

Les polyhétérocycles

Propriétés et applications en électronique

Jean-Claude Dubois

Summary

Heterocyclic polymers

This paper describes some aspects of the properties and applications of the heterocyclic polymers specially polyimides, in the field of electronics.

This products are good dielectrics and are used as insulators in the passive or active electronic components. For example in the domain of connectic or of encapsulation of these components. They are used as films or polymers solutions or as oligomers. These applications concern as well the displays or the large area connectic.

Mots-clés

Polymères hétérocycliques, polyimides, polymères pour la connectique, l'encapsulation, la visualisation, photoresists.

Key-words

Heterocyclic polymers, polyimides, photoresists, polymers for connectic, encapsulation, displays.

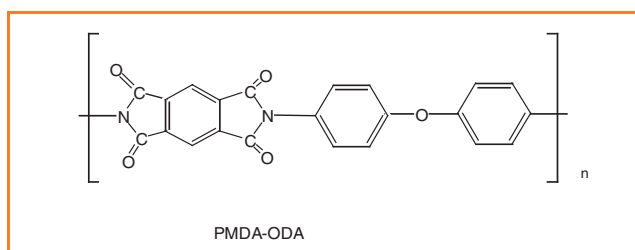


Figure 1 - Un exemple de polymère polyhétérocyclique : le Kapton®.

Cet article décrit certains aspects des propriétés et des applications des polymères hétérocycliques dans l'électronique, plus particulièrement des polyimides. Ces produits sont de bons diélectriques et employés comme isolants dans les composants électroniques passifs ou actifs. Par exemple dans le domaine de la connectique ou de l'encapsulation de ces composants. Ils sont utilisés sous forme de films ou de solutions de polymères ou de prépolymères. Les applications concernent aussi bien la visualisation que la connexion grande surface.

Comparés aux autres polymères de spécialité, les polymères polyhétérocycliques (voir ex. *figure 1*) sont des produits relativement chers dont la synthèse est souvent délicate et la mise en œuvre relativement complexe.

Ces produits sont donc réservés aux applications dans le domaine des technologies avancées comme l'électronique, l'industrie aérospatiale, les membranes de séparation gazeuse ou les membranes pour pile à combustible, etc. Comme beaucoup d'autres polymères, ils peuvent être mis en œuvre sous forme d'adhésifs, de matrices de composites, d'objets moulés, de matériaux cellulaires, de fibres et de films. Dans les paragraphes qui suivent, les polymères utilisés dans ces diverses applications sont souvent représentés par une nomenclature abrégée telle que PMDA-ODA. La correspondance entre le nom chimique des produits et l'écriture abrégée est donnée dans le *figure 2*.

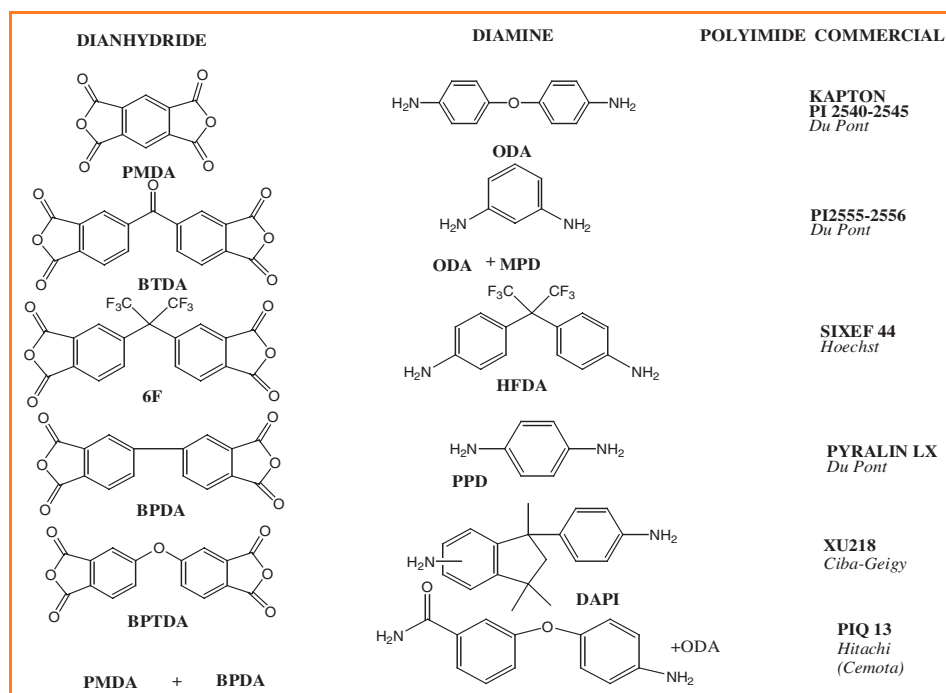


Figure 2 - Correspondance entre le nom chimique des produits et leur écriture abrégée.

Les films de polyimides

En volume de production, les films constituent le débouché le plus important pour les polymères hétérocycliques thermostables comme les polyimides. La méthode classique de fabrication des films de polyimides consiste généralement à déposer une solution d'acide polyamique sur un tapis métallique et à transformer le polymère précurseur en polyimide par chauffage au-dessus de 300 °C. Les propriétés de quelques films de polyimides sont indiquées dans le *tableau I*.

Tableau I - Propriétés de quelques films polyimides.

Propriétés	Kapton	Upilex R	Upilex S	Novex
Module de traction (Gpa)	4,22	3,73	8,83	9,73
Tg (°C)	385	285	500	350
Coefficient d'expansion thermique (10^6 K^{-1})	2,0 (Si : 3,0)	1,5	0,8	1,0
Température maximale d'utilisation (°C)	250	270	290	250
Permittivité diélectrique	3,6	3,5	3,5	3
Tangente δ	0,003	0,0014	0,0013	0,0007
Résistivité $\Omega \cdot \text{m}$	10^{14}	10^{13}	10^{13}	10^{14}
Champ de claquage ($\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2,7	2,8	2,7	2,0

Les films de polyimides ont connu un développement régulier parce qu'ils conservent leurs propriétés mécaniques pendant très longtemps à une température de 200 à 250°C. En plus de leur résistance à la chaleur, les films de polyimides ont d'excellentes propriétés mécaniques et de très bonnes propriétés électriques qui restent stables dans des conditions de forte humidité relative. Ils sont de plus insensibles aux solvants organiques et offrent une bonne résistance aux rayonnements ionisants.

Le Kapton® a joué un rôle majeur dans divers secteurs de l'industrie aérospatiale, pour la protection des conducteurs électriques, la fabrication des circuits imprimés flexibles et bien d'autres usages. Il est également employé sous forme de laminés avec le cuivre pour faire des nappes de conducteurs flexibles ou des supports de circuits intégrés dans le procédé TAB (tape automated bonding).

Les films diélectriques intermétalliques pour la connectique

Par rapport aux diélectriques inorganiques (oxyde et nitrure de silicium), les polymères offrent de nombreux avantages : mise en œuvre beaucoup plus simple, meilleure couverture des reliefs métalliques due à leurs propriétés de planarisation, bonne définition lors de la gravure humide ou en plasma d'oxygène. Les polyimides rigides (type PMDA-ODA) ont un coefficient d'expansion thermique proche de celui du silicium.

Ceci est une propriété très importante qui permet de les utiliser pour la connectique dans les structures multicouche de grandes dimensions en limitant les contraintes mécaniques (*figure 3*).

En ce qui concerne la reprise d'eau, les polymères à faible reprise d'humidité (polyimides rigides ou fluorés, polyphénylquinoxaline et polyphénylquinoléine) sont les meilleurs diélectriques en atmosphère humide.

D'une façon générale, les polyimides présentent une bonne adhérence sur certains métaux ou oxydes métalliques comme l'alumine et une faible adhérence sur le silicium, la silice et le verre. Dans certains cas, un promoteur d'adhérence est utilisé.

Les adhésifs conducteurs

Les adhésifs conducteurs sont principalement employés en électronique pour le collage des circuits intégrés sur le peigne métallique qui leur sert de support. Les polymères sont par nature de très bons isolants et pour leur conférer des propriétés de conductivité électrique ou thermique, il est nécessaire de les mélanger soit avec des métaux, soit avec des composés minéraux qui ont une excellente conductivité thermique. Ce sont les métaux nobles, argent et or, qui sont généralement employés pour fabriquer les adhésifs conducteurs.

Les colles époxydes chargées à l'argent représentent plus de 90 % du marché des adhésifs conducteurs. Pour les applications qui nécessitent une meilleure tenue thermique à haute température, ce sont les polyimides qui sont utilisés comme base adhésive. Les adhésifs conducteurs sont préparés à partir de polyimides oligomères de condensation (Ablestik Ablebond), de polyimides thermodurcissables (Amicon), de polyimides précyclisés (type Ciba-Geigy, Johnson Matthey, Epotech...). La température de transition vitreuse des produits adhésifs varie de 133 à 350 °C selon la nature du polyimide employé.

Les adhésifs polyimides existent également en isolants électriques conducteurs thermiques, ils présentent ici l'avantage de résister à une température de 300 °C lorsqu'ils sont chargés avec des poudres thermoconductrices (alumine, nitrure de silicium, poudre de diamant...).

Les polyimides photosensibles

Les polyimides qui sont utilisés en microélectronique comme films diélectriques ou comme couche de protection doivent être gravés pour établir les interconnexions électriques entre les différents niveaux de conducteurs électriques ou pour souder les connexions électriques entre le circuit intégré et son support métallique. Cette opération de lithographie peut être réalisée en déposant sur le polyimide une résine photosensible conventionnelle, ce qui représente une dizaine d'étapes successives. Avec un polyimide photosensible, le nombre d'étapes est divisé par deux.

Les « photorésists » à base de polyimides (que l'on peut considérer comme des photopolymères pour microlithographie) sont commercialisés depuis plusieurs années et leurs applications principales sont les couches de protection

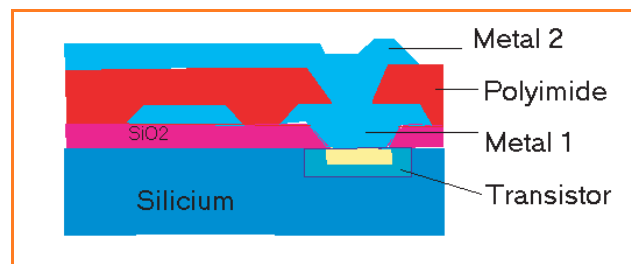


Figure 3 - Coupe d'un composant silicium avec multicouche polyimide de connexion.

(buffer coatings), en particulier pour les circuits de mémoire (DRAM, SRAM, EPROM, etc.), et les films diélectriques de planarisation pour l'interconnexion multi-niveaux des circuits intégrés et des modules multi-puces (MCM).

La plupart des polyimides photosensibles du commerce sont des photorésists négatifs, c'est-à-dire que l'irradiation sous rayonnement ultraviolet rend la partie irradiée insoluble dans le solvant de développement alors que le polyimide de départ est soluble dans celui-ci.

Historiquement, les premiers polymères décrits par Rubner et *al.* de Siemens ont été les esters insaturés de polyamides acides. La plupart des produits appartenant à cette famille sont des esters méthacryliques comme représenté sur la *figure 4*. L'insolation de ce polymère par un rayonnement ultraviolet induit une réticulation des parties acryliques.

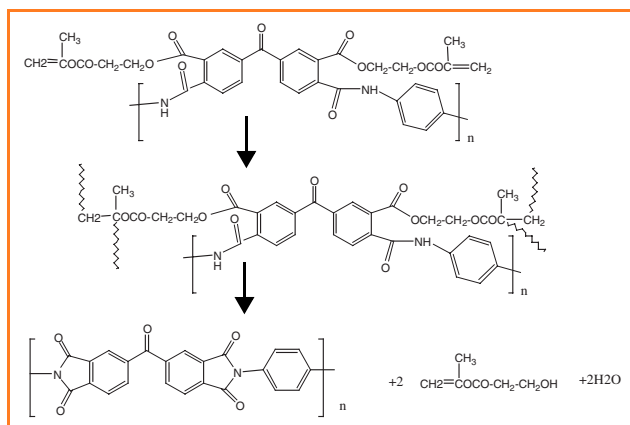


Figure 4 - Modèle des esters méthacryliques.

Après le développement du motif, ce polymère est transformé en polyimide par chauffage progressif jusqu'à 250 °C en éliminant la partie acrylique.

A simple titre d'exemple, quelques caractéristiques des principaux produits commerciaux sont réunies dans le *tableau II*.

Tableau II - Propriétés de photopolyimides commerciaux.

Fabricant	Marque	Dose (mj.cm ⁻²)	Retrait (%)
Asahi (Pimel)	G-7610A	400	48
	TL500A	400	50
	IX-3	300	40
DuPont Electronics (Pyralin)	PI 2722	300	50
	PI 2732	< 500	50
	PI 2741	80 à 200	45
OCG	Probimide : 400	700	10
	7 000	150-220	40
Toray (Photoneece)	UR 3800	250150 à 250	30 à 40
	UR 5100		50 à 62

Des photopolyimides positifs ont aussi été réalisés au laboratoire. Un exemple est donné *figure 5*. L'irradiation transforme la diazocétone (R) en un composé contenant une fonction acide. Le polymère irradié devient alors soluble dans les bases.

Couches d'alignement des afficheurs à cristaux liquides

Dans les afficheurs à cristaux liquides, il est nécessaire d'aligner les cristaux liquides par traitement de surface. Cet

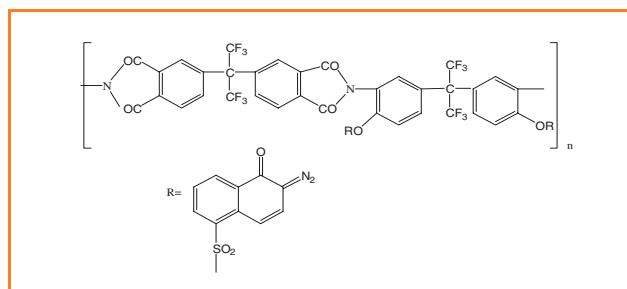


Figure 5 - Exemple de photopolyimide positif réalisé au laboratoire.

alignement doit être parallèle à la surface de l'électrode de commande. L'alignement parallèle aux deux plaques de verre qui constituent les deux faces de l'écran est obtenu en déposant sur ces plaques un film très mince de polyimide (50 à 150 nm d'épaisseur). Après cuisson, ce film est brossé avec un rouleau portant un tissu en velours. Cette opération de brossage crée des microrayures parallèles entre elles sur la surface du film de polyimide et oriente les molécules de polymères dans le sens du brossage.

La *figure 6* représente un cristal liquide nématique en hélice et montre le double rôle de la couche d'orientation en polyimide : orientation zénithale et orientation azimuthale. Les interactions physico-chimiques entre ces deux matériaux organiques font que les molécules de cristal liquide s'orientent dans la direction privilégiée qui a été imposée par le brossage (orientation azimuthale).

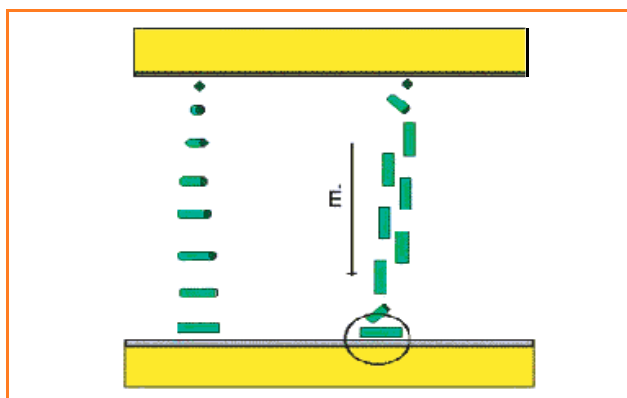


Figure 6 - Principe d'une cellule de visualisation à cristal liquide nématique en hélice. (Avec l'aimable autorisation de la société NEMOPTIC).

Cette orientation induite à la surface est transmise à la masse du cristal liquide. Pour la qualité de l'affichage, on recherche l'induction d'un angle avec la surface de l'électrode (orientation zénithale). Cet angle, dit de pré-tilt (de l'ordre de quelques degrés), permet aux cristaux liquides de basculer dans le même sens lors de l'établissement du champ électrique.

Bien que les phénomènes d'orientation ne soient pas entièrement compris, on sait que les polyimides très rigides sont ceux qui alignent bien les cristaux liquides car les chaînes de ces polymères ont déjà tendance à s'allonger le long d'une direction privilégiée. En faisant varier la rigidité de la chaîne macromoléculaire principale et la nature des substituants latéraux, il est possible de préparer des polyimides adaptés aux différents types d'afficheurs.

Électroluminescence organique et visualisation

Un matériau est dit électroluminescent lorsque, traversé par un courant électrique, il émet de la lumière et ce de manière non thermique. Typiquement, une diode électroluminescente organique est constituée d'un film de matériau semi-conducteur d'environ 100 nm d'épaisseur (petite molécule ou polymère) inséré entre deux électrodes de natures chimiques différentes.

L'une des électrodes est transparente afin de permettre l'émission de lumière : c'est l'anode, en général de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ce matériau est commercialisé sous forme de dépôt de l'ordre de 150 nm d'épaisseur sur des substrats de verre ou de polymère.

La cathode est déposée sous vide sur le matériau organique. Le rendement de la diode dépend de la facilité d'injection des électrons et des trous et de leur recombinaison. Un moyen simple d'équilibrer les courants de trous et d'électrons est d'introduire dans la structure de la diode une ou plusieurs couches additionnelles facilitant l'injection et le transport des charges. Les polymères polyhétérocycliques comme les polyimides ou les polyphénylquinoxalines peuvent être employés dans ce but. Un exemple est donné *figure 7*. Certains de ces produits hétérocycliques polymères ou des petites molécules sont déjà développés dans des écrans ; un exemple récent est donné *figure 8*.

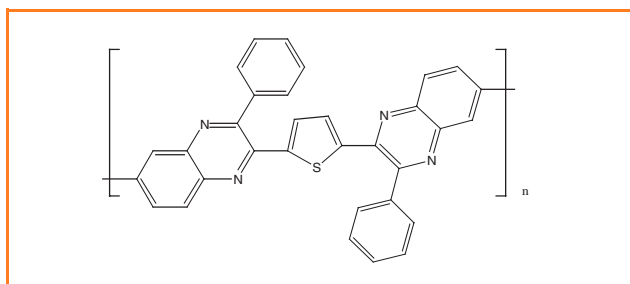


Figure 7 – Polyphénylquinoxaline.

Conclusion

Les propriétés de thermostabilité des polyimides, et plus généralement des polymères polyhétérocycliques, sont essentielles dans les applications de l'électronique et de nombreux composants les utilisent déjà pour la connectique ou l'encapsulation.

D'autres développements apparaissent et nécessitent de nouvelles préparations. Ce sont par exemple :

- les photopolymères pour l'élaboration des VLSI (very large scale integrated device),
- les propriétés diélectriques adaptées (faible constante diélectrique),
- l'alignement des cristaux liquides,
- les polymères conjugués pour la visualisation (électroluminescence), etc.

Ces nouvelles synthèses et la détermination des propriétés physico-chimiques nécessaires, ainsi que les propriétés d'utilisation, doivent se faire avec des coopérations



Figure 8 - Écran couleur électroluminescent Sony 13,5 (SID 2001). (photo de l'auteur).

pluridisciplinaires de la chimie et de la technologie de l'électronique et les industries concernées. Il se pose également le problème de la rentabilité de fabrications industrielles de polymères en faibles quantités.



Jean-Claude Dubois
est consultant*.

* E-mail : jchdubois@aol.com

Pour en savoir plus

- Dubois J.-C., Rabilloud G., *Polymères hétérocycliques thermostables*, Techniques de l'ingénieur, **1995**, E-1855.
- Dubois J.-C., Bureau J.-M., *Polyimides and other high temperature polymers*, éd. M.J. Abadie, B. Sillion, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, **1991**.
- Sillion B., *Aromatic and heterocyclic polymers, what future ?*, *High performance polymers*, **1999**, 11, p. 417.
- Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M., *Polyimids*, Blackie, New York, **1990**.
- Dubois J.-C. et coll., *Organic electroluminescence and applications*, *NATO Advanced Research Workshop « Photoactive Organic Materials »*, Avignon, **1995**; *Photoactive Organic Materials*, F. Kajzar, éd. Kluwer Academic Publ. Dordrecht/Boston/London, **1996**.
- Le Barny P., *Électroluminescence organique*, *C.R. Acad. Sc.*, **2000**, t1 série IV, p. 381.
- Dubois J.-C., *Photopolymers and photoresists for microlithography*, *Rappra technology*, à paraître.
- Dubois J.-C., *Chimie et électronique*, *L'Act. Chim.*, **1999**, 11, p. 86.