avancement de la transformation, ici pour détecter la zone d'exposition, on mesure à l'aide d'un microscope, sur les patrons de bandes du polyimide, la largeur des espaces ouverts ("fenêtres"). La différence de la 30 largeur de la fenêtre par rapport à l'écartement des bandes du masque en fonction du facteur de transmission du filtre en lumière neutre, c'est-à-dire l'exposition, est représentée sur la figure 1. On ne considère à cette fin que les bandes d'exposition ayant une structure nettement façonnée, pour 35 lesquelles les fenêtres sont ouvertes jusqu'au substrat et les bandes ne sont pas endommagées.

Les résultats montrent que selon l'état de la technique (essai A), on n'obtient que des fenêtres avec une différence négative par rapport à la dimension du masque; pour des expositions supérieures, les bandes subissent même un phénomène
5 de gravure inverse. En outre, la courbe se poursuit de façon raide, c'est-à-dire que pour des variations faibles de l'exposition, la largeur de la fenêtre change relativement beaucoup. Le procédé selon la présente invention (essai B) montre en plus de cette caractéristique un domaine de traitement
10 préféré pour un facteur de transmission compris entre 25 et 60%, pour lequel la largeur de la fenêtre ne dépend que faiblement de l'exposition et pour lequel la dimension du masque est reproduite sans différence.

On obtient des résultats similaires lorsqu'on utilise,
15 comme résine photosensible, un matériau du commerce (AZ 1350 J, Hoechst AG, Francfort) et, comme liquide de traitement, un agent de développement du commerce (AZ 312 MIF + eau, 1 + 1) sans utiliser l'additif préféré selon l'invention, l'isopropanol, selon un rapport 1 + 19.

20 De même, on obtient des résultats similaires en utilisant comme précurseur de polyimide un acide polyamique obtenu à partir de dianhydride d'acide benzophénonetétracarboxylique et de 4,4'-diaminophényl'éther avec une partie de m-phénylène-diamine (Pyralin® type PI 2550 de E.I. Du Pont de Nemours &
25 Co., Inc., Wilmington, Delaware, U.S.A.).

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

30

35

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'une structure en relief dans une couche, déposée sur un substrat, formé d'un polyimide ou d'un précurseur de polyimide, au moyen d'une résine photosensible opérant en mode positif, disposée provisoirement sur cette couche, dans lequel le développement de la résine photosensible et l'attaque de la couche de polyimide sont réalisés en une opération avec le même fluide de traitement, caractérisé en ce que le fluide de traitement est un développeur de la résine photosensible opérant en positif et contient un additif et en ce que l'épaisseur des deux couches ainsi que la nature et la quantité de l'additif sont ainsi déterminées que le temps de mise en solution de la couche de polyimide représente 100 à 400%, de préférence 100 à 300%, du temps de mise en solution de la couche de résine photosensible.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le développeur de la résine photosensible opérant en mode positif est une solution aqueuse d'un hydroxyde de tétraalkylammonium, dans lequel le radical alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et peut être substitué avec de l'hydroxyle, de préférence une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif dans le fluide de traitement représente de 1 à 20% en volume, de préférence 2 à 8% en volume.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif est l'isopropanol.

5.- Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le degré d'imidation de la couche de polyimide est d'au plus 20%.

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le temps de mise en solution de la résine photosensible est de 10 à 20 secondes et le temps de mise en solution du polyimide est de 15 à 60 secondes.

7.- Solution de traitement pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, consistant en une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium avec une normalité de 0,2 à 0,4 et une teneur en isopropanol de 2 à 8% en volume.

Fig. 1

