

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international

(43) Date de la publication internationale  
22 août 2019 (22.08.2019)



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2019/158585 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/32 (2006.01)  
H05K 3/18 (2006.01) C23C 18/38 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/053548

(22) Date de dépôt international :

13 février 2019 (13.02.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1851215 14 février 2018 (14.02.2018) FR

(71) Déposant : **3D PLUS** [FR/FR] ; 408 rue Hélène Boucher,  
78530 BUC Cedex (FR).

(72) Inventeur : **VAL, Christian** ; 81 rue de Paris, 78470 Saint-  
Rémy-les-Chevreuse (FR).

(74) Mandataire : **HENRIOT, Marie-Pierre** ; MARKS &  
CLERK France, Conseils en Propriété Industrielle, Im-  
meuble VISIUM, 22 avenue Aristide Briand, 94117 AR-  
CUEIL Cedex (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: METHOD FOR METALLISING HOLES OF AN ELECTRONIC MODULE BY LIQUID PHASE DEPOSITION

(54) Titre : PROCEDE DE METALLISATION DE TROUS D'UN MODULE ELECTRONIQUE PAR DEPOT EN PHASE LIQUIDE

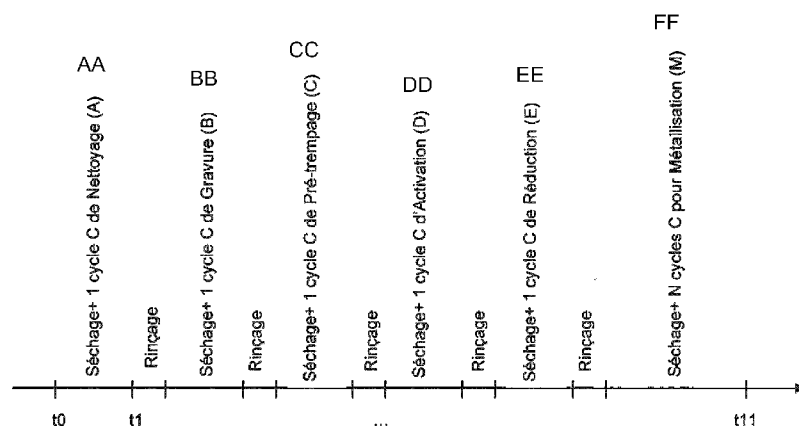


Fig 3

Rinçage = Rinsing

AA Drying + 1 cycle C of Cleaning (A)

BB Drying + 1 cycle C of Etching (B)

CC Drying + 1 cycle C of Pre-soaking (C)

DD Drying + 1 cycle C of Activation (D)

EE Drying + 1 cycle C of Reduction (E)

FF Drying + N cycles C for Metallisation (M)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the liquid phase deposition of metal layers in holes (11) of an electronic module (10) arranged in a tight enclosure (1), using a chemical liquid (4) comprising metal compounds for forming a metal layer. The depth P and diameter D of the holes are such that  $D > 80 \mu\text{m}$  and  $P/D > 10$ , and the method comprises at least one cycle (Cyc) comprising the following sub-steps: M1) pressurising the enclosure at a predetermined pressure P0 and filling the enclosure with the liquid; M2) degassing the holes by pressurising the enclosure at a lower pressure P1, where  $P1 < P0$ ; M3) repressurising the enclosure at the first pressure P0 and filling the enclosure with the liquid; M4) depositing a metal layer obtained from the liquid in the holes; M5) emptying the liquid from the enclosure; M6) explosively evaporating the liquid remaining in the holes by pressurising the enclosure at a lower

[Suite sur la page suivante]

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

pressure P2, where  $P2 < P1 < P0$ , and repeating, at least once, the cycle (Cyc) comprising the sub-steps M1 to M6 in order to iteratively obtain a new metal layer.

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé de dépôt en phase liquide de couches métalliques dans des trous (11) d'un module électronique (10) disposé dans une enceinte hermétique (1), à partir d'un liquide (4) chimique à composés métalliques destinés à former une couche métallique. Les trous ont une profondeur P et un diamètre D tels que  $D > 80 \mu m$  et  $P/D > 10$ , et le procédé comporte au moins un cycle (Cyc) comportant les sous-étapes suivantes : - M1) Mise sous une pression prédéterminée P0 de l'enceinte et remplissage de l'enceinte par le liquide, - M2) Dégazage des trous par mise sous une pression réduite P1 de l'enceinte, avec  $P1 < P0$ , - M3) Remise à la pression P0 de l'enceinte et remplissage de l'enceinte avec le liquide, - M4) Dépôt dans les trous d'une couche métallique issue du liquide, - M5) Vidage du liquide de l'enceinte, - M6) Evaporation explosive du liquide restant dans les trous par mise sous une pression réduite P2 de l'enceinte, avec  $P2 < P1 < P0$ , répétition au moins une fois du cycle (Cyc) comportant les sous-étapes M1 à M6 pour obtenir une nouvelle couche métallique par itération.

**PROCEDE DE METALLISATION DE TROUS D'UN MODULE ELECTRONIQUE PAR DEPOT  
EN PHASE LIQUIDE**

Le domaine de l'invention est celui des circuits électroniques, qu'il s'agisse de circuits imprimés (Printed Circuit Board ou PCB) ou de modules électroniques 3D c'est-à-dire ayant plusieurs niveaux de composants empilés. Certains modules électroniques (PCB ou 3D) sont munis de trous percés verticalement c'est-à-dire selon l'épaisseur du module. En effet, un circuit imprimé ou un module 3D comporte plusieurs niveaux horizontaux comportant des composants et des conducteurs électriques ; les trous métallisés souvent désignés vias traversent ces niveaux et permettent ainsi de connecter verticalement ces conducteurs entre eux par contact entre les trous métallisés et les sections de ces conducteurs affleurant au niveau des trous. Dans la suite on désigne par trou, un trou borgne (non traversant ou « blind hole » en anglais) ou un trou traversant. Bien sûr un module électronique peut comporter des trous borgnes et des trous traversants.

On utilise depuis l'origine la technologie de dépôt chimique sans courant pour métalliser ces trous et obtenir une couche métallique, avec éventuellement une étape de recharge électrochimique pour compléter la couche métallique alors désignée couche d'accrochage. Les progrès du dépôt chimique sans courant font qu'il est possible de déposer une couche de plusieurs microns sans passer par le dépôt électrochimique.

Il est connu de métalliser des trous par dépôt en phase liquide en immergeant le circuit imprimé ou le module électronique 3D dans un liquide comportant des composés métalliques qui libèrent des atomes métalliques venant se déposer sur les parois des trous pour former la couche métallique voulue.

La métallisation des parois de trous par dépôt en phase liquide, devient d'autant plus difficile que les trous ont un petit diamètre (horizontal) comparativement à leur profondeur (verticale). Le diamètre des trous intervient directement dans le rendement de dépôt ; on considère plus particulièrement des trous de petits diamètres, c'est-à-dire de 80  $\mu\text{m}$  ou plus. Des PCB ou des modules 3D peuvent avoir des épaisseurs de 1 à plusieurs millimètres d'épaisseur. Des ratios de forme R entre la profondeur du trou et son diamètre, supérieurs à 10 peuvent donc être atteints.

Plus le ratio de forme R entre la profondeur du trou et son diamètre s'accroît, plus la difficulté pour métalliser régulièrement ses parois en épaisseur et en composition s'accroît. Un ratio de forme R atteignant 10 pour un trou dont le diamètre serait de 100  $\mu\text{m}$  est considéré comme impossible à réaliser.

Le but de l'invention est de pallier ces inconvénients. En conséquence, il demeure à ce jour un besoin pour un procédé donnant simultanément satisfaction à l'ensemble des exigences précitées, en termes de métallisation de trous à facteur de forme  $R > 10$  et notamment de petits diamètres, d'un module électronique.

Le procédé selon l'invention est basé sur un dépôt en plusieurs couches.

Plus précisément l'invention a pour objet un procédé de dépôt en phase liquide de couches métalliques dans des trous d'un module électronique disposé dans une enceinte hermétique, à partir d'un liquide chimique à composés métalliques destinés à former une couche métallique. Il est principalement caractérisé en ce que les trous ont une profondeur P et un diamètre D tels que  $D > 80 \mu\text{m}$  et  $P/D > 10$ , et en ce que le procédé comporte au moins un cycle comportant les sous-étapes suivantes :

- M1) Mise sous une pression prédéterminée  $P_0$  de l'enceinte et remplissage de l'enceinte par le liquide,
- M2) Dégazage des trous par mise sous une pression réduite  $P_1$  de l'enceinte, avec  $P_1 < P_0$ ,
- M3) Remise à la pression  $P_0$  de l'enceinte et remplissage de l'enceinte avec le liquide,
- M4) Dépôt dans les trous d'une couche métallique issue du liquide,
- M5) Vidage du liquide de l'enceinte,
- M6) Evaporation explosive du liquide restant dans les trous par mise sous une pression réduite  $P_2$  de l'enceinte, avec  $P_2 < P_1 < P_0$ , et en ce que le cycle comportant les sous-étapes M1 à M6, est réitéré au moins une fois pour obtenir une nouvelle couche métallique par itération.

De préférence, préalablement au premier cycle, il comporte une sous-étape de séchage des trous par mise sous une pression réduite  $P_{min}$  de l'enceinte, avec  $P_{min} < P_2$ .

5      Préalablement à ce cycle de dépôt et à cette sous-étape de séchage, il comporte éventuellement plusieurs étapes préalables, dites de préparation avant dépôt, qui sont dans l'ordre :

- une étape de nettoyage des trous réalisée avec un liquide de nettoyage,
- une étape de gravure de sections de conducteurs interceptées par  
10      les trous, avec un liquide de gravure,
- une étape de pré-trempe avec un liquide de pré-trempeage améliorant le mouillage,
- une étape d'activation des parois des trous avec un liquide de sensibilisation,
- 15      - une étape de bain réducteur avec un liquide basique.

Chaque étape préalable comprend avantageusement les sous-étapes suivantes réalisées avec un liquide spécifique de ladite étape préalable :

- séchage des trous par mise sous une pression réduite  $P_{min}$  de l'enceinte, avec  $P_{min} < P_2$ ,
- 20      - remplissage de l'enceinte par le liquide spécifique de l'étape préalable sous une pression  $P_0$ ,
- dégazage des trous par mise sous une pression réduite  $P_1$  de l'enceinte, avec  $P_1 < P_0$ ,
- remplissage de l'enceinte avec le liquide spécifique de l'étape  
25      préalable, sous une pression  $P_0$ ,
- action du liquide spécifique de l'étape préalable pendant une durée déterminée,
- vidage de l'enceinte,
- évaporation explosive du liquide restant dans les trous par mise  
30      sous une pression réduite  $P_2$  de l'enceinte, avec  $P_2 < P_1 < P_0$ .

Il comprend avantageusement entre chaque étape préalable, une sous-étape de rinçage de l'enceinte.

On a par exemple  $P_0$  égale à la pression atmosphérique.

35      L'invention a aussi pour objet un dispositif de mise en œuvre du procédé tel que décrit, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une enceinte hermétique configurée pour recevoir au moins un module électronique,

- une réserve à vide régulée en pression, connectée à une pompe à vide et reliée à l'enceinte par un piège à liquide,

5                   - un réservoir du liquide commandé par une pompe à liquide, et relié à l'enceinte par un tuyau de remplissage de l'enceinte et un tuyau de vidage de l'enceinte.

10                   D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, faite à titre d'exemple non limitatif et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

                  les figures 1 représentent schématiquement en fonction du temps l'évolution de l'épaisseur d'une couche métallique (fig 1a), l'évolution de la concentration en composés métalliques d'une couche (fig 1b),

15                   la figure 2 représente schématiquement un diagramme de pression des gaz dans l'enceinte en fonction de la durée et les sous-étapes correspondantes, pour l'étape de métallisation,

                  la figure 3 illustre l'enchaînement des étapes du procédé de métallisation avec les étapes préalables de préparation,

20                   la figure 4 représente schématiquement un exemple de dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention, vue en coupe.

                  D'une figure à l'autre, les mêmes éléments sont repérés par les mêmes références.

25                   Dans la suite de la description, les expressions « horizontal », « vertical », sont utilisées en référence à l'orientation des figures décrites. Dans la mesure où le dispositif peut être positionné selon d'autres orientations, la terminologie directionnelle est indiquée à titre d'illustration et n'est pas limitative.

30                   Pour des trous à facteur de forme  $R > 10$ , le liquide remplissant chaque trou n'est pas renouvelé ou brassé comme dans une installation classique pour PCB ayant des trous à facteur de forme  $R < 10$ , ce qui entraîne une variation des propriétés du dépôt métallique sur les parois des trous durant cette phase de métallisation : l'épaisseur de dépôt sur ces parois  
35                   diminue avec le temps, ainsi que la concentration en composés métalliques

comme illustré sur les figures 1a et 1b. Il en résulte que la concentration en composés métalliques de la couche déposée sur les parois des trous (à facteur de forme  $R > 10$ ) n'est pas uniforme selon son épaisseur et l'épaisseur de cette couche est limitée.

5                    La solution selon l'invention est basée sur un renouvellement du liquide à l'intérieur des trous. Ainsi plusieurs couches métalliques uniformes vont être déposées les unes sur les autres, à raison d'une nouvelle couche par renouvellement du liquide, pour finalement obtenir sur les parois de chaque trou, une couche finale (= somme des couches déposées les unes  
10 sur les autres) d'épaisseur et de concentration uniformes.

                  On va à présent décrire plus en détail le procédé de métallisation selon l'invention. Le module électronique (PCB ou module 3D) 10 muni de trous 11 de profondeur P (selon l'épaisseur e du module) et de diamètre D, est tout d'abord placé horizontalement ou verticalement dans une enceinte  
15 hermétique 1 comme on peut le voir figure 4.

                  Un cycle Cyc de sous-étapes séquentielles indiquées figure 2 est alors effectué :

M1) Mise sous pression P0 de l'enceinte, par exemple la pression atmosphérique ( $P0 = Pa$ ) ou une pression supérieure ; en effet, le fait de  
20 pouvoir accroître la pression au-dessus de la pression atmosphérique a les avantages suivants : accroissement de la conductivité électrique du dépôt et de sa vitesse de dépôt. Après la mise sous pression P0 de l'enceinte, remplissage de l'enceinte 1 par un liquide chimique à composés métalliques destinés à former la couche métallique ; les composés métalliques sont  
25 typiquement des composés de cuivre ou de nickel ou d'aluminium ou d'autres métaux.

M2) Une fois l'enceinte 1 remplie, dégazage des trous 11 immergés dans le liquide 4 par abaissement de la pression P0 à P1 dans l'enceinte, la pression P1 étant maintenue pendant une durée prédéterminée pour réaliser ce  
30 dégazage, la différence de pression ( $P0 - P1$ ) étant d'environ 50 à 100 mbars. Une différence de pression plus importante éliminerait trop de liquide par évaporation.

M3) Remise de l'enceinte 1 à la pression P0, et remplissage de l'enceinte avec le liquide 4,

M4) Action du liquide sur le module et ses trous, soit en l'occurrence opération dite de dépôt chimique en phase liquide comme réalisé habituellement pour la métallisation des PCB ; ce dépôt est effectué pendant une durée permettant que la concentration en composés de la couche  
5 déposée soit uniforme : l'opération est donc stoppée juste avant que la concentration en composés du liquide 4 ne commence à baisser,

M5) Vidage du liquide 4 de l'enceinte 1,

M6) Evaporation « explosive » du liquide 4 piégé dans les trous 11 : une dépression importante ( $P_0 - P_2$ ) pouvant atteindre plusieurs centaines de  
10 mbars (on a par exemple  $500 \text{ mbars} < P_2 < 700 \text{ mbars}$ ) est appliquée dans l'enceinte 1 et maintien de cette pression  $P_2$  pendant 2 à 10 secondes, afin que le liquide 4 piégé dans les trous 11 soit vaporisé complètement et en un temps très court (évaporation explosive) de façon à entraîner d'éventuelles particules fines non adhérentes qui seraient tombées au fond des trous.

15 A l'issue de ce cycle Cyc de sous-étapes M1 à M6, une couche métallique est ainsi déposée sur les parois des trous 11 des circuits imprimés ou des modules 3D.

Ce cycle Cyc est réitéré de la même façon (mêmes pressions, même liquide renouvelé, et généralement mêmes durées des sous-étapes)  
20 de manière à obtenir une nouvelle couche métallique à chaque itération, ces couches étant uniformes. Le nombre N de cycles Cyc est déterminé par l'épaisseur de la couche finale (=somme des couches) à atteindre et est lié aussi à la concentration métallique du liquide de dépôt ; en effet en deçà d'une certaine concentration, par exemple comprise entre 25% et 50%, un  
25 renouvellement du liquide et donc un nouveau cycle est nécessaire. On a couramment N compris entre 5 et 20. Cet ensemble de N cycles dure typiquement entre 1h et 2.5h, la sous-étape M4 étant bien sûr la plus longue des sous-étapes. On désigne par étape de métallisation des trous cet ensemble de N cycles Cyc.

30 De préférence, avant le premier cycle Cyc, une étape M0 de séchage des trous 11 est effectuée par dégazage sous vide poussé  $P_{\min}$  de l'enceinte et maintien de cette pression  $P_{\min}$ , de façon à éliminer l'éventuelle présence d'eau sur les parois des trous. On a par exemple  $1 \text{ mbar} < P_{\min} < 100 \text{ mbars}$ .

Toutes ces sous-étapes se font sous atmosphère neutre par exemple avec de l'air sec ou de l'azote de façon à ne pas oxyder les dépôts partiels formés à chaque cycle.

5 De préférence, préalablement au premier cycle, c'est-à-dire préalablement à cette étape de métallisation des trous, différentes étapes sont réalisées, qui visent à préparer l'étape de métallisation ; elles sont montrées figure 3. Il s'agit des étapes de :

- 10 - A) nettoyage des trous 11 avec un liquide 4 de nettoyage, pour nettoyer notamment les matériaux non métalliques tels que par exemple la résine de moulage et le diélectrique,
- B) gravure des sections de conducteurs électriques horizontaux, interceptées par les trous 11 avec un liquide 4 acide de gravure, pour améliorer l'adhérence de ces sections avec la future métallisation des  
15 trous,
- C) pré-trempeage des trous 11 avec un liquide 4 de pré-trempeage, pour améliorer la mouillabilité des parois des trous 11 en vue de l'étape suivante,
- D) activation des parois des trous 11 avec un liquide 4 catalyseur de  
20 sensibilisation (liquide du commerce), souvent de type Palladium,
- E) réduction dans un bain réducteur avec un liquide basique 4 du commerce, pour réduire en atomes les ions créés par l'étape précédente (ions Palladium par exemple) et préparer la réaction catalytique du métal (cuivre ou nickel ou aluminium dans notre  
25 exemple) sans courant.

Aucun dépôt d'une couche n'est obtenu à l'issue de ces étapes A) à E).

30 Chacune de ces étapes dure entre 25 et 250 secondes, et comporte les sous-étapes suivantes réalisées avec le liquide spécifique de l'étape :

- dégazage sous vide poussé  $P_{min}$  de l'enceinte 1 de façon à éliminer l'éventuelle présence d'eau sur les parois des trous 11,
- mise sous pression  $P_0$  de l'enceinte et remplissage de l'enceinte 1 par le liquide 4 spécifique de l'étape,

- une fois l'enceinte remplie, dégazage des trous 11 immergés dans le liquide 4 par abaissement de la pression  $P_0$  à  $P_1$  dans l'enceinte 1, la pression  $P_1$  étant maintenue pendant une durée prédéterminée pour réaliser ce dégazage,
- 5 - remise de l'enceinte 1 à la pression  $P_0$ , et remplissage de l'enceinte 1 avec le liquide 4 spécifique de l'étape,
- action du liquide c'est-à-dire que le liquide 4 spécifique de l'étape est laissé dans l'enceinte 1 le temps que la fonction de l'étape (nettoyage ou gravure ou pré-trempage ou activation ou réduction) soit réalisée ; la durée de cette
- 10 étape varie en fonction de l'étape,
- vidage du liquide 4 de l'enceinte 1,
- évaporation « explosive » du liquide 4 piégé dans les trous 11 : une dépression importante ( $P_a - P_2$ ) pouvant atteindre plusieurs centaines de mbars est appliquée dans l'enceinte 1 et maintien de cette pression  $P_2$ , afin
- 15 que le liquide 4 piégé dans les trous soit vaporisé complètement et en un temps très court (évaporation explosive).

On retrouve dans ces sous-étapes, les sous-étapes d'un cycle Cyc de métallisation M1 à M6 avec aussi l'étape préalable de séchage M0 ; ces sous-étapes diffèrent cependant par le liquide utilisé ainsi que par les

20 durées de ces sous-étapes, qui varient d'une étape à l'autre. Comme déjà indiqué le liquide de nettoyage diffère du liquide de gravure, etc ; de même la durée de la sous-étape de dégazage des trous immergés dans le liquide pour l'étape d'activation n'est pas nécessairement identique à celle de la même sous-étape de dégazage pour l'étape de réduction, etc. Les liquides

25 utilisés sont typiquement des liquides disponibles dans le commerce.

De préférence comme montré figure 3, le procédé comprend entre chacune des étapes A) à E), une sous-étape de rinçage de l'enceinte 1, par exemple avec de l'eau désionisée.

30 Toutes ces sous-étapes des étapes A à E peuvent être effectuées sous atmosphère neutre par exemple avec de l'air sec ou de l'azote.

Ces sous-étapes et étapes (A à E ou M) sont avantageusement automatisées.

On a par exemple comme valeurs de pressions (quelle que soit l'étape A à E ou M) :

- 1mbar < P<sub>min</sub> < 100 mbar,
- 500 mbars < P<sub>2</sub> < 700 mbars,
- 5 900 mbars < P<sub>1</sub> < 950 mbars,
- $P_a \leq P_0 \leq 150$  bars, P<sub>a</sub> étant la pression atmosphérique égale à environ 1000 mbars.

Ces étapes sont avantageusement réalisées en utilisant le même équipement 10 dont un exemple est décrit en relation avec la figure 4. Il comporte :

- Une enceinte hermétique 1 dans laquelle est placé le module électronique 10 (circuit imprimé ou module électronique 3D) qui comprend des trous 11 (sur la figure on a représenté des trous 11 borgnes) ; plusieurs circuits imprimés ou modules 3D peuvent être installés dans l'enceinte 1.
- Une réserve à vide 2 régulée en pression et connectée à une pompe à vide 21 assortie d'une vanne 22 et reliée à l'enceinte 1 à travers un piège à liquide 23 et un tuyau 24 muni d'une vanne 25.
- 20 Un réservoir 3 de liquide (ce liquide 4 varie selon l'étape à réaliser comme indiqué précédemment) commandé par une pompe à liquide 31 assortie d'une vanne 32, relié à l'enceinte par un tuyau 33 de vidage de l'enceinte muni d'une vanne 34 et un tuyau 35 de remplissage de l'enceinte.

D'une étape à l'autre le liquide 4 utilisé est le liquide spécifique de l'étape. Pour les cycles successifs de l'étape M de métallisation, le liquide 4 qui est le liquide chimique à composés métalliques, est renouvelé.

Réaliser ces étapes (A à E et M) dans un équipement fermé, c'est-à-dire sans contact avec l'extérieur, conduit aux avantages industriels suivants : pas de pollution dans les locaux et donc, pas d'aspiration et de traitement de l'air pour débarrasser celui-ci des gaz nocifs issus de ces bains de dépôt chimique.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de dépôt en phase liquide de couches métalliques dans des trous (11) d'un module électronique (10) disposé dans une enceinte hermétique (1), à partir d'un liquide (4) chimique à composés métalliques destinés à former une couche métallique, caractérisé en ce que les trous ont une profondeur P et un diamètre D tels que  $D > 80 \mu\text{m}$  et  $P/D > 10$ , et en ce que le procédé comporte au moins un cycle (Cyc) comportant les sous-étapes suivantes :
- 10 - M1) Mise sous une pression prédéterminée  $P_0$  de l'enceinte et remplissage de l'enceinte par le liquide,  
- M2) Dégazage des trous par mise sous une pression réduite  $P_1$  de l'enceinte, avec  $P_1 < P_0$ ,  
15 - M3) Remise à la pression  $P_0$  de l'enceinte et remplissage de l'enceinte avec le liquide,  
- M4) Dépôt dans les trous d'une couche métallique issue du liquide,  
- M5) Vidage du liquide de l'enceinte,  
20 - M6) Evaporation explosive du liquide restant dans les trous par mise sous une pression réduite  $P_2$  de l'enceinte, avec  $P_2 < P_1 < P_0$ , réitération au moins une fois du cycle (Cyc) comportant les sous-étapes M1 à M6 pour obtenir une nouvelle couche métallique par itération.
- 25 2. Procédé de dépôt de couches métalliques selon la revendication précédente, caractérisé en ce que préalablement au premier cycle (Cyc), il comporte une sous-étape (M0) de séchage des trous par mise sous une pression réduite  $P_{\text{min}}$  de l'enceinte, avec  $P_{\text{min}} < P_2$ .
- 30 3. Procédé de dépôt de couches métalliques selon la revendication précédente, caractérisé en ce que préalablement à la sous-étape de séchage (M0), il comporte plusieurs étapes préalables de préparation qui sont dans l'ordre :
- 35 - A) nettoyage des trous réalisée avec un liquide (4) de nettoyage,  
- B) gravure de sections de conducteurs interceptées par les trous, avec un liquide (4) de gravure,

- C) pré-trempage avec un liquide (4) de pré-trempage,
- D) activation des parois des trous avec un liquide (4) catalyseur,
- E) réduction dans un bain réducteur avec un liquide (4) réducteur.

- 5        4. Procédé de dépôt de couches métalliques selon la revendication précédente, caractérisé en ce que chaque étape préalable (A, B, C, D, E) comprend les sous-étapes suivantes réalisées avec un liquide (4) spécifique de ladite étape préalable :
- 10        - séchage des trous par mise sous une pression réduite  $P_{min}$  de l'enceinte, avec  $P_{min} < P_2$ ,
- remplissage de l'enceinte par le liquide spécifique de l'étape préalable sous la pression  $P_0$ ,
- dégazage des trous par mise sous une pression réduite  $P_1$  de l'enceinte, avec  $P_1 < P_0$ ,
- 15        - remplissage de l'enceinte avec le liquide spécifique de l'étape préalable, sous la pression  $P_0$ ,
- action du liquide spécifique de l'étape préalable pendant une durée déterminée,
- vidage de l'enceinte,
- 20        - évaporation explosive du liquide spécifique restant dans les trous par mise sous une pression réduite  $P_2$  de l'enceinte, avec  $P_2 < P_1 < P_0$ .
- 25        5. Procédé de dépôt de couches métalliques selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend entre chaque étape préalable (A, B, C, D, E), une sous-étape de rinçage de l'enceinte.
- 30        6. Procédé de dépôt de couches métalliques selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression  $P_0$  est la pression atmosphérique.
- 35        7. Procédé de dépôt de couches métalliques selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés métalliques sont des composés de cuivre ou de nickel ou d'aluminium.

8. Procédé de dépôt de couches métalliques selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que des trous (11) sont borgnes.
- 5 9. Dispositif de mise en œuvre du procédé de dépôt de couches métalliques selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :
- une enceinte hermétique (1) configurée pour recevoir au moins un module électronique (10) comportant des trous (11),
  - 10 - une réserve à vide (2) régulée en pression, connectée à une pompe à vide (21) et reliée à l'enceinte (1) par un piège (23) à liquide,
  - un réservoir (3) du liquide (4) commandé par une pompe à liquide (31), et relié à l'enceinte (1) par un tuyau de remplissage (35) et un
  - 15 tuyau de vidage (33).

20

25

30

35

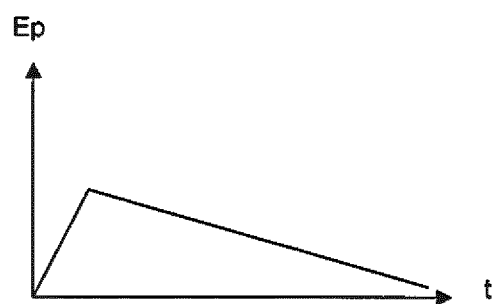


Fig 1a

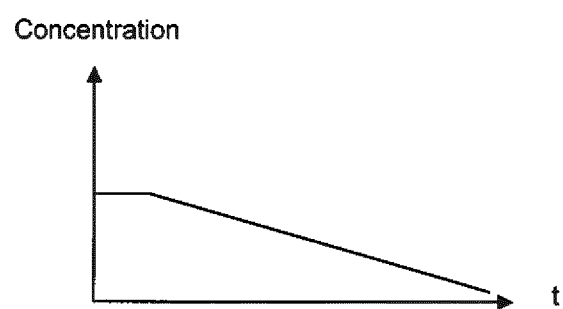


Fig 1b

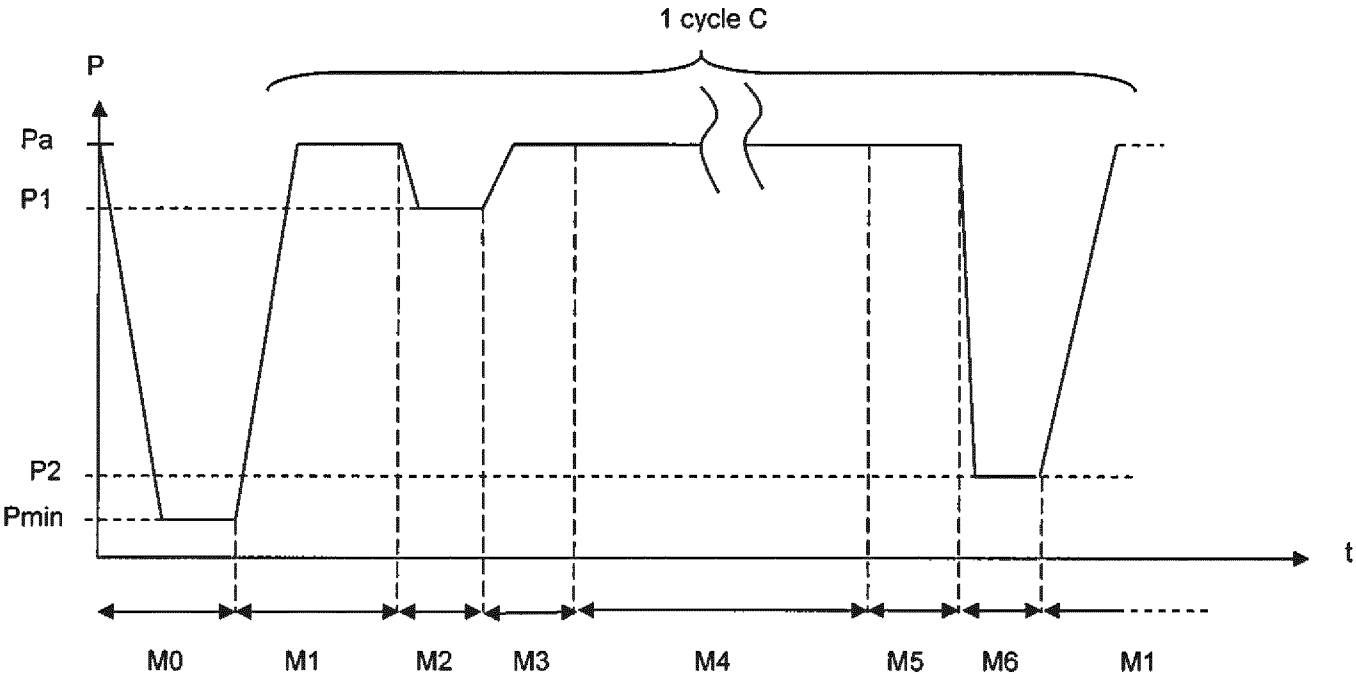


Fig 2

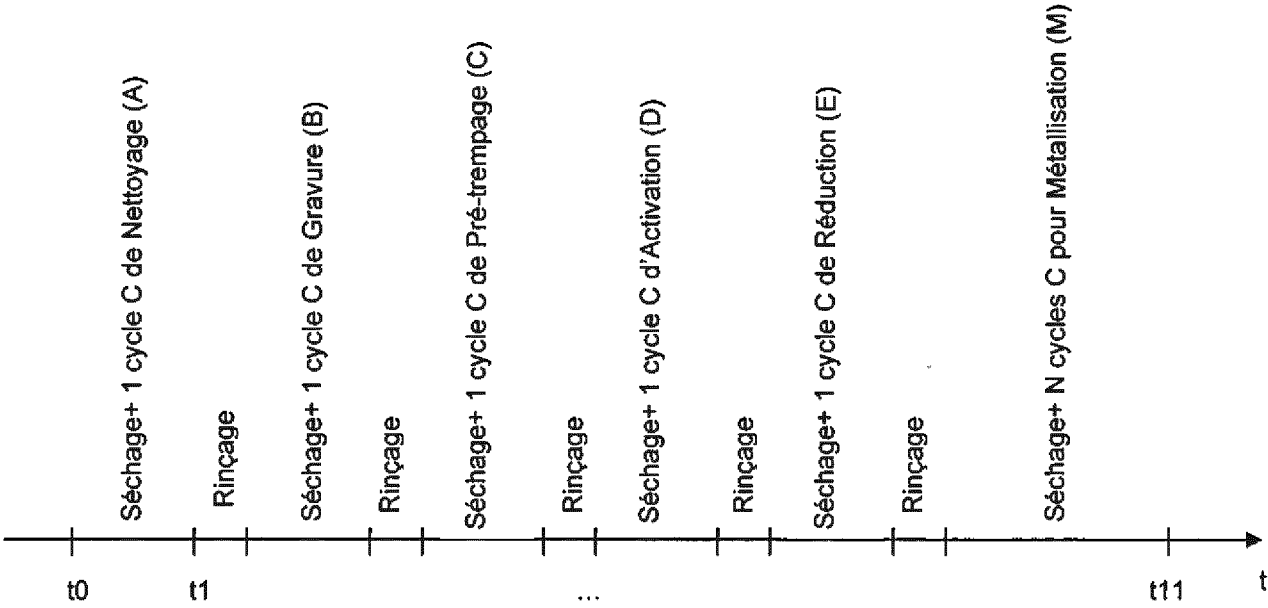


Fig 3

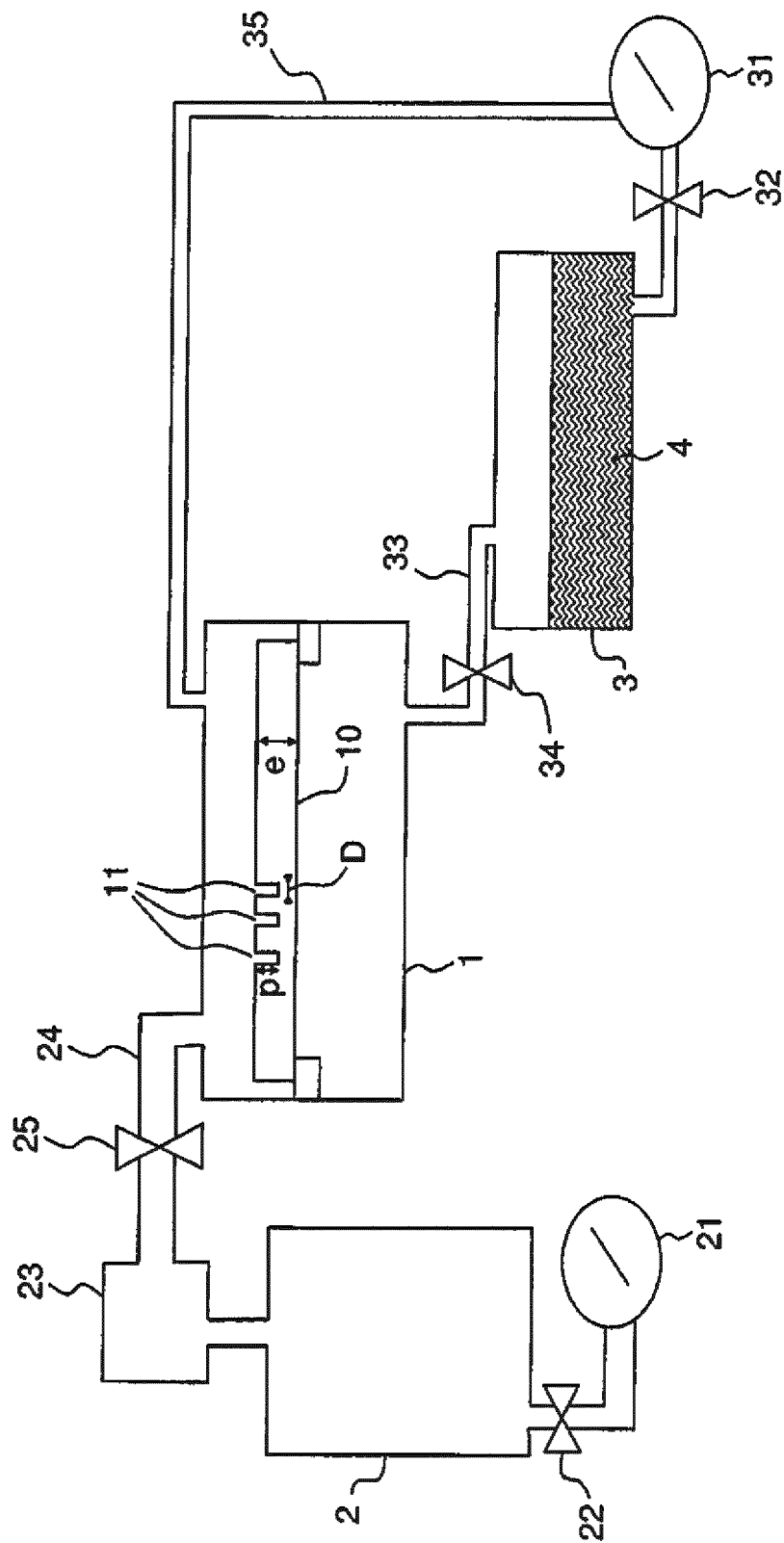


FIG. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/053548

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C23C 18/16**(2006.01)i; **H05K 3/18**(2006.01)i; C23C 18/32(2006.01)n; C23C 18/38(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C; H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP H04280978 A (FUJITSU LTD) 06 October 1992 (1992-10-06)<br>paragraph [0001]<br>paragraphs [0007] - [0018]<br>figures 1-3                                                                  | 1-9                   |
| A         | JP 2010159469 A (MURATA MANUFACTURING CO) 22 July 2010 (2010-07-22)<br>paragraphs [0006] - [0013]<br>paragraphs [0016] - [0019]<br>paragraph [0025]<br>paragraphs [0032] - [0033]; figure 1 | 1-9                   |
| A         | JP S63277771 A (BROTHER IND LTD) 15 November 1988 (1988-11-15)<br>abstract; figure 2                                                                                                        | 1-9                   |
| A         | JP H07197268 A (NISSHIN SPINNING) 01 August 1995 (1995-08-01)<br>abstract; figure 1                                                                                                         | 1-9                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2019

Date of mailing of the international search report

03 April 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office  
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk  
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Crottaz, Olivier

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/053548****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP H09307239 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 28 November 1997<br>(1997-11-28)<br>paragraph [0001]<br>paragraphs [0007] - [0021]<br>paragraphs [0026] - [0031] | 1-9                   |
| A         | JP 2007262542 A (FUJIFILM CORP) 11 October 2007 (2007-10-11)<br>paragraph [0108]                                                                                | 1-9                   |
| A         | JP S6112877 A (TOSHIBA KK) 21 January 1986 (1986-01-21)<br>abstract; figure 1                                                                                   | 1-9                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/053548**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | H04280978  | A | 06 October 1992                      | NONE                    |                                      |
| JP                                        | 2010159469 | A | 22 July 2010                         | NONE                    |                                      |
| JP                                        | S63277771  | A | 15 November 1988                     | NONE                    |                                      |
| JP                                        | H07197268  | A | 01 August 1995                       | NONE                    |                                      |
| JP                                        | H09307239  | A | 28 November 1997                     | NONE                    |                                      |
| JP                                        | 2007262542 | A | 11 October 2007                      | NONE                    |                                      |
| JP                                        | S6112877   | A | 21 January 1986                      | NONE                    |                                      |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/053548

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C23C18/16 H05K3/18<br>ADD. C23C18/32 C23C18/38                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C23C H05K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                  | no. des revendications visées                                                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP H04 280978 A (FUJITSU LTD)<br>6 octobre 1992 (1992-10-06)<br>alinéa [0001]<br>alinéas [0007] - [0018]<br>figures 1-3<br>-----                                                                | 1-9                                                                                                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 2010 159469 A (MURATA MANUFACTURING CO)<br>22 juillet 2010 (2010-07-22)<br>alinéas [0006] - [0013]<br>alinéas [0016] - [0019]<br>alinéa [0025]<br>alinéas [0032] - [0033]; figure 1<br>----- | 1-9                                                                                                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP S63 277771 A (BROTHER IND LTD)<br>15 novembre 1988 (1988-11-15)<br>abrégé; figure 2<br>-----<br>-/-                                                                                          | 1-9                                                                                                                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                           |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center;">27 mars 2019</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center;">03/04/2019</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                 | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center;">Crottaz, Olivier</div>                                     |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                | no. des revendications visées |
| A                                               | JP H07 197268 A (NISSHIN SPINNING)<br>1 août 1995 (1995-08-01)<br>abrégé; figure 1<br>-----                                                                   | 1-9                           |
| A                                               | JP H09 307239 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 28 novembre 1997 (1997-11-28)<br>alinéa [0001]<br>alinéas [0007] - [0021]<br>alinéas [0026] - [0031]<br>----- | 1-9                           |
| A                                               | JP 2007 262542 A (FUJIFILM CORP)<br>11 octobre 2007 (2007-10-11)<br>alinéa [0108]<br>-----                                                                    | 1-9                           |
| A                                               | JP S61 12877 A (TOSHIBA KK)<br>21 janvier 1986 (1986-01-21)<br>abrégé; figure 1<br>-----                                                                      | 1-9                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/053548

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| JP H04280978                                    | A | 06-10-1992             | AUCUN                                   |                        |
| JP 2010159469                                   | A | 22-07-2010             | AUCUN                                   |                        |
| JP S63277771                                    | A | 15-11-1988             | AUCUN                                   |                        |
| JP H07197268                                    | A | 01-08-1995             | AUCUN                                   |                        |
| JP H09307239                                    | A | 28-11-1997             | AUCUN                                   |                        |
| JP 2007262542                                   | A | 11-10-2007             | AUCUN                                   |                        |
| JP S6112877                                     | A | 21-01-1986             | AUCUN                                   |                        |