Alternative aux substances PFAS pour la fabrication des circuits électroniques en 3D

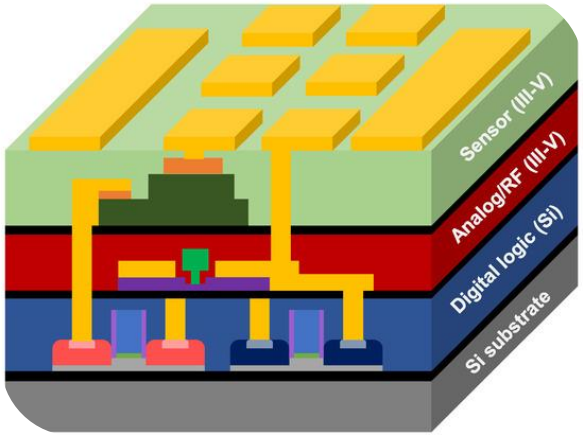
Pierre MONTMEAT, Adèle THIOLON, Carine LADNER, Mélanie VACON, Thierry ENOT, Frank FOURNEL

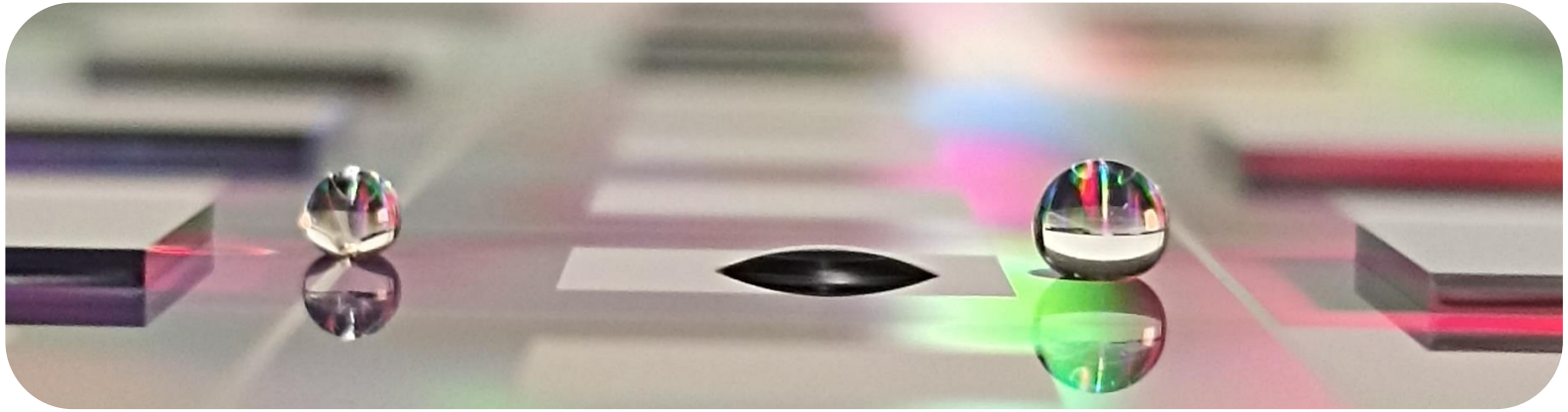
CEA Grenoble

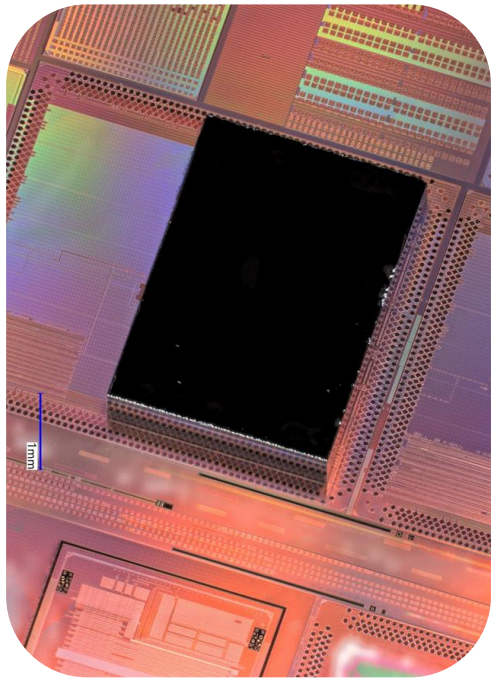
Sommaire

PFAS FREE

1. Les PFAS
2. Leur utilisation en microE
3. Une alternative possible
4. Bilan et conclusion





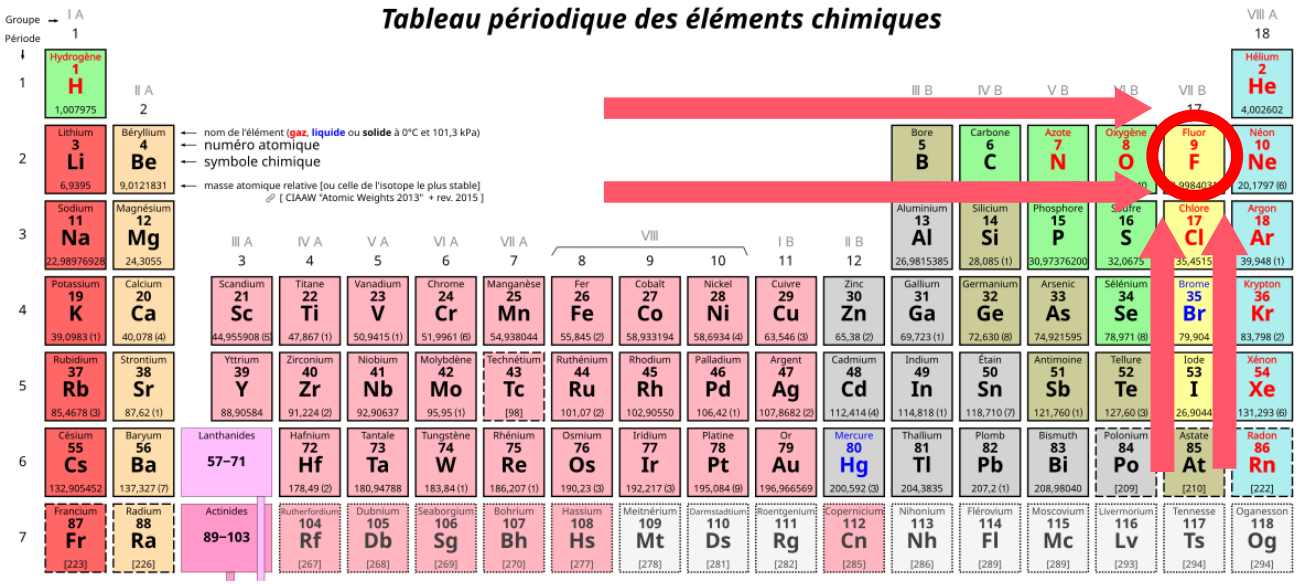


Les PFAS

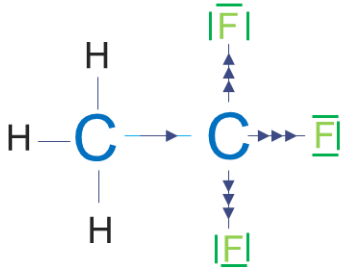
PFAS : Substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées

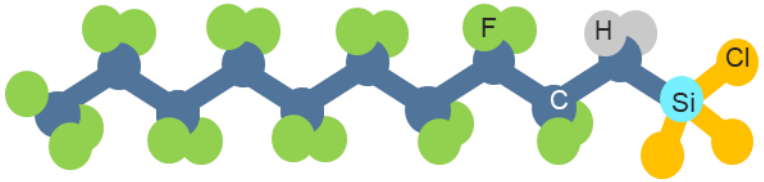
= Composés contenant des chaînes alkyle C-C, du fluor F et des hétéroatomes O, S et N

Le Fluor occupe une place particulière dans le TP : c'est l'atome le plus électronégatif



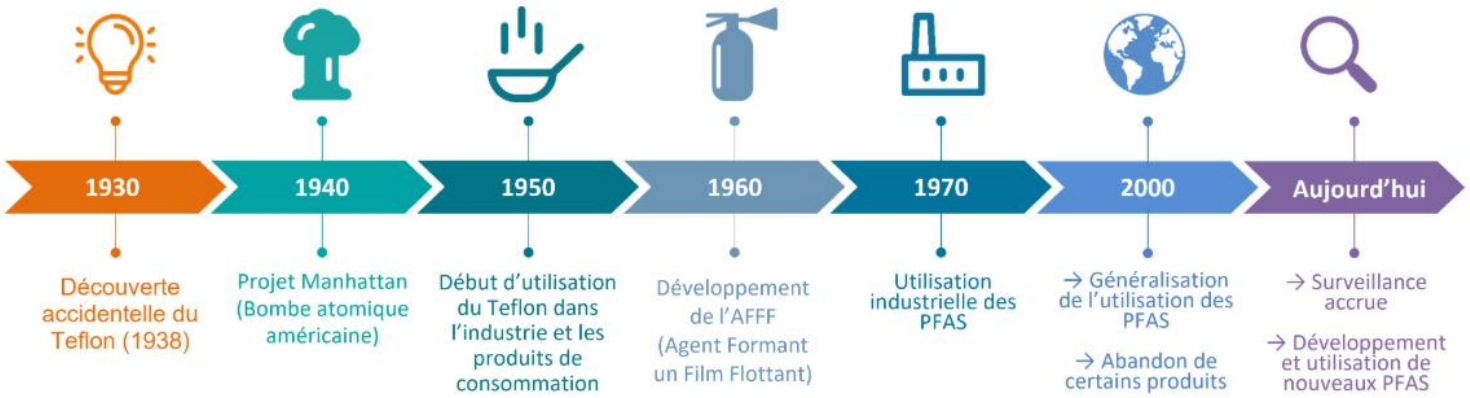
9 e^- : $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$





- F attire les électrons : il ne les partage pas → Il est peu réactif
- F attire les électrons de la liaison C-F → Atténue la réactivité du C
- F est petit → E(C-F) liaison très courte et forte = 550 kJ/mol > E(C-Cl) = E(C-H) = 339 kJ/mol
- Les composés C-F sont résistants à la chaleur et aux attaques chimiques

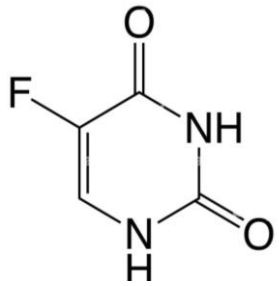
Les PFAS



Ce sont tous des produits de synthèse

- Le Matériau historique : le Téflon (polytétrafluoroéthylène) est inerte et résistant à la corrosion → déperlant
- Leurs propriétés isolantes, résistantes et antiadhésives → Mécanique, électronique, cuisine, textile, sport...
- + Industrie pharmaceutique : les médicaments fluorés → Prozac, anticancéreux...

Teflon $-(CF_2\text{-}CF_2)_n-$

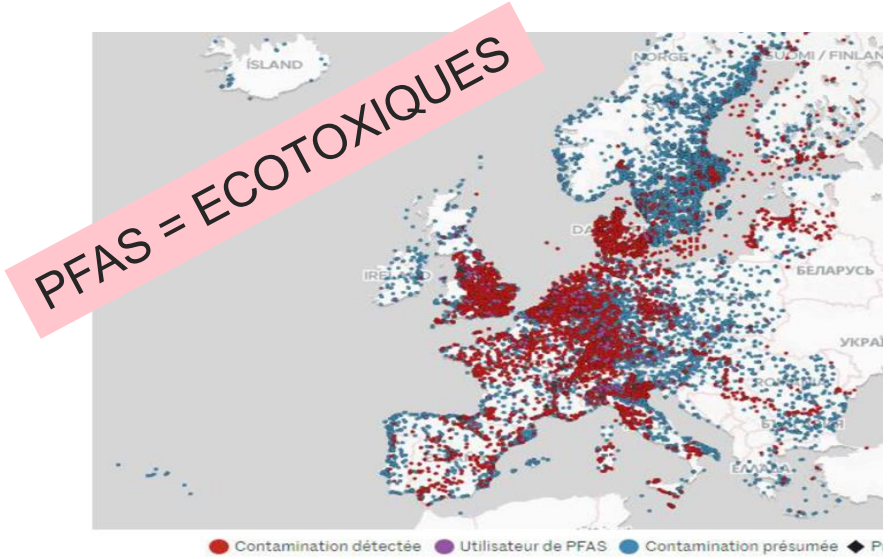


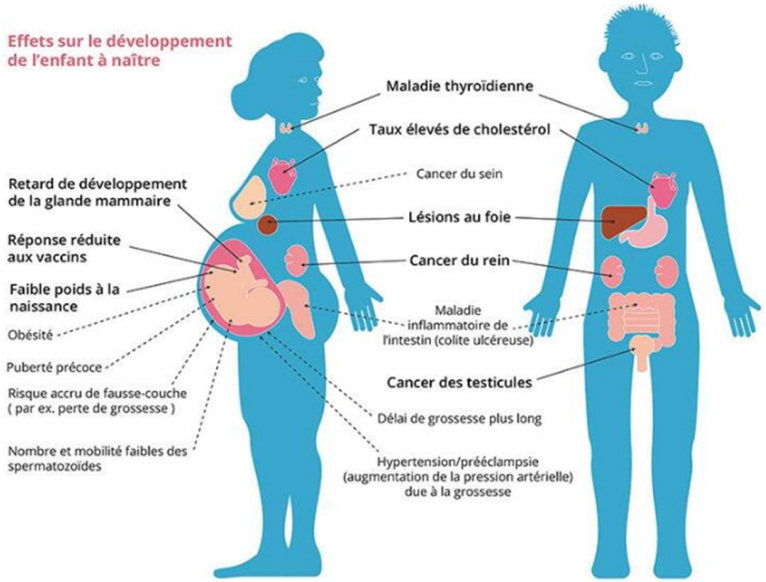
Fluorouracil : 5-FU

Tefal

Les PFAS

La grande résistance chimique / thermique rend les PFAS très difficilement dégradables
→ Pollution durable des sols associée à des risques pour la Santé

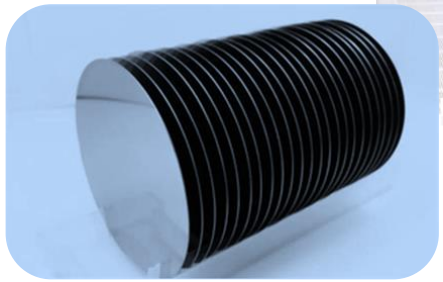




→ La règlementation

- → **2007 : La réglementation REACH encadre certaines substances de la famille des PFAS → enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques**
- → **2023 : Un consortium de cinq pays (Allemagne, Danemark, Pays-Bas, Suède et Norvège) a déposé un projet de restriction auprès de l'Agence européenne des produits chimiques**
- → **2024 : En France, plan d'action national sur les PFAS → Mesures de réduction, de surveillance et de substitution des PFAS dans les produits de consommation et les procédés industriels.**
- → **Loi du 27 février 2025 sur les PFAS : interdictions progressives de mise sur le marché de produits contenant des PFAS → ex. : textile**

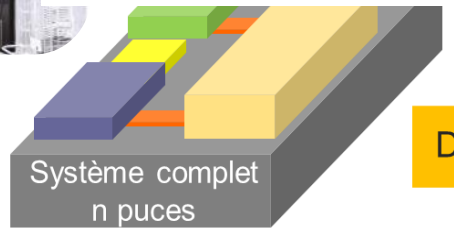
L'INTEGRATION en 3 Dimensions



Plaques de Silicium

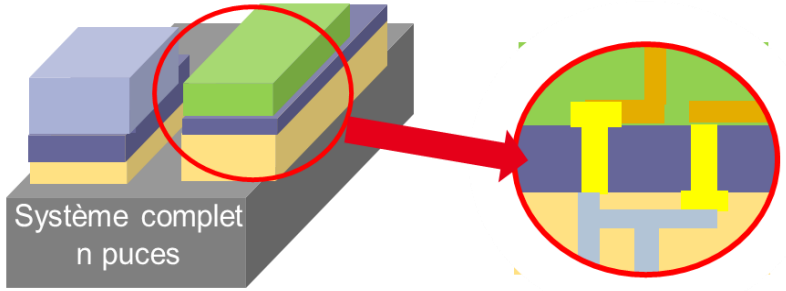
Fabrication

Assemblage côte à côte
Intégration 2D



Depuis 2000

Intégration 3D



Ex : imageurs

L'intégration 3D :

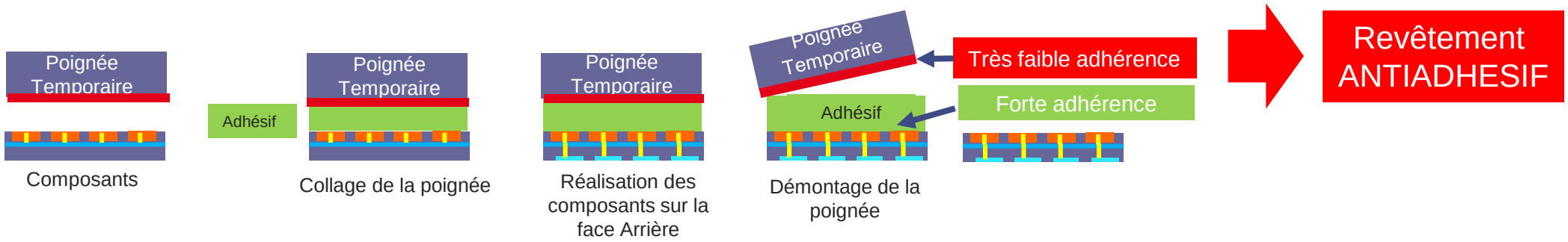
→ Réduction des délais d'interconnexion
→ Réduire les dimensions des systèmes
→ Empilement de matériaux différents : ex Si + InP

Les évolutions nécessaires :

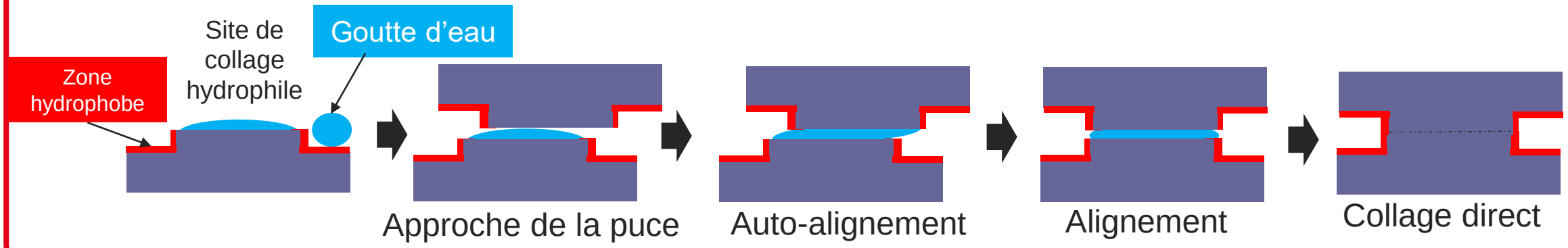
→ Développer des procédés de collage conducteur ou isolant
→ Elaborer des plaques fines : 700 µm >> 100 µm
car l'élaboration des connexions est plus facile

FABRICATION DES COMPOSANTS 3D

Manipulation de plaques fines / fragiles pour l'élaboration des circuits

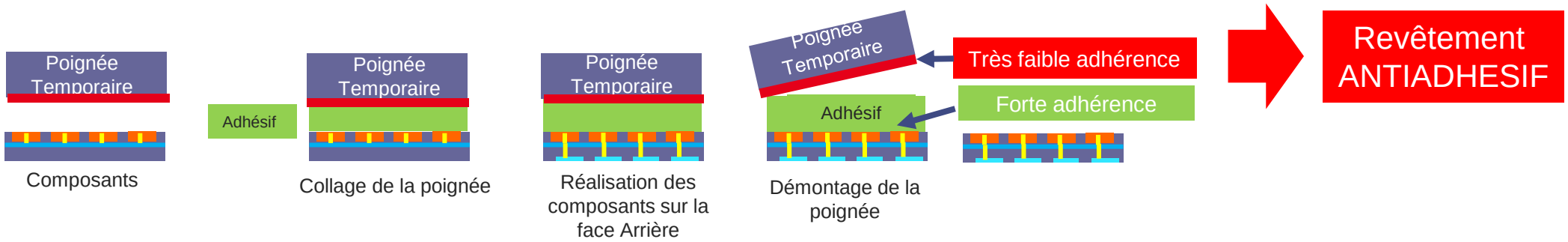


Collage auto-aligné par confinement d'eau → Précision d'alignement +/-200 nm

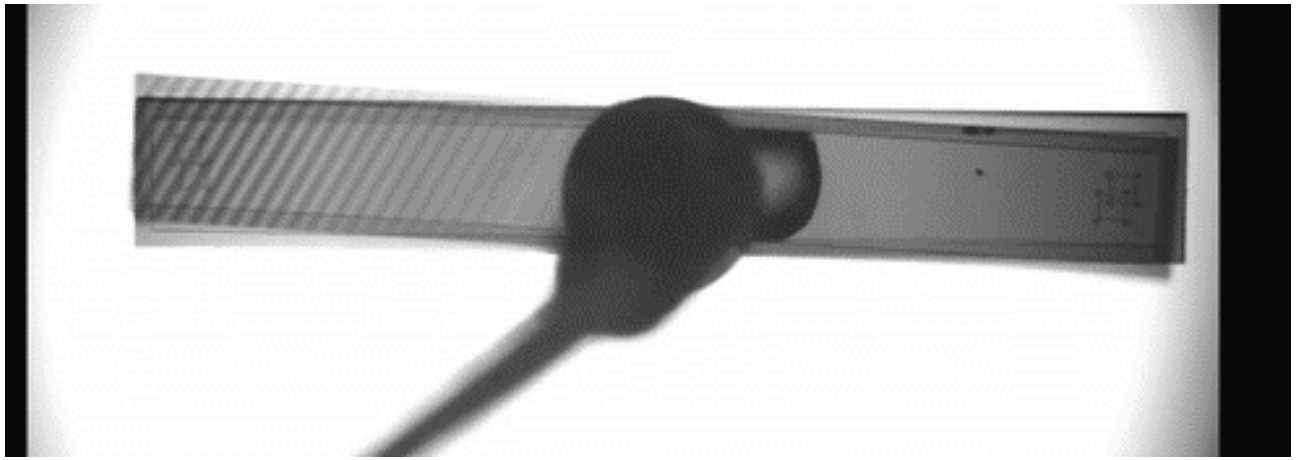


FABRICATION DES COMPOSANTS 3D

Manipulation de plaques fines / fragiles pour l'élaboration des circuits

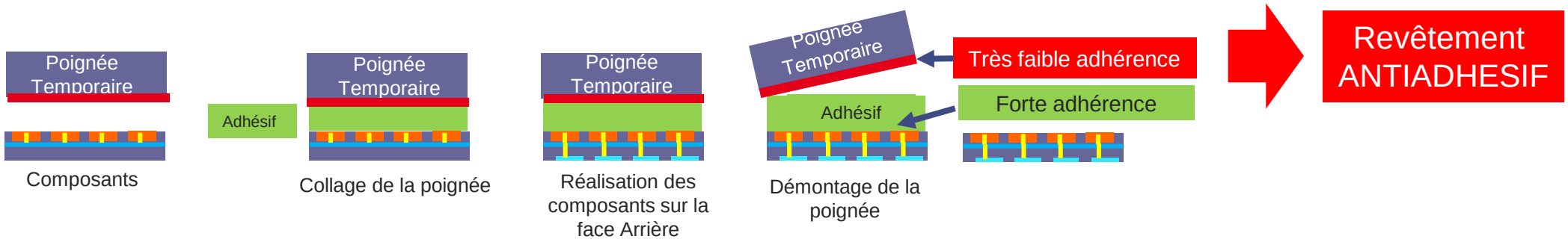


Collage auto-aligné par confinement d'eau

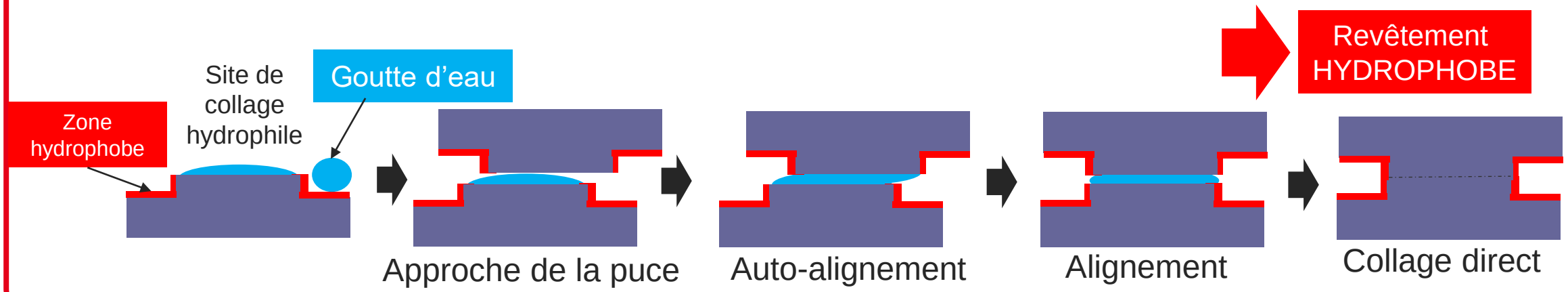


FABRICATION DES COMPOSANTS 3D

Manipulation de plaques fines / fragiles pour l'élaboration des circuits



Collage auto-aligné par confinement d'eau



REVETEMENTS ANTIADHESIFS ou HYDROPHOBES

Revêtement ANTIADHESIF

Revêtement HYDROPHOBE

Le Fluor : élément peu réactif qui ne partage pas ses électrons

→ Pas d'affinité pour les composés organiques (ex : les adhésifs) = ANTIADHESIF

→ Pas d'affinité pour l'eau : HYDROPHOBE

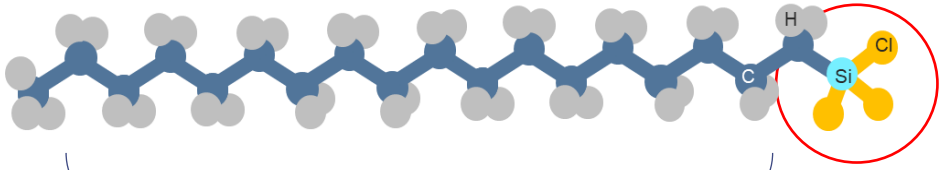
Composé	Formule	
FDTS	$Cl_3Si(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
FDDMCS	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	
OPTOOL	$CF_3(CF_2\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{–}O)_{30}\text{-}Si(OCH_3)_3$	
EGC 2702, 1700 et 1720	Polymère fluoré	
EGC 1700	Polymère fluoré	
EGC 1720	Polymère fluoré	
Trichloro(cyclopentyl)silane = C5	$CH_3(CH_2)_4SiCl_3$	
Trichloro(octyl)silane = C8	$CH_3(CH_2)_7SiCl_3$	
Octadécyltrichlorosilane=C18	$CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$	

Gangue fluorée

FDTS

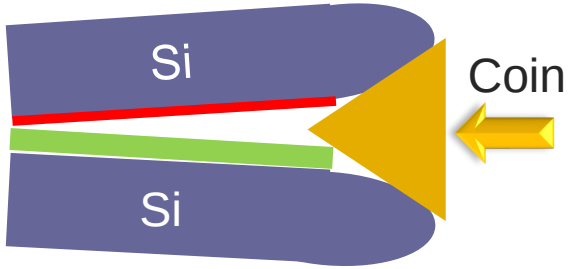
Si-Cl : accroche sur Silicium

C18 (ou C8, C5)



Fonction apolaire / hydrophobe

Mesure d'Adhérence



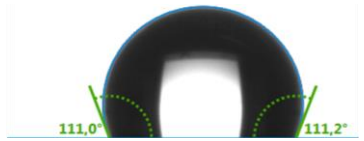
Mesure d'Hydrophilie

Silicium Natif θ = 17°

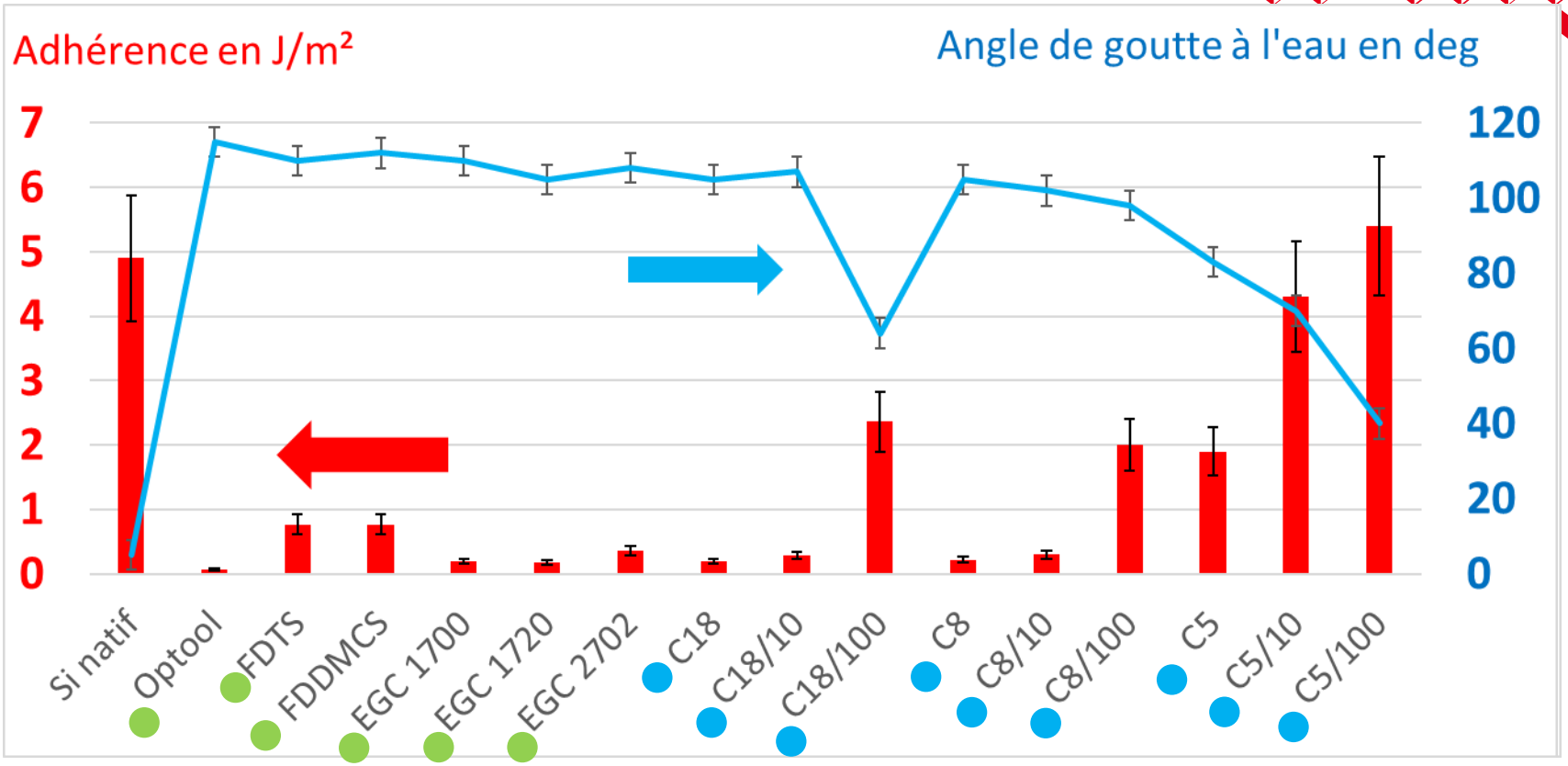
Goutte d'eau

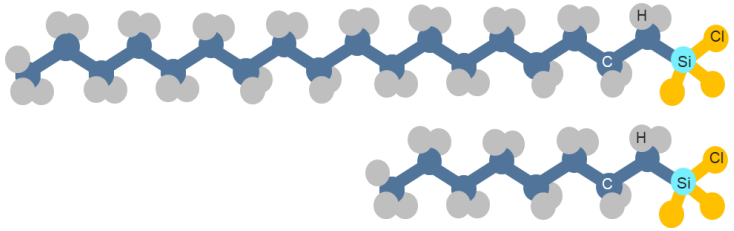
« Hydrophile »

Silicium+FDTS θ= 111°



« Hydrophobe »

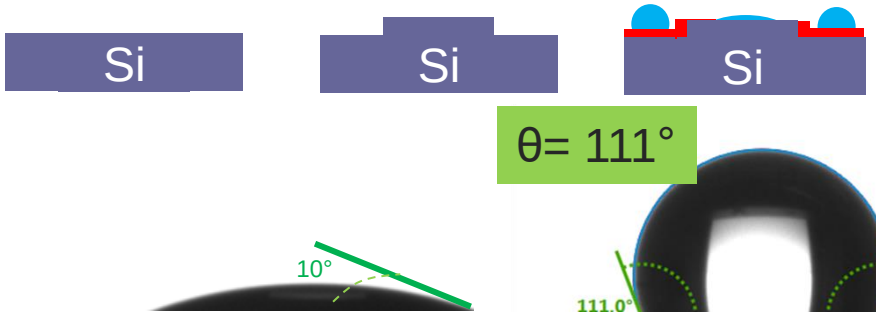


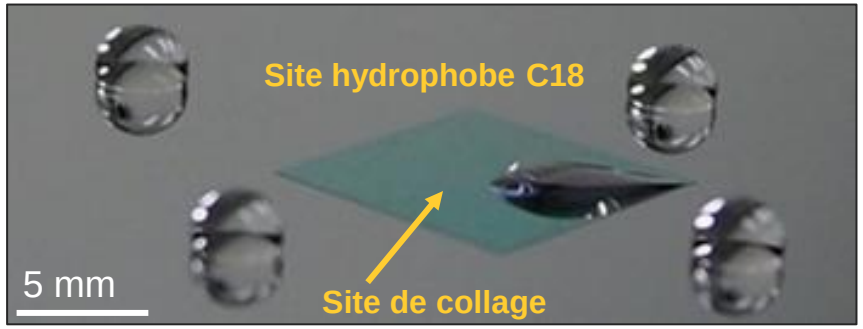


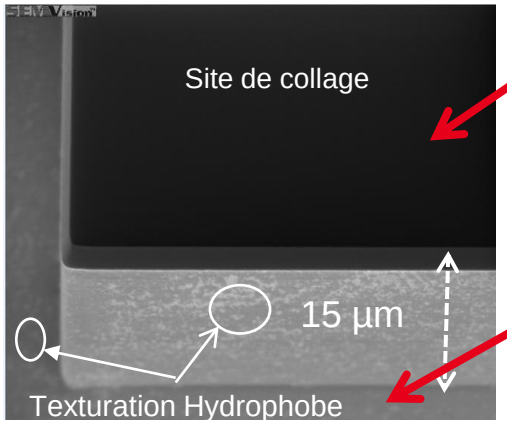
- La chaîne apolaire de C18/C8 n'a pas d'affinité pour l'eau polaire → Hydrophobe
- L'encombrement de la longue chaîne apolaire C18/C8 repousse les adhésifs → Antiadhésif
- **Les composés fluorés sont substituables par C18 ou C8 non fluorés**

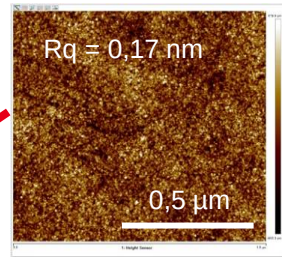
Préparation des surfaces hydrophobes sans fluor

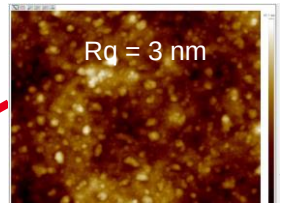
HYDROPHOBE θ > 70°



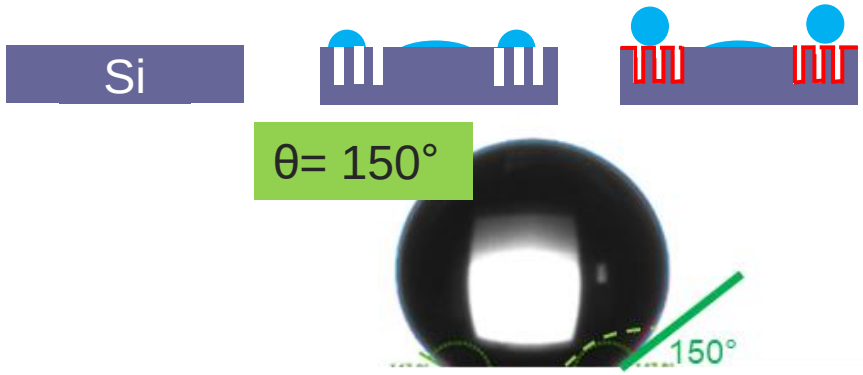




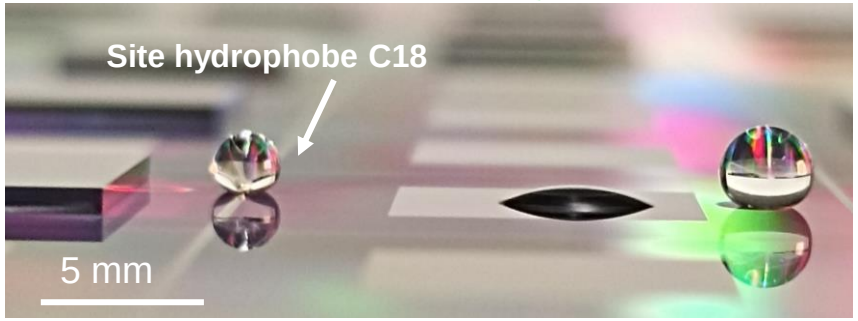


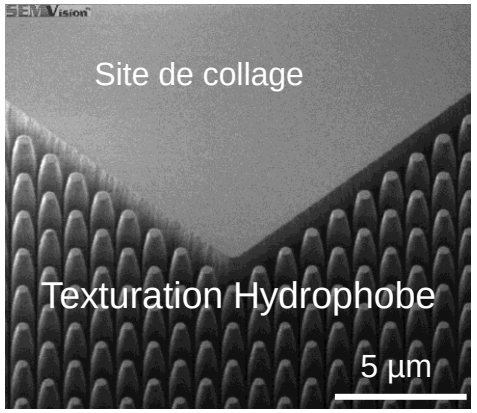


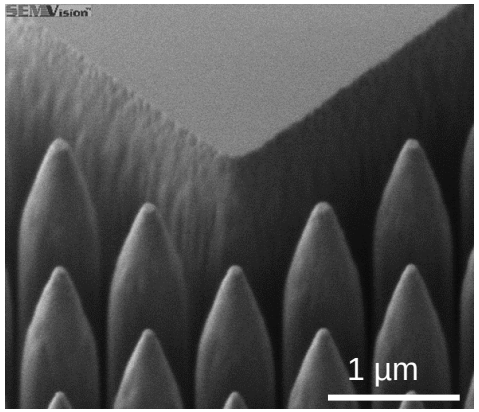
SUPER HYDROPHOBE θ > 130°



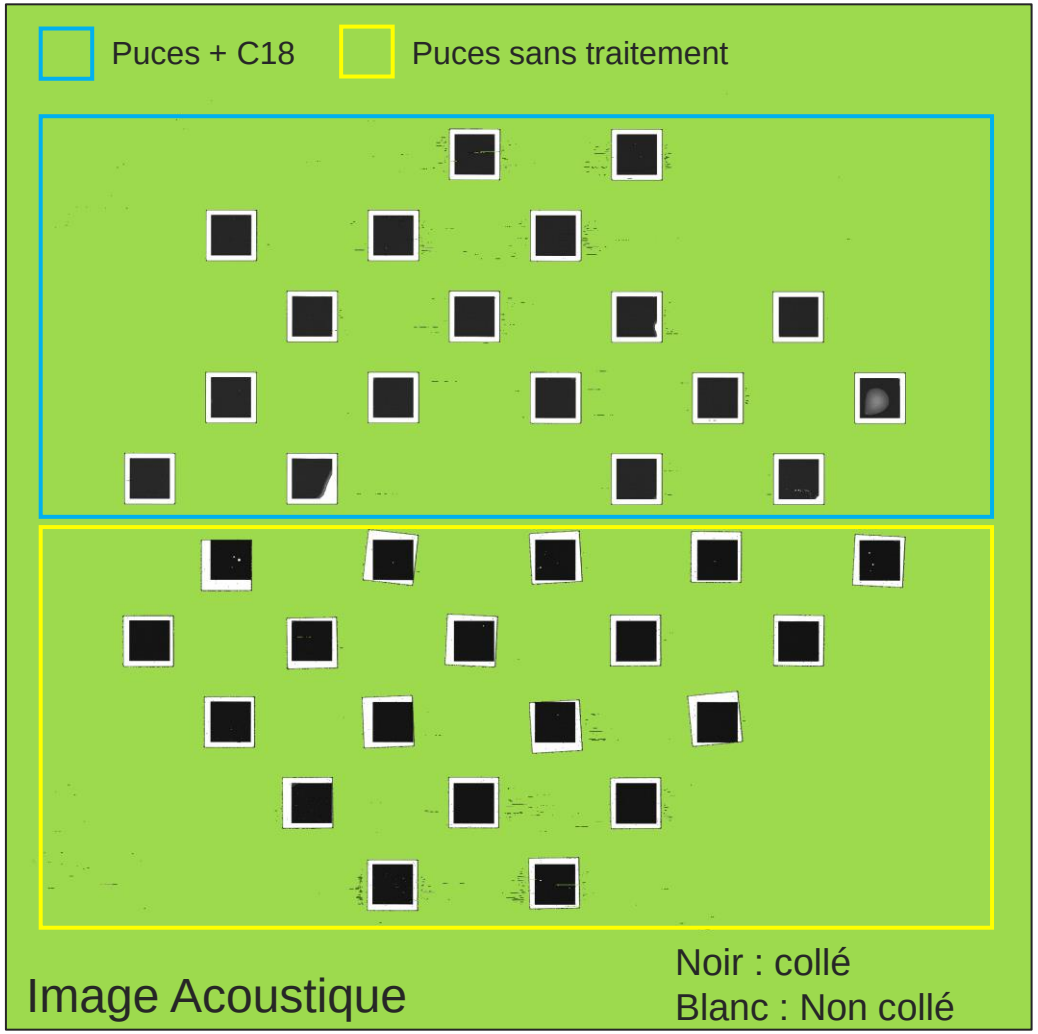
H pilier = 3 µm



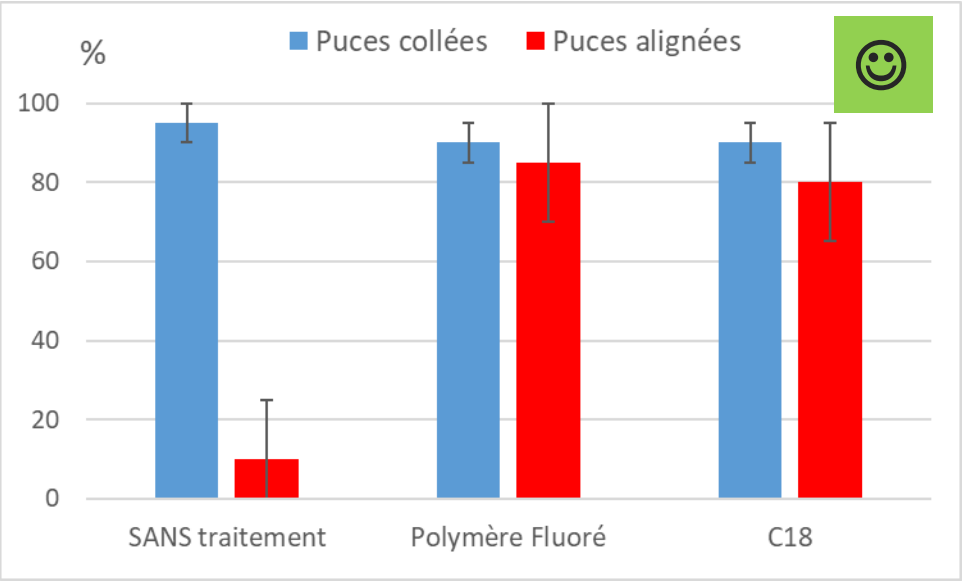


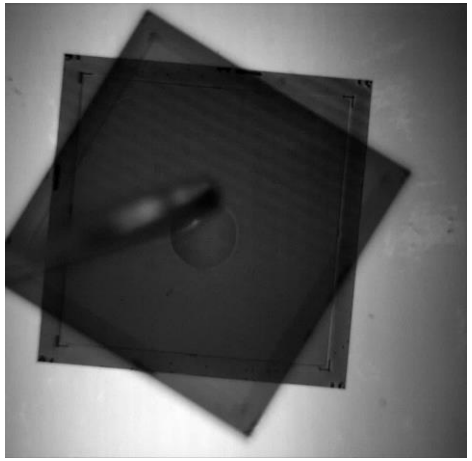


Comparaison des performances en collage



Alignement Correct si < 1 µm

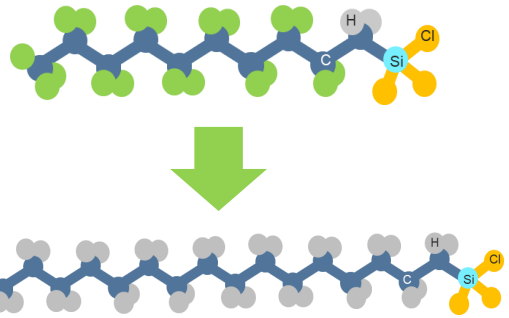


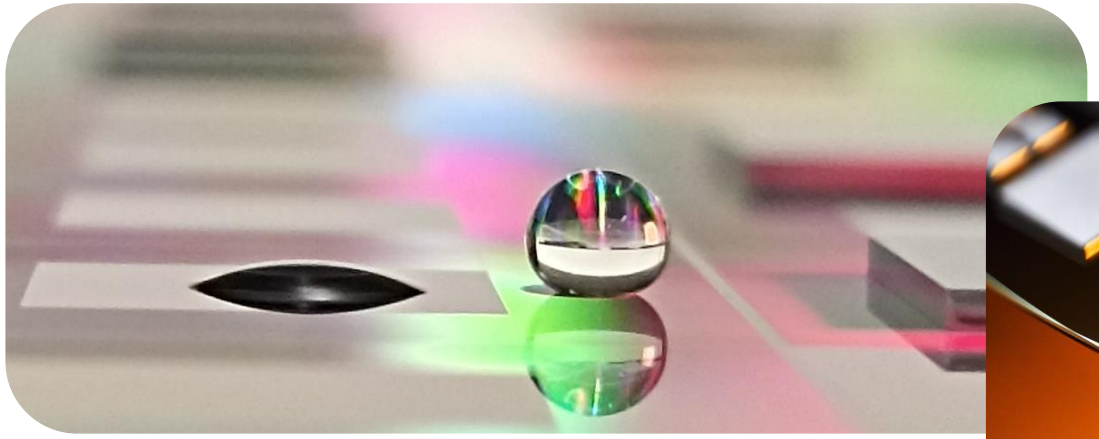


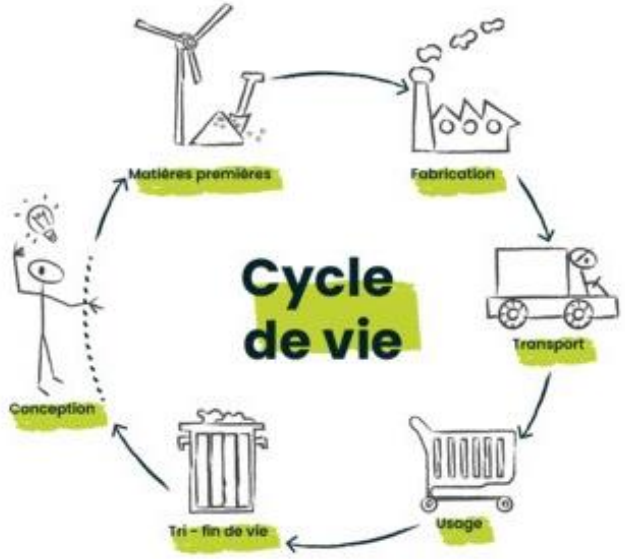
Pour l'auto alignement :
C18 sans fluor équivalent à un polymère fluoré

Conclusions

- Pour les applications 3D liées au collage : besoin de surfaces hydrophobes / antiadhésives
- Les révêtements à base de PFAS écotoxiques sont hydrophobes / antiadhésives
- Il est possible de substituer aux PFAS des molécules sans Fluor non écotoxiques
  → **SUPPRESSION DES PFAS AU CEA POUR LES APPLICATIONS 3D**
- L'efficacité de la molécule dépend de la longeur de sa chaîne apolaire
- Il est aussi possible de réaliser des surfaces Super Hydrophobes
- Ces premiers résultats doivent s'inscrire dans une démarche ACV







Produit / Service / Système / Procédé

Remerciements

Adèle THIOLON, Carine LADNER, Mélanie VACON, Thierry ENOT et Frank FOURNEL