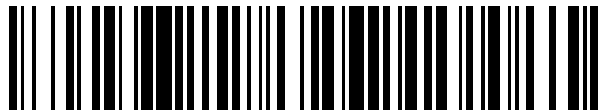


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 133**

51 Int. Cl.:

C09J 183/04 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2017** **E 17206864 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019** **EP 3339392**

54 Título: **Composición adhesiva y su utilización en electrónica**

30 Prioridad:

20.12.2016 FR 1662808

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.05.2020

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ROUMANIE, MARYLINE;
FLASSAYER, CÉCILE y
LAUCOURNET, RICHARD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 763 133 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva y su utilización en electrónica

5 Ámbito de la invención

La presente invención concierne a una composición adhesiva conductora térmica y aislante eléctrica.

10 El ámbito de utilización de la presente invención concierne particularmente a la microelectrónica, y más particularmente a los procedimientos de transferencia de capas.

Estado anterior de la técnica

15 Debido a los procedimientos puestos en práctica, la fabricación de dispositivos microelectrónicos puede necesitar un adhesivo utilizable a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Además, es preferible que este tipo de adhesivo presente unas propiedades específicas en términos de conducción térmica y/o de aislamiento eléctrico.

20 Más particularmente, la fabricación de un dispositivo microelectrónico puede comprender la fabricación de una o de varias capas (14) sobre un sustrato inicial (11), después la transferencia sobre un sustrato final (12) que reposa eventualmente sobre un portasustrato (15), y esto por medio de un adhesivo (13) (figura 1).

Así, es posible realizar una arquitectura compleja sobre un sustrato que puede resistir las condiciones de fabricación antes de transferir esta arquitectura sobre un sustrato más frágil.

25 La presencia de un adhesivo puede ser considerada necesaria para asegurar la transferencia entre el sustrato inicial y el sustrato final.

De una forma general, los adhesivos poliméricos utilizados son acrílicos, uretanos, siliconas, poliimidadas o epoxis, ya que presentan las propiedades térmicas y/o eléctricas requeridas.

30 Como ejemplo, los documentos US 2013/0221479 y US 2012/0086100 describen la utilización de un adhesivo termoplástico sobre una base acrílica o de poliimida para unir un sustrato de tipo zafiro sobre un dispositivo electrónico.

35 También se han desarrollado adhesivos de composite. Por ejemplo, el documento US 2014/0252566 describe una mezcla que contiene un adhesivo polimérico y cargas, así como su utilización en la fabricación de un semiconductor. El adhesivo puede ser de tipo poliamida, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), PEEK (poliéter éter cetona), polisulfona o una resina epoxi.

40 Otro tipo de adhesivo de composite ha sido descrito por Xu y col. (Composites: Part A applied science and manufacturing, 2001, 32 (12), páginas 1749-1757). Este adhesivo comprende cargas de nitruro de aluminio en una matriz de epoxi o de poli(fluoruro de vinilideno),

45 El documento CN 102 153955 trata de una malla de fibras de vidrio que comprende una composición que comprende un compuesto siliconado, tetrahidrofurano, un sesquióxido de aluminio y partículas de AlN. El documento FR 2 455 074 describe las composiciones adhesivas basadas en siliconas que comprenden cargas ceramificables, utilizadas para la preparación de materiales de composite.

50 A pesar de que los adhesivos existentes pueden ser considerados satisfactorios, su temperatura de utilización no es óptima. Además, algunos de éstos se presentan en forma de granulados, lo que hace que su puesta en práctica sea tediosa en el ámbito de la microelectrónica.

55 En efecto, las temperaturas utilizadas para la fabricación de los dispositivos microelectrónicos pueden resultar ser incompatibles con ciertos adhesivos debido a su degradación o a su descomposición a elevada temperatura, lo que limita su utilización. La temperatura de utilización de los adhesivos utilizados convencionalmente es la siguiente:

- acrílicas: de -65 a 125 °C,
- uretanos: de -40 a 125 °C,
- siliconas: de -50 a 300 °C,
- poliimidadas: de -140 a 225 °C (de -260 a 400 °C para Kapton®),
- 60 - epoxis: de -55 a 200 °C.

Además de la resistencia a unas temperaturas compatibles con la fabricación de un dispositivo microelectrónico, estos adhesivos deben presentar igualmente una conductividad térmica satisfactoria.

65 El Demandante ha puesto a punto una composición adhesiva que presenta las propiedades adecuadas para una

utilización en microelectrónica, es decir, en términos de estabilidad a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, de conducción térmica o de aislamiento eléctrico.

Exposición de la invención

5 La presente invención concierne a una composición adhesiva cuyas propiedades permiten su utilización en la fabricación de dispositivos microelectrónicos.

10 Se trata de una composición adhesiva conductora térmica, aislante eléctrica, reticulable a baja temperatura y que puede ser utilizada a una temperatura de 350 °C o más, mientras que las colas convencionales se degradan o se descomponen a estas temperaturas. Además, ventajosamente presenta una conductividad térmica de al menos 2 W/m.K.

15 De forma más precisa, la presente invención concierne a una composición adhesiva que comprende:

- al menos un polímero precerámico basado en silicio tal como se reivindica,
- uno o varios tipos de cargas inorgánicas conductoras térmicas y aislantes eléctricas cuya naturaleza y cantidad son tales como las que se reivindican,
- al menos un disolvente orgánico.

20 El polímero precerámico presenta una resistencia a la temperatura ventajosamente superior a 350 °C, lo que permite transformarlo a alta temperatura en cerámico. Así, ventajosamente, la composición adhesiva según la invención presenta una estabilidad térmica por encima de 250 °C.

25 La resistencia a la temperatura de las siliconas es netamente inferior a 350 °C, las resinas de tipo silicona-poliimida no se corresponden con la composición adhesiva según la invención ni con los polímeros precerámicos.

30 De una forma ventajosa, la composición adhesiva presenta un coeficiente de dilatación térmica bajo a la temperatura de utilización, ventajosamente de menos de 20 ppm/°C a 250 °C, más ventajosamente del orden de 10 ppm/°C a 250 °C. Además, e igualmente de una forma ventajosa, el coeficiente de dilatación térmica no evoluciona más después de un tratamiento a 250 °C, particularmente después de decenas de horas a 250 °C, por ejemplo, después de 168 horas a 250 °C. Así, puede obtenerse una estabilización térmica por encima de 250 °C. Por el contrario, las siliconas de la técnica anterior se degradan generalmente a 250 °C o más, y presentan un coeficiente de dilatación térmica que puede variar entre 30 y 300 ppm/°C.

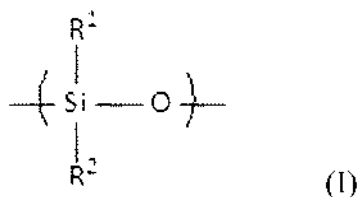
35 En la práctica, esta composición adhesiva es depositada sobre un sustrato antes de ser secada, y eventualmente tratada térmicamente. Da como resultado una capa adhesiva que se corresponde por lo tanto con la composición adhesiva que se ha secado y eventualmente tratado térmicamente.

40 Según la invención, la composición adhesiva comprende al menos un polímero precerámico, ventajosamente basado en silicio. Se trata de un polímero que constituye un precursor de cerámica, por ejemplo, SiO₂ en el caso de un polímero precerámico basado en silicio.

45 En otros términos, un polímero precerámico es susceptible de transformarse, en su totalidad o en parte, en una cerámica cuando es sometido a un tratamiento térmico. En función de la cerámica deseada, este tratamiento térmico puede ser realizado al aire o no.

50 El polímero precerámico se elige de entre el grupo que comprende polisiloxanos, polisilsesquioxanos, policarbosiloxanos, poliborosilanos, poliborosiloxanos, polisilazanos, polisilsesquiazanos, poliborosilazanos, policarbosilanos, polisililcarbodiimidas y polisilsesquicarbodiimidas.

55 De una forma preferente, el polímero precerámico es un polisiloxano, ventajosamente un polisiloxano que comprende uno o varios motivos repetitivos de siloxanos, en los cuales el átomo de silicio está unido de una forma covalente a los grupos R¹ y R² según la siguiente fórmula (I):



En la fórmula (I), R¹ y R² representan ventajosamente, e independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un

grupo alquilo, o un grupo aromático, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹ y R² represente un grupo alquilo.

5 Según un modo de realización de la invención en particular, R¹ y R² pueden representar, ambos, un grupo alquilo, ventajosamente el mismo grupo alquilo.

Según otro modo de realización en particular, el polímero precerámico puede ser un polisiloxano de fórmula -(SiR¹R²-X)- con X = O, C, B o N (estando C, B y N generalmente sustituidos).

10 De una forma ventajosa, el o los grupos alquilos del motivo siloxano según la fórmula (I) comprenden entre 1 y 4 átomos de carbono. Se trata ventajosamente de grupos elegidos entre el grupo que comprende metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo; siendo particularmente preferido el grupo metilo. También, R¹ y R² representan ventajosamente un grupo metilo.

15 De una forma ventajosa, el o los grupos aromáticos del motivo siloxano según la fórmula (I) comprenden entre 6 y 9 átomos de carbono. Se trata ventajosamente de los grupos fenilo, bencilo, *o*-tolilo, *m*-tolilo, *p*-tolilo, *o*-xililo y mesitilo; siendo particularmente preferido el grupo fenilo.

20 Además del o de los motivos repetitivos siloxanos según la fórmula (I), el polímero precerámico puede comprender otros tipos de motivos repetitivos siloxanos. En este caso, el o los motivos repetitivos siloxanos según la fórmula (I) representa(n) ventajosamente más del 50 % en masa de la masa del polímero precerámico.

25 El polímero precerámico puede ser igualmente un compuesto orgánico/inorgánico que contiene tanto la estructura de base de la cerámica deseada como un entorno periférico orgánico que ofrece diferentes funcionalidades.

Además, el polímero precerámico es ventajosamente reticulable.

30 De una forma general, un polímero precerámico basado en silicio es susceptible de formar sílice SiO₂ cuando es sometido a un tratamiento térmico, eventualmente en presencia de oxígeno.

Así, el polímero precerámico puede comprender un motivo repetitivo de fórmula (I), preferiblemente con R¹ = R² = CH₃, y presentar una capacidad para formar, después de una ceramización (oxidación completa) al menos un 80 % en masa de sílice SiO₂ con respecto a la masa total de polímero sólido que queda después de la oxidación completa.

35 Particularmente puede tratarse de un polímero precerámico Silres® MK comercializado por la compañía Wacker. Este polímero presenta una aptitud elevada de formación de sílice (aproximadamente un 82 % en masa con respecto a la masa total de polímero sólido que queda después de la oxidación completa).

40 Además, el polímero precerámico es ventajosamente soluble en numerosos disolventes orgánicos, tales como disolventes aromáticos, disolventes ésteres o disolventes cetonas.

De una forma ventajosa, el polímero precerámico representa entre un 15 y un 50 % en masa con respecto a la masa total de la composición adhesiva, más ventajosamente entre un 25 y un 35 % en masa.

45 Como ya se ha indicado, la composición adhesiva según la invención comprende igualmente uno o varios tipos de cargas inorgánicas.

Las cargas inorgánicas (en lo sucesivo « las cargas ») son conductoras térmicas y aislantes eléctricas.

50 Se trata de cargas elegidas entre el grupo que comprende AlN; Al₂O₃; hBN (nitruro de boro hexagonal); nitruro de silicio; cerámicas basadas en silicio, aluminio, oxígeno y nitrógeno, por ejemplo, sialon; y BeO.

Sin estar ligado a una teoría cualquiera, el Demandante considera que la presencia de cargas inorgánicas permite aumentar el espesor de la capa adhesiva depositada gracias a un aumento en la viscosidad de la composición.

55 Además, permite prevenir los riesgos de fisuración durante un eventual tratamiento térmico de la composición adhesiva. Finalmente, la presencia de las cargas permite la obtención de una red percolante y controlar así la conductividad térmica, es decir, las propiedades de conducción térmica de la composición adhesiva.

60 Así, es posible modular las propiedades de la composición adhesiva en función de la naturaleza y/o de la cantidad de cargas. Estas propiedades pueden modularse igualmente mediante la presencia de cargas con unas formas diferentes y/o unos tamaños diferentes y/o mediante la funcionalización de las cargas.

Las cargas pueden presentarse particularmente en forma de esferas, de hilos, de bastoncillos y de sus combinaciones.

65 El tamaño de las cargas está comprendido generalmente entre algunos nanómetros y varias decenas de micrómetros. Generalmente depende del espesor de la capa adhesiva deseada (composición adhesiva depositada). En otros

términos, el tamaño de las cargas es ventajosamente proporcional al espesor de la capa de composición adhesiva depositada. También, con el fin de optimizar la densidad de la composición adhesiva, es deseable un apilamiento compacto de las cargas. Para ello, es ventajoso utilizar una mezcla de cargas de diferentes tamaños, por ejemplo, una mezcla de 3 tamaños de cargas.

5 Como ya se ha indicado, las cargas pueden estar funcionalizadas. Este modo de realización en particular permite mejorar la homogeneidad de la composición adhesiva. Más particularmente, la funcionalización de las cargas permite mejorar su humectabilidad en la composición adhesiva. Una mejor humectabilidad se traduce particularmente en la eliminación de las eventuales burbujas de gas (por ejemplo, de aire) alrededor de las cargas.

10 Las cargas pueden estar funcionalizadas particularmente con compuestos elegidos entre APTES (3-aminopropiltrietoxisilano), glymo ((3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano), o cualquier tipo de silano compatible con la carga y el polímero precerámico.

15 La funcionalización de las cargas con APTES o GLYMO está adaptada particularmente para un polímero precerámico basado en silicio, por ejemplo, un polisiloxano.

20 Las cargas representan entre un 60 % en volumen (porcentaje en volumen) y un 80 % en volumen, con respecto al volumen total de polímero precerámico y de las cargas, más ventajosamente entre un 65 y un 80 % en volumen, y aún más ventajosamente entre un 65 y un 75 % en volumen.

25 Una cantidad de cargas inferior al 60 % en volumen disminuye la conductividad térmica de la composición adhesiva debido al aumento en la cantidad de polímero precerámico no conductor térmico. Por el contrario, una cantidad de cargas superior al 80 % en volumen disminuye las propiedades adhesivas de la composición adhesiva, ya que las cargas no están envueltas íntegramente por la composición adhesiva. Por otro lado, una cantidad demasiado importante de cargas con respecto a la composición adhesiva da lugar a la formación de poros, y por lo tanto, a una disminución en la conductividad térmica relacionada con la presencia de burbujas de gas (por ejemplo, de aire) en la composición adhesiva.

30 De una forma ventajosa, las cargas representan entre un 52 y un 75 % en masa con respecto a la masa total de la composición adhesiva, más ventajosamente entre un 58 y un 75 % en masa.

35 La proporción en masa entre el polímero precerámico y las cargas inorgánicas está comprendida ventajosamente entre 1:4 y 1:11, más ventajosamente entre 1:5 y 1:11 en masa.

40 Finalmente, la composición adhesiva comprende al menos un disolvente orgánico. Este disolvente es ventajosamente un disolvente polar aprótico, por ejemplo, un disolvente orgánico elegido entre el grupo que comprende cetonas, ésteres, éteres, disolventes aromáticos (como los hidrocarburos aromáticos), disolventes halógenos (como el cloroformo) y las mezclas de éstos. El disolvente puede ser igualmente un alcano, por ejemplo, hexano, particularmente cuando el polímero precerámico es un polisiloxano.

Más específicamente, la composición puede comprender, como disolvente orgánico:

- 45 - un disolvente de tipo hidrocarburo aromático, ventajosamente el xileno, o
- un disolvente cetónico específico, ventajosamente butan-2-ona (conocida también con la denominación metiletil cetona); o
- una mezcla de monometil éter de propilenglicol, acetato de 2-metoxi-1-metiletilo, de alcanos y de compuestos aromáticos, por ejemplo, un disolvente referenciado con la marca Diestone®.

50 El disolvente orgánico representa ventajosamente entre un 15 y un 35 % en masa con respecto a la masa de la composición adhesiva, más ventajosamente entre un 15 y un 30 % en masa.

55 De una forma ventajosa, la composición adhesiva comprende igualmente un agente de acoplamiento Este agente de acoplamiento permite facilitar la reticulación del polímero precerámico, la unión entre el sustrato y la capa adhesiva (resultante del depósito de la composición adhesiva), reducir la viscosidad de la suspensión y mejorar la calidad de la dispersión de las cargas inorgánicas.

60 El agente de acoplamiento puede elegirse entre el grupo que comprende (3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano (referencia comercial Dynasilan® GLYMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropil trimetoxisilano. Estos compuestos están particularmente adaptados cuando el polímero precerámico es un polisiloxano.

El agente de acoplamiento, cuando está presente, puede representar entre un 0,1 y un 2 % en masa con respecto a la masa total de polímero precerámico.

65 En función de la naturaleza del eventual tratamiento térmico que experimenta después de haber sido depositada, la

composición adhesiva puede comprender otros aditivos.

En efecto, cuando, la etapa de secado esta seguida por una etapa de reticulación del polímero precerámico, la composición adhesiva comprende ventajosamente un catalizador de reticulación del polímero precerámico.

Este catalizador permite reducir la temperatura de reticulación del polímero precerámico. Puede elegirse entre sales metálicas, por ejemplo, sales de platino, de estaño, de aluminio o de zirconio; compuestos de organoestaño; compuestos peróxidos; y compuestos aminas. Estos compuestos están particularmente adaptados para reticular un polímero precerámico de tipo polisiloxano.

El catalizador de reticulación puede elegirse particularmente entre el grupo que comprende trietanolamina, acetato de tetrabutilamonio, acetilacetato de aluminio, acetilacetato de zirconio y acetilacetato de platino.

El catalizador de reticulación puede representar entre un 0 y un 2 % en masa con respecto a la masa de polímero precerámico.

Como ya se ha indicado, durante su utilización, la composición adhesiva es depositada generalmente sobre un sustrato.

También, la presente invención concierne igualmente a un procedimiento de preparación de una capa adhesiva mediante el depósito de la composición adhesiva sobre un sustrato.

La presente invención concierne igualmente a la capa adhesiva resultante del depósito de la composición adhesiva, a su secado y a su eventual tratamiento térmico. El tratamiento térmico puede permitir la reticulación y/o la ceramización del polímero precerámico. El secado (la eliminación del disolvente orgánico) puede llevarse a cabo mediante un tratamiento térmico que implica igualmente la reticulación y/o la ceramización del polímero precerámico.

El secado permite la eliminación del disolvente orgánico, mientras que el tratamiento térmico, ventajosamente al aire, permite la reticulación en su totalidad o en parte y/o la ceramización en su totalidad o en parte del polímero precerámico.

Así, la capa adhesiva puede estar constituida por la composición adhesiva seca. Puede comprender al menos un polímero precerámico reticulado y/o ceramizado. La reticulación del polímero precerámico y su ceramización pueden ser parciales o, preferiblemente, totales.

La capa adhesiva comprende ventajosamente:

- un polímero precerámico ceramizado y cargas inorgánicas conductoras térmicas y aislantes eléctricas, o
- un polímero precerámico reticulado y cargas inorgánicas conductoras térmicas y aislantes eléctricas.
- un polímero precerámico reticulado y ceramizado y cargas inorgánicas conductoras térmicas y aislantes eléctricas.

La proporción en masa entre la cerámica polímera o el polímero precerámico reticulado y las cargas inorgánicas está comprendida ventajosamente entre 1:4 y 1:11, más ventajosamente entre 1:5 y 1:11 en masa.

La presencia de las cargas durante la reticulación y/o la ceramización del polímero precerámico permite la obtención de una capa adhesiva homogénea en la que las cargas están repartidas en el seno del polímero o de la cerámica.

Como la composición adhesiva comprende un disolvente orgánico y, por ello presenta un carácter líquido, puede ser depositada mediante cualquier técnica de depósito por vía líquida, dichas técnicas de depósito se elegirán en función del espesor de la capa adhesiva deseada.

Así, la composición puede ser depositada mediante una extensión con un raspador. Esta técnica está particularmente adaptada para un depósito sobre una superficie plana, por ejemplo, sobre un sustrato semiconductor de tipo *wafers*, y para la obtención de un depósito cuyo espesor puede alcanzar los 300 µm. Esta técnica puede permitir igualmente la formación de una capa de composición adhesiva autosoportada.

La composición adhesiva puede ser depositada igualmente mediante una pulverización (conocida con la denominación anglosajona de « *spray coating* »). Esta técnica está particularmente adaptada para llevar a cabo un depósito cuyo espesor está comprendido entre 15 y 20 µm.

Otros modos de realización consisten en depositar la composición adhesiva mediante una impresión, particularmente mediante una serigrafía o mediante un recubrimiento por centrifugación (« *spin coating* »).

El experto en la materia sabrá adaptar la técnica de depósito en función del espesor deseado, pero también en función de la geometría del sustrato que se va a recubrir.

Previamente a la etapa de depósito, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de preparación de la composición definida más arriba, consistiendo esta etapa de preparación, clásicamente, en poner en contacto los diferentes ingredientes constitutivos de la composición y mezclarlos hasta obtener una mezcla homogénea.

5 Después de la etapa de depósito, el procedimiento de la invención comprende una etapa de tratamiento térmico consistente en secar dicha composición.

10 El secado consiste en la eliminación del o de los disolventes orgánicos mediante una evaporación, no dejando subsistir más que una capa consistente en un material de composite que comprende un polímero precerámico, uno o varios tipos de cargas inorgánicas con unas propiedades de conducción térmica y aislante eléctrica, y eventualmente, al menos un aditivo tal como un agente de acoplamiento y/o un catalizador de reticulación.

15 Para su puesta en práctica, el secado puede consistir en dejar secar la composición así depositada al aire libre o incluso aplicar un calentamiento a una temperatura y durante una duración apropiadas para conseguir la evaporación del o de los disolventes orgánicos. El tratamiento elegido depende de la naturaleza del o de los disolventes orgánicos utilizados y de sus respectivas temperaturas de evaporación.

20 Como ya se ha indicado, después de la etapa de secado, el procedimiento según la invención puede comprender una etapa de tratamiento térmico que consiste en reticular y/o en ceramizar el polímero precerámico.

25 La reticulación se materializa mediante la creación de puentes químicos entre las cadenas macromoleculares del polímero precerámico. Esto se traduce en un aumento de los enlaces intermoleculares, de tipo -Si-X- en el caso de un polímero precerámico basado en silicio (X = Si, O, C, N o B), en el seno de la capa adhesiva y así, en un endurecimiento de ésta. Además, la reticulación permite aumentar la cohesión y la resistencia mecánica de la capa adhesiva. Igualmente permite mejorar su adherencia al sustrato, que puede ser particularmente de silicio. Así, es posible utilizar la composición adhesiva en los procedimientos de transferencia de capas puestos habitualmente en práctica en el ámbito de la microelectrónica. Esto también permite mejorar la conductividad térmica del sistema.

30 La composición adhesiva es reticulada preferentemente a una temperatura inferior o igual a 200 °C. Como ya se ha indicado, la presencia de un catalizador de reticulación permite reducir esta temperatura.

De forma general, la reticulación puede llevarse a cabo en un horno, para que el reparto del calor sea uniforme.

35 Igualmente puede llevarse a cabo por medio de una termoprensa con el fin de comprimir con calor para mejorar la cohesión de la capa adhesiva y aumentar por lo tanto la conductividad térmica. La utilización de una termoprensa también permite mejorar el estado de la superficie de la composición adhesiva, disminuyendo su rugosidad.

40 Según un modo de realización en particular, el procedimiento puede ser finalizado mediante una etapa de ceramización del polímero precerámico, por ejemplo, con SiO₂ cuando el polímero precerámico está basado en silicio. Esta etapa de ceramización se lleva a cabo ventajosamente después de, o simultáneamente con, una etapa de reticulación. Esta especificidad del polímero precerámico permite englobar todos los presupuestos térmicos procedentes de los procedimientos de microelectrónica.

45 La presente invención concierne igualmente a una capa adhesiva preparada a partir de la composición adhesiva descrita más arriba; a un soporte adhesivo constituido por un sustrato y esta capa adhesiva; y a la utilización de esta capa adhesiva y de este soporte adhesivo en el ámbito de la microelectrónica, particularmente en un procedimiento de transferencia de capa.

50 El sustrato sobre el cual se deposita la composición adhesiva puede ser de silicio o de sílice, por ejemplo.

Como ya se ha indicado, el experto en la materia sabrá adoptar la técnica de depósito en función del espesor deseado, pero también en función de la geometría del sustrato que se va a recubrir.

55 Además, sabrá ajustar la cantidad de disolvente para facilitar la puesta en forma de la composición adhesiva según la invención.

60 La invención y las ventajas que derivan de ella resaltarán mejor en las figuras y los ejemplos que siguen, proporcionados con el fin de ilustrar la invención y de una forma no limitante.

Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra dos procedimientos convencionales de transferencia de capas entre dos sustratos.

65 La figura 2 ilustra un soporte adhesivo obtenido después del depósito de la composición adhesiva según la invención sobre un sustrato de silicio o de sílice.

La figura 3 ilustra un soporte adhesivo obtenido después del depósito de la composición adhesiva según la invención.

La figura 4 representa unas fotografías de las capas obtenidas después del depósito de la composición adhesiva según la invención sobre un sustrato de silicio o de sílice después de una reticulación a 200 °C.

La figura 5 representa unas fotografías de las capas obtenidas después del depósito de la composición adhesiva según la invención sobre un sustrato de silicio o de sílice después de un tratamiento térmico a 350 °C durante 30 minutos.

La figura 6 ilustra la conductividad térmica en función de la cantidad de cargas para las composiciones adhesivas según la invención.

La figura 7 se corresponde con una ampliación de una parte de la figura 6.

Ejemplos de realización de la invención

Preparación de las muestras

Se han preparado varios ejemplos de las composiciones adhesivas según la invención. Para ello, se mezclan los siguientes componentes antes de la aplicación de la composición adhesiva sobre un sustrato:

- entre un 15 y un 30 % en volumen de un polisiloxano con un fuerte índice de conversión en sílice (referencia Silres®MK de Wacker);
- entre un 60 y un 85 % en volumen de una o de varias cargas inorgánicas;
- un disolvente de tipo xileno.

Los porcentajes en volumen están expresados con respecto al volumen total de la composición adhesiva, con la excepción del disolvente orgánico.

Las cargas inorgánicas utilizadas son unas cargas conductoras térmicas y aislantes eléctricas con unas granulometrías diferentes.

La composición adhesiva es homogeneizada de forma que se repartan las cargas inorgánicas (18) en el seno del polímero precerámico (17) (figuras 2 y 3). A continuación se deposita mediante una extensión con un raspador sobre un sustrato (11) de silicio o de sílice (figura 2). Igualmente puede utilizarse sola, es decir, sin sustrato (figura 3).

El depósito sin sustrato permite realizar muestras para la medición de la conductividad térmica. Igualmente permite realizar un sustrato de composición adhesiva, sin soporte.

Se obtiene una capa adhesiva después de la evaporación del disolvente. Se reticula, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico a 200 °C durante 30 minutos (figura 4).

Tabla 1: ejemplos de realización de la composición adhesiva según la invención.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cargas (% en volumen)	C1 (60)	C1 (60)	C2 (60)	C2 (60)	C1 (70)	C1 (85)	C3 (60)	C3 (80)	C4 (85)	C5 (85)
Polímero (% en volumen)	P1 (40)	P1 (40)	P1 (40)	P1 (40)	P1 (30)	P1 (15)	P1 (40)	P1 (20)	P1 (15)	P1 (15)

C1: cargas de AIN (d50 = 0.125 µm)

C2: cargas funcionalizadas de AIN (d50 = 0.125 µm)

C3: cargas de AIN (1/ d50 = 0.7-11 µm; 2/ d50 = 2-4.5 µm; 3/ d50 = 0.8-2 µm)

C4: mezcla de cargas de AIN (d50 = 7.5µm) y de cargas nanométricas de AIN

C5: mezcla de cargas C1 + C4

P1: polisiloxano Silres®MK de Wacker

Los porcentajes en volumen están expresados con respecto al volumen total de la composición adhesiva, con la excepción del disolvente orgánico.

La composición adhesiva según la ejemplo 2 ha experimentado un tratamiento térmico a 350 °C durante 30 minutos.

Las figuras 6 y 7 ilustran la conductividad térmica de estas composiciones adhesivas.

Pruebas térmicas

5 Las capas obtenidas mediante el depósito de las composiciones adhesivas según los ejemplos 1 hasta 10 se han probado después de un tratamiento térmico a 350 °C durante 30 minutos en un horno con aire (figura 5). A la salida de este tratamiento térmico, no se observa ninguna fisura en las capas.

También se han realizado pruebas a 450 °C, después de una reticulación a 200 °C. En este caso, los depósitos aparecían igualmente sin fisuras.

10 Igualmente se han realizado pruebas a 350 °C, después de una reticulación a 150 °C. En este caso, los depósitos aparecían igualmente sin fisuras.

No se ha observado ninguna degradación a la salida de estos diferentes tratamientos térmicos.

15 Además, se ha medido la fuerza de pegado sobre un sustrato de silicio después de estos tratamientos térmicos. Es del orden de entre 7 y 8 MPa, lo que es equivalente, incluso superior, a las colas epoxi convencionales.

Conductividad térmica

20 Las figuras 6 y 7 muestran que la conductividad térmica de las capas obtenidas mediante el depósito de las composiciones adhesivas según los ejemplos 1 hasta 10 puede ser controlada en función de los siguientes parámetros:

- 25 - la funcionalización de las cargas, que mejora la humectabilidad de las cargas en la composición adhesiva,
- un tratamiento térmico de la composición adhesiva a una temperatura superior a la temperatura de reticulación, lo que permite densificar la red y favorecer la percolación,
- la granulometría de las cargas,
- la cantidad de cargas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición adhesiva que comprende un polímero, cargas inorgánicas y al menos un disolvente orgánico, en la que:
- el polímero es al menos un polímero precerámico, basado en silicio,
 - las cargas comprenden uno o varios tipos de cargas inorgánicas conductoras térmicas y aislantes eléctricas,
- 10 eligiéndose el polímero precerámico entre el grupo que comprende polisiloxanos, polisilsesquioxanos, policarbosiloxanos, poliborosilanos, poliborosiloxanos, polisilazanos, polisilsesquiazanos, poliborosilazanos, policarbosilanos, polisililcarbodiimidias y polisilsesquicarbodiimidias,
- 15 eligiéndose las cargas inorgánicas entre el grupo que comprende AlN; Al₂O₃; hBN; nitruro de silicio; cerámicas basadas en silicio, aluminio, oxígeno y nitrógeno; y BeO,
- las cargas inorgánicas representan entre un 60 y un 80 % en volumen, con respecto al volumen total de la composición adhesiva.
- 20 2. Composición adhesiva según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el polímero precerámico representa entre un 15 y un 50 % en masa, con respecto a la masa total de la composición adhesiva.
- 25 3. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** por que la composición adhesiva presenta unas cargas inorgánicas de unos tamaños diferentes y/o de unas formas diferentes.
4. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por que la composición adhesiva presenta una proporción en masa entre el polímero precerámico y las cargas inorgánicas comprendida entre 1:4 y 1:11, ventajosamente entre 1:5 y 1:11 en masa.
5. Capa adhesiva constituida por la composición adhesiva, seca, según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 6. Capa adhesiva según la reivindicación 5, **caracterizada** por que comprende al menos un polímero precerámico reticulado y/o ceramizado.
7. Utilización de la capa adhesiva según la reivindicación 5 o 6 en el ámbito de la microelectrónica, en un procedimiento de transferencia de capa.

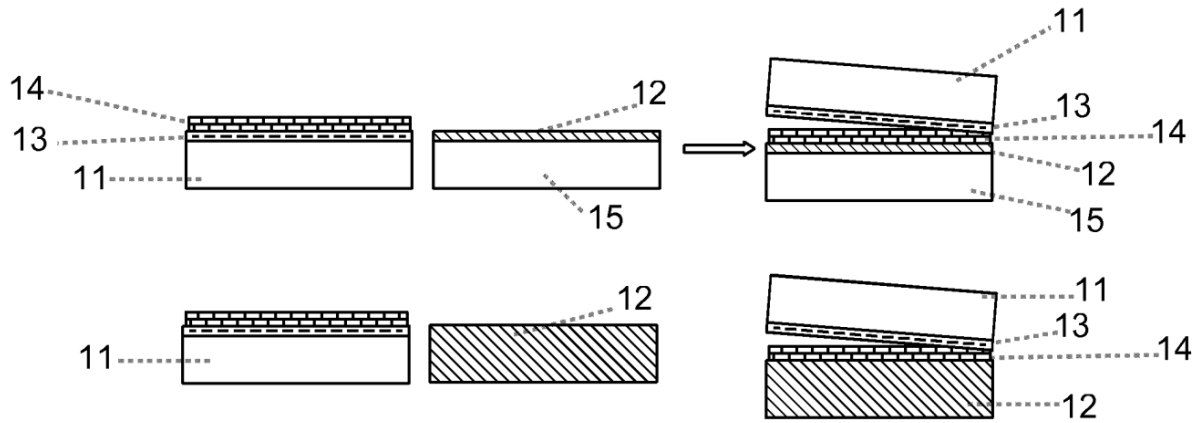


Fig. 1

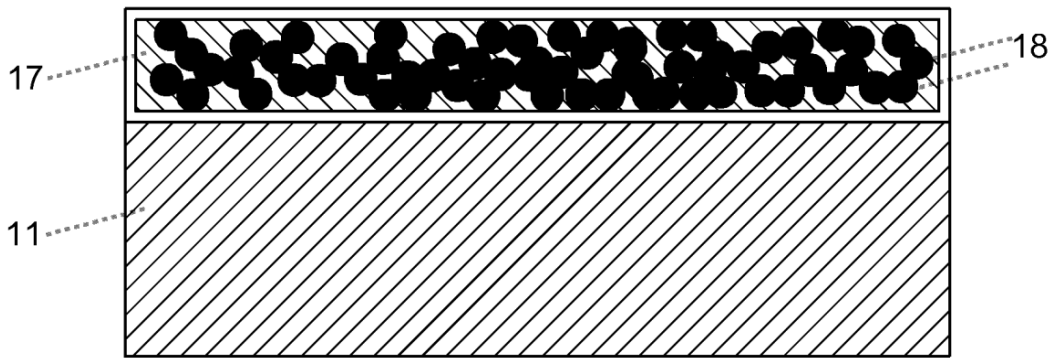


Fig. 2

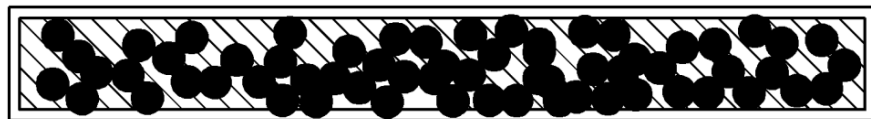


Fig. 3

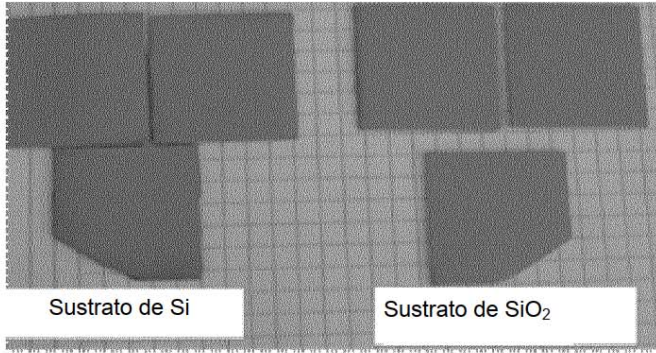


Fig. 4

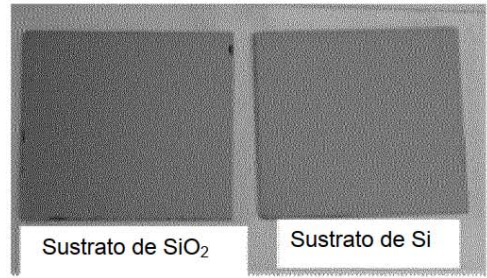


Fig. 5

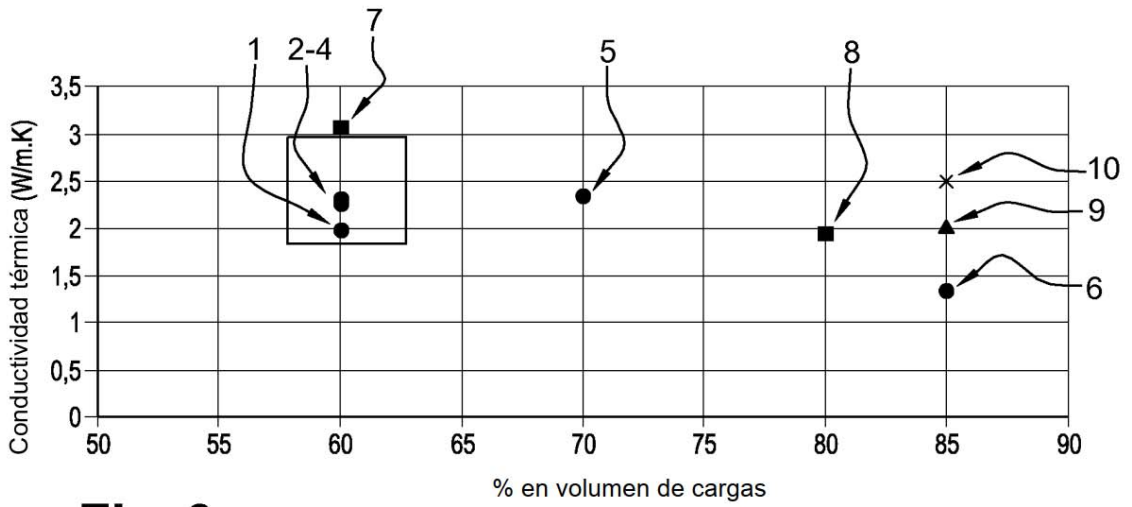


Fig. 6

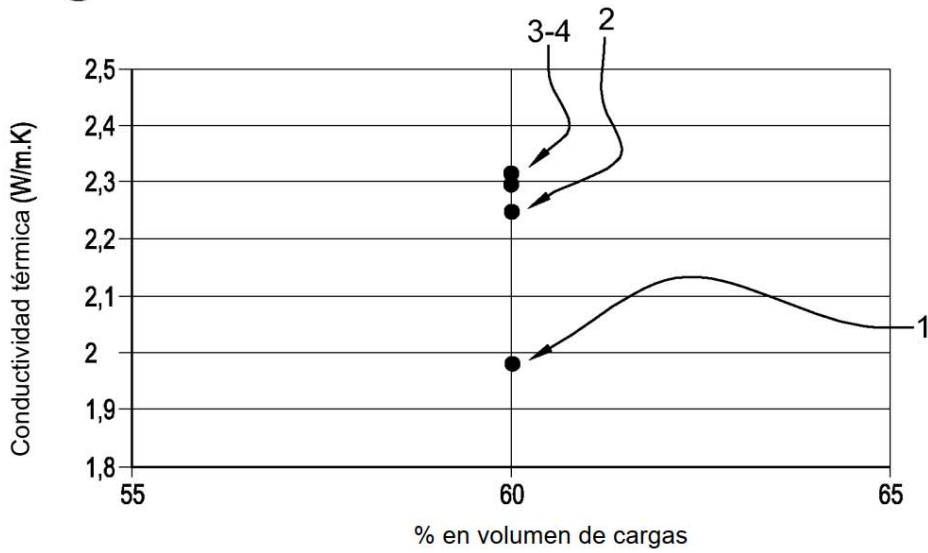


Fig. 7