

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
 C09D 183/08

(45) 공고일자 1995년01월27일
 (11) 공고번호 특 1995-0000709

(21) 출원번호	특 1991-0017070	(65) 공개번호	특 1992-0008165
(22) 출원일자	1991년09월30일	(43) 공개일자	1992년05월27일
(30) 우선권주장	07/604, 702 1990년10월26일 미국(US)		
(71) 출원인	인터내셔널 비지니스 머신즈 코포레이션 존디. 크레인 미합중국 뉴욕 10504 아몬크		

(72) 발명자
 해롤드 조오지 린드
 미합중국 버몬트 05477 리치먼드 박스 188 에취씨알
 로즈마리 앤 프리비티 켈리
 미합중국 버몬트 05477 리치먼드 박스 213-7 알디1
 (74) 대리인
 이병호, 최달용

심사관 : 장성근 (책자공보 제3856호)

(54) 반응성 금속에 대한 폴리이미드의 접착성을 향상시키는 방법

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

반응성 금속에 대한 폴리이미드의 접착성을 향상시키는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속화 패턴을 함유하는 기질(예: 구리)과 같은 하부 금속 표면에 대한 폴리이미드 층의 접착성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

폴리암산과 같은 폴리이미드 전구체를 열경화시킴으로써 형성된 폴리이미드는 반도체 장치상의 표면 안정화 유전체로서 사용될 수 있는 것으로 공지되어 있다[참조 : 린데(Linde) 등의 미합중국 특허 제 4,590,258 호 (1986.5.20)] 그러나, 폴리이미드는 금속 표면과의 접착성이 불량하여 계면에서의 수분 침투와 산화를 증가시킴으로써 이의 표면안정화 기능을 상실시키는 문제점이 발생한다.

하부 기질에 대한 각종 종합체의 접착성을 향상시키는 기술은 당해 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 1978년 7월 25일자로 레사이케레(Lesaicherre)에게 허여된 미합중국 특허 제 4,103,045 호에는 무기 산화물층에 선택된 아미노실란 또는 사이클로폴리실록사잔의 용액을 가함으로써 무기 산화물층에 감광성 내식막종합체를 결합시키는 방법이 기술되어 있다. 유사하게, 1985년 7월 16일자로 폰지 Pongee 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,529,618 호에는 감광성 내식막 종합체를 가하기 전에 3-아미노프로필트리알콕시실란 수용액을 사용하여 무기 물질을 먼저 처리하는 방법이 기술되어 있다.

또한, 반도체 장치 내부의 절연층으로서 사용할 목적으로 실세스퀴옥산 종합체를 형성하는 것도 공지되어 있다. 예를 들면, 1987년 6월 24일자로 공개(공개번호: 제 0,226,208호)된 유럽 특허원에는 기질에 예비종합체를 가한 다음, 산소의 존재하에서 400°C 이상의 온도로 가열시킴으로써 절연층을 형성시키는 방법이 기술되어 있다. 예비종합체는 테트라알콕시실란, 트리알콜시실란 및 디알콕시실란의 혼합물을 선택된 물비로 가수분해 및 중축합시킴으로써 제조한다.

1986년 12월 2일자로 노주에(Nozue) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,626,556 호에는 절연층을 형성함에 있어서, 조사시 가교결합- 반응-활성 종을 발생시키는 화합물과 혼합하여 사용하는 비-아미노-함유실세스퀴옥산 종합체의 제조에 있어서 물과 트리할로개노실란을 반응시키는 방법이 기술되어 있다. 1988년 2월 9일자로 클로조(Clodgo) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,723,978 호에는 먼저 실란을 용액으로부터 개질된 사다리형 실세스퀴옥산 종합체를 형성시킨 다음 이를 산소 플라즈마 속에서 처리시킴으로써 유기 유리 절연층을 수득하는 방법이 기술되어 있다.

그러나, 이러한 문헌들중 어떠한 것도 접착성-향상층으로서 실세스퀴옥산 종합체의 형성을 기술하고 있지 않다.

본 발명은 폴리이미드 층을 하부 금속 표면에 접합시키는 개선된 방법을 제공하는데 발명의 배경이 있다. 본 발명에 따라서, 아미노알콕시실란 단량체, 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체 및 물을 용매 속에서 반응시킴으로써 제조된 유기 용액을 먼저 하부 금속 표면에 가한다. 이후에, 가열 단계를 수행하여 부분적으로 경화된 층을 형성시킨 다음 폴리이미드 전구체를 함유하는 용액을 가한

다. 또 다른 가열단계를 수행하여 경화된 실세스퀴옥산 공중합체의 층과 폴리이미드층을 동시에 형성시킨다. 본 발명의 실시에 있어서, 내습성 및 금속의 산화에 대한 내성이 있는 한편 고도의 열안전성도 제공하는, 폴리이미드 층과 하부 층 사이의 강한 결합이 존재하는 경화된 구조를 수득한다. 당해 방법은 또한 접착성-향상층에 대한 독립적인 완전 경화단계에 대한 필요성이 없이 폴리이미드를 가하도록 한다.

본 발명의 방법에 따라, 유기용액을 금속화 패턴을 함유하는 금속막 또는 가공된 반도체 기질 등의 하부 금속 표면에 가한다. 이러한 경우, 기질은 전형적으로 금속의 패턴을 포함하는 절연층을 포함한다. 예를 들면, 절연층은 일반적으로 이산화규소, 질화규소, 재유동된 포스포실리케이트 유리 또는 폴리이미드[예: 피로멜리트산 이무수를 및 옥시디아닐린으로부터 형성된 폴리이미드, 또는 당해 분야의 전문가에게 공지된 벤조페논 테드라카복실산 이무수를 및 옥사디아닐린 및/또는 m-페닐렌 디아민 또는 기타 방향족 폴리이미드 또는 폴리아이미드-이미드]를 함유한다. 전형적인 금속은 전이금속 또는 전이금속 합금, 내화성 금속 또는 내화성 금속의 실리사이드를 포함한다[예: 구리, 알루미늄, 은, 크롬, 납, 주석, 금, IVA족, VA족 및 VIA족 금속(예: 티탄 및 텅스텐)]

유기 용액은 목적하는 두께에 따라 약 2,000 내지 5,000 rpm의 회전 속도로 스핀 피복(Spin Coating) 등의 통상적인 방법으로 하부 표면에 가한다. 유기 용액은 용매속에서 아미노알콕시실란 단량체, 아릴알콕시실란 또는 아릴 실라잔 단량체 및 물을 반응시킴으로써 제조한다. 적합한 아미노알콕시실란 단량체는 일반식(A)의 아미노트리알콕시 실란을 포함한다.



상기식에서, R_1 은 수소원자; 포화 탄화수소 잔기 또는 아미노-치환된, 바람직하게는 디-또는 트리-아미노-치환된 포화 탄화수소 잔기(여기서, 바람직하게는, 탄소원자수는 1내지 50이다); 또는 알킬-치환된페닐 그룹(알킬 그룹은 바람직하게는 탄소원자수가 1 내지 50이다) 또는 이의 유도체이고, R_2 는 바람직하게는 탄소원자수가 2 내지 6인 포화 탄화수소 잔기 또는 알킬-치환된, 바람직하게는 디알킬-치환된 페닐 그룹(여기서, 각각의 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는다) 또는 이의 유도체이며, R_3 은 바람직하게는 탄소원자수가 1 내지 8인 포화 탄화수소 잔기이다. 또한, 이러한 아미노트리알콕시실란의 혼합물을 사용할 수 있다.

대표적인 아미노알콕시실란 단량체는 하기한 것들을 포함한다: γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로피트리에톡시실란, $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, $N-\beta-\text{아미노에틸}-\gamma$ -아미노프로필트리스-(β -에틸헥속시)실란, 트리메톡시실릴프로필디에틸렌트리아민, (아미노에틸아미노에틸)펜에틸트리메톡시실란 및 α -트리메톡시실릴- $\beta-(p-m\text{-아미노에틸})$ 페닐 에탄.

바람직한 아미노알콕시실란 단량체는 R_1 은 수소원자이거나, 탄소원자수가 2 내지 3인 포화 탄화수소 잔기 또는 아미노-치환된 포화 탄화수소 잔기이고, R_2 는 탄소원자수가 3 내지 6인 포화 탄화수소 잔기이며 R_3 은 탄소원자수가 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기인 상기한 일반식(A)의 아미노트리알콕시 실란을 포함한다.

아미노알콕시실란 단량체의 특히 바람직한 그룹은 하기한 아미노트리알콕시실란을 포함한다: γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 및 $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란.

용액을 제조하는데 사용된 아릴알콕시실란 또는 아릴 실라잔 단량체는 일반식(B)로 나타낸다.



상기식에서, R_4 는 일반식 $CH_3(CH_2)_nC_6(R_5)_4$ [여기서, n 은 0 내지 6, 보다 바람직하게는 0 내지 30이다]와 같은 비치환되거나 치환된 방향족 잔기(예를 들면, 벤질 또는 고관능기)이고, R_5 는 수소이거나 탄소원자수가 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기(예: 크릴 또는 메시틸릴)이며, Y 는 $(OR_6)_2$ [여기서, R_6 은 탄소원자수가 1 내지 5인 포화 탄화수소 잔기이고, R_7 은 수소원자이거나 탄소원자수가 1 내지 5인 포화 탄화수소 잔기이다]이다. 또한, 이러한 아릴알콕시실란과 아릴실라잔의 혼합물을 사용할 수 있다.

대표적인 아릴알콕시실란 및 아릴실라잔 단량체는 다음의 것들을 포함한다: 페닐트리에톡시실란, 트리스(아메틸아미노)페닐실란, 비스(디메틸아미노) 디페닐실란 및 비스(디메틸아미노) 메틸페닐실란.

특히 바람직한 아릴알콕시실란 및 아릴실라잔 단량체는 R_4 가 비치환되거나 치환된 페닐 그룹이고, R_6 이 탄소 원자수가 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기이며, R_7 은 수소원자이거나 탄소원자수가 1내지 4인 포화탄화수소 잔기인 단량체를 포함한다. 페닐트리알콕시실란[예: 페닐트리에톡시 실란]과 같은 아릴알콕시실란 단량체가 가장 바람직하다.

아미노알콕시실란 및 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔을 용해시킬 수 있고 물과 혼화성이 있는 적합한 용매를 사용할 수 있다. 전형적인 용매는, 예를 들면, 당해 분야의 전무가에게 명백한 바와 같이 알콜[예: 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 및 이소아밀 알콜] : 에테르[예: 셀로솔브(예: 메틸 셀로솔브), 디글림, 디옥산, 부틸 카르비톨 및 테트라메틸렌 글리콜] : 방향족 알콜[예: 페놀] : 다가알콜[예: 에틸렌 글리콜 및 테트라메틸렌 글리콜] : 케톤[예: 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 디에틸 케톤] : 및 또한 이의 혼합물을 포함한다. 바람직한 용매는 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올을 포함한다.

바람직하게는, 반응은 아미노알콕시실란 단량체에 대한 아릴알콕시실란 단량체의 몰비를 약 1:3 내지 약 4:1, 보다 바람직하게는 약 2:3 내지 약 2.5:1의 범위로 사용하고, 물/총단량체의 몰비를 약 0.5:1 내지 약 2:1, 보다 바람직하게는 약 0.9: 1 내지 약 1.7:1의 범위로 사용하여 수행한다.

기타 단량체는 유기 용액을 제조하는데 가할 수 있다. 예를 들면, 총의 균일성을 향상시킬 목적으로 가교결합을 촉진시키는 고관능성 실란 단량체[예: 4관능성 실란 단량체]를 사용할 수 있다. 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 있어서, 유기 용액은 아미노알콕시실란 및 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체 및 물이외에 테트라알콕시실란 단량체[예: 테트라에톡시실란]를 반응시킴으로써 제조된다. 바람직하게는, 테트라알콕시실란 단량체는 총 단량체의 물을 기준으로 하여 약 50% 이하, 보다 바람직하게는 약 45% 이하, 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 45%의 비율로 사용한다.

사용된 유기 용액과 이의 제조방법에 대한 추가의 상세한 설명을 위해서, 전문이 본 발명의 참고문헌으로 삽입된 계류중인 미합중국 특허원 제 494,006 호 (1990년 3월 15일자 출원)를 참조할 수 있다.

이후에, 피복된 표면은 용매를 제거시켜 부분 겨화된 총을 형성하기에 충분한 온도로 가열한다. 이 시점에서 총을 완전 경화시킬 필요는 없고, 실제로 다음 단계에서 용액을 가하기 위한 충분한 통합성을 지닐 정도로 총을 경화시키는 것만이 필요하다. 일반적으로 말해서, 온도는 약 0.5 내지 약 20 분, 바람직하게는 약 5 내지 약 10분의 시간 동안 대개 약 85 내지 약 150°C, 바람직하게는 약 90° 내지 약 110°C의 범위이다. 그러나, 부분 경화의 실제조건은 당해 분야의 전문가에게는 명백해야 하는 바와 같이, 유기 용액 속에 사용된 특정 단량체 뿐만 아니라 이들의 몰비 등의 인자수에 좌우되어 광범위하게 변할 수 있다.

이후에, 폴리이미드 전구체 물질을 함유하는 용액을 특정의 적합한 방법을 사용하여 부분 경화된 총에 가한다. 적합한 폴리이미드 전구체 물질은 디아민, 보다 바람직하게는 방향족 디아민과 방향족 이무수물의 축합을 기준으로 하는 폴리암산 중합체 및 상응하는 폴리암산 에스테르 중합체를 포함한다. 적합한 방향족 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)프로판

이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-디페닐테트라카복실산 이무수물 및 벤조페논 테트라카복실산 이무수물을 포함한다. 적합한 디아민은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 및 4,4'-디아미노페닐에테르를 포함한다. 본 발명의 목적에 유용한 폴리이미드 전구체 물질의 예와 이의 제조방법은 전이 본 발명의 참고문헌으로 삽입된 미합중국 특허 제 3,179,614 호, 제 3,264,250 호 및 4,612,210 호에 기술되어 있다. 특히 바람직한 폴리암산 중합체는 델라웨어 월밍تون 소재의 이. 아이. 튜讽 드 네모아 앤드 캄파니에서 상표명 "PI-5810D", "PI-2545" 및 "PI-2525" 하에 구입할 수 있다.

전형적으로, 폴리이미드 전구체는 적합한 불활성 용매속에서 용해시킨 다음, 용액을 목적하는 두께를 따라 약 1000 내지 7000rpm의 스피드 속도로 스피드 피복시킴으로써 부분 경화된 총에 가한다. 용매는 과도하게 한정되지 않고, 몇몇의 용매 또는 용매 혼합물[예: N-메틸 피롤리디논(NMP), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 각종 통상적인 탄화수소 용매와 이를 용매와의 적합한 혼합물]을 사용할 수 있다.

용액을 가한 후에, 표면을 가열시켜 부분 경화된 총 및 폴리이미드 전구체 물질을 동시에 경화시킨다. 당해 단계 도중에, 부분 경화된 총을 경화시켜 실세스퀴옥산 공중합체를 형성시키고 폴리이미드 전구체 물질을 상응하는 폴리이미드로 전환시킨다. 실제 경화 조건[예: 온도, 압력 및 시간]은 광범위하게 변할 수 있고 유기용액 속에 사용된 단량체 및 이의 몰비, 사용된 폴리이미드 전구체 물질, 생성된 경화총의 목적하는 두께 및 또한 당해 분야의 전문가에게 명백해야하는 기타 인자에 좌우된다. 그러나, 일반적으로, 온도는 약 200°C 이상의 온도에서 약 15내지 60분 동안 대기압으로 사용하는 것이 전형적이다.

바람직한 양태에 있어서, 열처리는 대기압에서 일련의 단계로 수행된다. 이러한 방법으로, 기질을 약 85내지 160°C의 온도로 노출시키거나 이러한 범위내의 연속적인 온도로 노출시켜 용매를 제거한 다음, 약 350°C 이상의 고온에 노출시켜 최종 경화된 총을 형성시킨다.

명백히, 경화단계 도중에, 공중합체는 아미노 그룹을 통해 하부 금속에 통합시키고, 추가로 금속표면을 안정화시키는데 도움을 준다. 또한, 공중합체는 폴리이미드 전구체와 추가로 반응하여 통상적인 방법으로 이미드화시키는 아민 염을 형성시키고, 아미노 그룹을 통해 공유 부착물을 형성한다. 특정한 경우, 경화된 실세스퀴옥산 공중합체의 총은 폴리이미드총과 금속 표면 사이에 강한 결합을 제공하여, 내습성 및 내산화성을 갖도록 한다. 또한, 통상적으로 사용된 접착 촉진제에 대한 증진된 열안정성을 나타내는 한편, 낮은 유전상수와 같은 바람직한 전기적 특성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 추가의 가공 이점으로서, 접착성 향상총은 독립된 완전 경화 단계가 필요없이 형성된다.

하기에 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이다.

유기 용액의 제조

[대조 실시예 A]

490ml분액의 무수(<1.01% H₂O)메탄올을 깨끗한 건조 날젠(Nalgene)(폴리에틸렌)용기 속에 이동시킨다. 10ml분액의 고순도 3-아미노프로필트리에톡시실란을 메탄올에 가한 다음, 용액을 캡(Cap)과 골고루 혼합시켜 대기에 대한 노출을 조절한다. 이후에, 1ml분액의 탈이온화된 증유수를 실란/메탄올 용액을 교반시키면서 가하고, 용기를 캡핑 시킨 다음, 혼합물을 10 내지 20초 동안 격렬하게 진탕시킨다. 밀폐된 용기를 롤러 밀(roller mill)위에 위치시키고 실온에서 약 16시간 동안 혼합한다. 숙성된 용액은 대기 노출을 최소로 하는 조건하에서 0.2μ 폴리프로필렌 사용하여 여과시킨다[1:단량체 함량이 99.5% 이상(기체 크로마토그래피)이고, 총 이온 농도는 5ppm이하이다. 2: 유니온 카바이드에서 상표명 "A1100"으로 시판됨].

[실시예 1]

490ml분액의 무수(<0.01% H₂O)메탄올을 깨끗한 건조 날젠(폴리에틸렌)용기 속에 이동시킨다. 5ml분액의 고순도 페닐트리에톡시실란을 메탄올에 가한 다음, 용액을 캡과 골로루 혼합하여 대기에 대한 노출을 조절한다. 이후에, 1ml분액의 탈이온화된 H₂O를 실란/메탄올 용액을 교반시키면서 가한 다음, 용기를 캡핑하고 혼합물을 10 내지 20초 동안 격렬하게 진탕시킨다. 자기 교반 바아를 용액 속에 위치시키고 용기를 자기 교반기 위에 위치시킨다. 이 시점에서, 5ml의 고순도 3-아미노프로필트리에톡시실란을 폴리프로필렌적가 깔대기 속에 위치시켜 용기에 연결한 다음, 잘 교반하면서 1시간에 걸쳐 가한다. 첨가한 후에, 용기는 둘러 밀 위에 위치시키고 약 16시간 동안 혼합한다. 숙성된 용액은 대기 노출을 최소로 하는 조건하에서 0.2μ 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과한다[1:단량체 함량이 99.5% 이상 기체 크로마토그래피]이고, 총 이온 농도는 5ppm이하이다. 2: 페트라치 시스템스 인코포레이티드에서 상표명 "P0320"으로 시판함. 3: 유니온 카바이드에서 상표명 "A1100"으로 시판함].

[대조 실시예 B]

490ml분액의 무수(<0.01% H₂O)메탄올을 깨끗한 건조 날젠(폴리프로필)용기 속에 이동시킨다. 10ml분액의 고순도 N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트리에톡시실란을 메탄올에 가한 다음, 용액을 캡과 골고루 혼합하여 대기에 대한 노출을 조절한다. 이후에, 1ml분액의 탈이온화된 증류수를 실란메탄올 용액을 교반하면서 가하고, 용기를 캡핑시킨 다음, 혼합물을 10 내지 20초동안 격렬하게 진탕시킨다. 밀폐용기를 둘러밀 위에 위치시키고 실온에서 약 16시간 동안 혼합한다. 숙성된 용액은 대기 노출을 최소로 하는 조건하에서 0.2μ 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과한다[1:단량체 함량이 99.5% 이상 기체 크로마토그래피]이고, 총 이온의 농도는 5ppm이하이다. 2: 다우 코닝 코포레이션에서 상표명 "Z6020"으로 시판함]

[실시예 2]

490ml분액의 무수(<0.01% H₂O)메탄올을 깨끗한 건조 날젠(폴리에틸렌) 용기 속에 이동시킨다. 5ml분액의 고순도 페닐트리에톡시실란을 메탄올에 가한 다음, 용액을 캡과 골고루 혼합하여 대기에 대한 노출을 조절한다. 1ml분액의 탈이온화된 H₂O를 실란/메탄올 용액을 교반하면서 가하고, 용기를 캡핑시킨 다음 혼합물을 10 내지 20초동안 격렬하게 진탕시킨다. 자기 교반 바아를 용액 속에 위치시키고 용기를 자기 교반기 위에 위치시킨다. 이 시점에서, 5ml의 고순도 N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트리에톡시실란을 폴리프로필렌 적가 깔대기 속에 위치시키고 용기에 연결한 다음, 잘 교반하면서 1시간에 걸쳐 가한다. 첨가한 후에, 용기를 둘러 밀 위에 위치시키고 약 16시간동안 혼합한다. 숙성된 용액은 대기 노출을 최소로 하는 조건하에서 0.2μ 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과시킨다[1:단량체 함량이 99.5% 이상(기체 크로마토그래피)이고, 총 이온 농도는 5ppm이하이다. 2: 페트라치 시스템스 인코포레이티드에서 상표명 "P0320"으로 시판함. 3:다우 코닝 코포레이션에서 상표명 "Z6020"으로 시판함].

[실시예 3]

385ml분액의 무수(0.01% H₂O)메탄올을 깨끗한 건조 날젠(폴리에틸렌) 용기 속에 이동시킨다. 5ml분액의 고순도 페닐트리에톡시실란을 메탄올에 가하고, 용액을 캡과 골고루 혼합하여 대기에 대한 노출을 조절한다. 이후에, 1.25ml분액의 탈이온화된 H₂O를 실란/메탄올 용액을 교반하면서 서서히 가하고, 용기를 캡핑시킨다음, 혼합물을 10 내지 20초 동안 격렬하게 진탕시킨다. 자기 교반 바아를 용액속에 위치시키고 용기를 자기 교반기 위에 위치시킨다. 이 시점에서, 2.4ml의 고순도 3-아미노프로필트리에톡시실란을 100ml의 무수 메탄올이 들어있는 폴리프로필렌 적가 깔대기 속에 위치시키고 용기에 연결한 다음, 용액을 잘 교반하면서 1시간동안에 걸쳐 가한다. 이후에, 4.6ml의 테트라메톡시실란(TEOS)⁴을 잘 교반하면서 수 분에 걸쳐 가한다. 첨가한 후에, 용기를 둘러 밀 위에 위치시키고 약 16시간 동안 혼합한다. 숙성된 용액은 대기에 대한 노출을 최소로 하는 조건하에서 0.2μ 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과한다[1:단량체 함량은 99.5% 이상(기체 크로마토그래피)이고, 총 이온 농도는 5ppm이하이다. 2:페트라치 시스템스 인코포레이티드에서 상표명 "P0320"으로 시판함. 3: 유니온 카바이드에서 상표명 "A1100"으로 시판함. 4:페트라치 시스템스 인코포레이티드에서 시판함]

경화된 구조의 형성

대조 실시예 C 및 D와 실시예 4 내지 6

상기한 바와 같이 제조한 유기 용액을 이후에 실리콘 기질 웨이퍼에 가한다. 웨이퍼는 티탄의 총(5,000 Å)을 표면상에서 증발시킨 다음, 구리의 총(10,000 Å)을 증발시킴으로써 제조된다. 이후에, 피복된 웨이퍼는 형성 기체(10% 수소/90%질소) 속에서 400°C로 30분동안 열처리한다. 우기 용액을 구리-피복된 웨이퍼에 가하여 15초 동안 정치시킨 다음, 3,000rpm의 속도로 30초 동안 회전(Spinning)시킨다. 이후에, 기질을 100°C에서 10분 동안 가열하여 과량의 메탄올을 제거시켜 기질상에 부분적으로 경화된 층을 형성시킨다.

이후에, NMP중의 폴리암산 용액(이.아이.듀퐁 드네모아 앤드 캄파니에서 상표명 "PI-58100"로 시판하는 비페닐렌 테트라카복실산 이무수물 및 p-페닐렌 디아민을 기준으로 하는 11% 고체)을 초기 회전 속도를 500rpm으로 하여 15초 동안 부분 경화된 층에 회전 적용한 다음, 최종 회전 속도를 4,000rpm으로하여 30초동안 회전 적용한다. 이후에, 웨이퍼는 온도가 95°C/105°C/105°C/115°C/135°C/135°C/135°C인 8-위치 가열판 상에서 공기중에 2.5분 동안 각각 주위 압력하에 베이킹(baking)시킨다. 이후에, 웨이퍼는 무수 질소의 유동을 사용하여 오븐속에서 400°C로 45분 동안 최종 경화단계에 가한 다음, 여과시켜 직경이 0.2μ 이상인 입자를 제거하고, 산소 함량을 10ppm이하

로 조절함으로써 기질 산화를 최소로 유지시킨다.

상기한 방법을 수행하여 두께가 대략 200 Å인 실세스퀴옥산 막과 두께가 10,000 Å인 폴리이미드 막을 가진 경화된 구조를 수득한다.

이후에, 경화된 구조를 시험하여 하기 표 1에 그 결과를 요약하였다. 박리(Peel) 시험에서, 웨이퍼의 하부 측면에 실선이 그어진다. 이후에, 웨이퍼를 절단하여 경화된 폴리이미드막을 손대지 않고 그대로 둔다. 이후에, 웨이퍼를 90° 각도로 굽히면, 폴리이미드 막이 구부러지게 작용하고 접착 특성이 관찰된다. 보다 상세하게 설명한 목적으로, 전문이 본 발명의 참고 문헌으로 삽입된 로쓰만 (Rothman, L.B.)의 문헌을 참고한다[참조: "Properties of Thin Polyimide Films" J. Electro chem Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 127, NO.10(Octoerber 198) PP. 2216-2220]. 시험은 웨이퍼를 수분에 노출(85°C/80% 상대습도에서 14일동안) 시킨후에 수행한다. 다음의 기준을 사용한다: 전체 너비를 가로지르는 폴리이미드 막이 실세스퀴옥산 공중합체 표면으로부터 탈착되는 경우에는 완전 박리: 폴리이미드 막이 실세스퀴옥산 공중합체 표면으로부터 전체 너비를 가로질러 완전 탈착되지 않는 경우에는 부분 박리: 및 폴리이미드 막이 실세스퀴옥산 공중합체 표면으로부터 탈착이 전혀 안되는 경우에는 박리 없음.

내부식성은 장치에 대한 알루미늄 미러표준(Aluminum mirror standard)을 0으로하여 800nm흡수대를 이용하는 반사부속품이 장치된 히타치 UV 가시 분광 광도계(Hitachi UV Visible SpectroPhotometer)를 사용하여 각각의 경화된 구조에서 구리 표면의 반사율을 측정함으로써 측정한다. 하기한 수치스케일을 사용한다: 구리, 0.05 내지 0.1: 및 산화된 구리, 0.66. 실시에 4 내지 6의 구조는 저흡수 값을 나타내는데, 이것은 실세스퀴옥산 중합체 층이 하부 구리의 부식에 대하여 우수한 보호를 제공함을 설명해 준다.

[표 1]

유기용액

실시예 또는 대조실시예	(실시예 또는 대조실시예 번호)	박리 시험	흡수
C	A	완전	0.35
4	1	부분 완전 I	0.17
D	B	무	0.39
5	2	무	0.15
6	3	부분	0.19

1. 2개의 웨이퍼, 웨이퍼당 3개의 부위를 시험한다. 6개의 절단편 중에서 5개는 부분 박리되고 1개는 완전 박리된 것으로 나타났다.

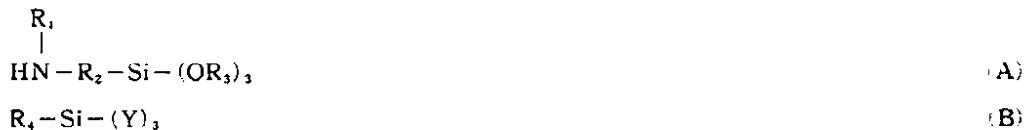
(57) 청구의 범위

청구항 1

용매중에서 아미노알콕시실란 단량체, 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체 및 물을 반응시킴으로써 제조된 유기 용액을 금속 표면에 가하고, 상기 표면상에 부분 경화된 층이 형성되도록 하는 조건하에서 상기 표면을 가열하고, 상기 부분 경화된 층에 폴리이미드전구체 물질을 함유하는 용액을 가한 다음, 경화된 실세스퀴옥산 공중합체의 층 및 폴리이미드층이 동시에 형성되도록 하는 조건하에서 상기 표면을 가열하는 단계들을 포함하여, 금속 표면에 대한 폴리이미드 층의 접착성을 향상시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아미노알콕시실란 단량체가 하기 일반식(A)의 아미노트리알콕시실란 또는 이의 혼합물이고, 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체가 하기 일반식(B)로 나타내어지는 방법.



상기식에서, R_1 은 수소원자 ; 탄소원자수가 1 내지 5인 포화 탄화수소 잔기 또는 아미노-치환된 포화 탄화수소 잔기; 또는 알킬-치환된 페닐 그룹 또는 이의 유도체(여기서, 알킬 그룹은 1 내지 5의 탄소원자를 갖는다)이고, R_2 는 탄소원자수가 2 내지 6인 포화 탄화수소 잔기 또는 알킬-치환된 페닐 그룹(여기서, 각각의 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는다)이고, R_3 은 탄소원자수가 1내지 8인 포화탄화수소 잔기이고, R_4 는 비치환되거나 치환된 방향족 잔기이며, Y 는 (OR_6) 또는 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ [여기서, R_6 은 탄소원자수가 1 내지 5인 포화 탄화수소 잔기이고, R_7 은 수소 원자이거나 탄소원자수가 1 내지 5인 포화 탄화수소 잔기이다]이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 반응이 아릴알콕시실란 단량체 대 아미노알콕시실란 단량체의 몰비를 약 1:3내지 약 4:1의 범위로 사용하고, 물/총 단량체의 몰비를 약 0.5:1 내지 약 2:1의 범위로 사용함

으로써 수행되는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 반응이 아릴알콕시실란 단량체 대 아미노알콕시실란 단량체의 물비를 약 2:3내지 약 2.5:1의 범위로 사용하고, 물/총 단량체의 물비를 약 0.9:1 내지 약 1.7: 1의 범위로 사용함으로써 수행되는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 유기 용액은 먼저 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체를 용매속에서 용해시키고 물을 가한 다음, 아미노알콕시실란 단량체를 가함으로써 제조하고, 용매는 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 그룹으로부터 선택하며, 상기한 용액은 기질에 가하기 전에 약 2시간 이상의 기간 동안 숙성시키는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 유기 용액이 아미노알콕시실란 단량체, 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체, 테트라알콕시 실란 단량체 및 물을 용매 속에서 반응시킴으로써 제조되는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 테트라알콕시실란 단량체가 테트라 에톡시실란이고 총 단량체의 물을 기준으로 하여 약 20 내지 약 45%의 비율로 사용되는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 아미노트리알콕시실란 단량체가 하기 일반식(A)의 화합물 또는 이의 혼합물이고 아릴알콕시실란 또는 아릴실라잔 단량체가 하기 일반식(B)로 나타내어지는 방법.



상기식에서, R_1 은 수소원자이거나 탄소원자수가 2 내지 3인 포화탄화수소기 잔기 또는 아미노-치환된 포화 탄화수소 잔기이고, R_2 는 탄소원자수가 3 내지 6인 포화 탄화수소 잔기이며, R_3 는 탄소원자수가 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기이고, R_4 는 비치환되거나 치환된 페놀 그룹이며, Y 는 OR_6 또는 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ [여기서, R_6 은 탄소원자수가 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기이며, R_7 은 수소 원자이거나 탄소원자수가 1내지 4인 포화 탄화수소 잔기이다]이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 아미노트리알콕시실란 단량체가 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, $\text{N}-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 및 $\text{N}-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란이고, 아릴 알콕시실란 단량체가 페닐트리에톡시실란인 방법.

청구항 10

제 1 항에서 있어서, 표면을 약 85° 내지 약 150°C 의 온도로 약 0.5 내지 약 20분 동안 가열시켜 부분경화된 총을 형성하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 표면을 약 90° 내지 약 110°C 범위의 온도로 약 5 내지 약 10분동안 가열시켜 부분경화된 총을 형성하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 비페닐렌 이무수울 - P-페닐렌디아민폴리암산 또는 에스테르를 함유하는 용액을 부분 경화된 총에 가하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 피로멜리트산 이무수울 - 옥시디아닐린폴리암산 또는 에스테르를 함유하는 용액을 부분 경화된 총에 가하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 동시 경화단계를 약 200°C 이상의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 동기 경과단계를 약 350°C 이상의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 금속이 구리, 알루미늄, 은, 크롬, 납, 주석, 금, 티탄 및 텉스텐으로 이루어진

그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

하기 일반식(A)의 화합물을 또는 이의 훈합물인 아미노 알콕시실란 단량체, 하기 일반식(B)의 아릴알콕시실란 또는 아릴실리잔 단량체 및 물을 용매 속에서 반응[여기서, 반응은 아릴알콕시실란 단량체 대 아미노알콕시실란 단량체의 몰비를 약 1:3 내지 약 4:1의 범위로 사용하고, 물/총 단량체의 몰비를 약 0.5:1 내지 약 2:1의 범위로 사용하여 수행한다]시킴으로써 제조된 유기 용액을 반도체 기질에 가하고, 기질을 약 0.5 내지 약 20분 동안 약 85° 내지 약 150°C의 온도로 가열하여 부분 경화된 총을 형성시키고, 부분 경화된 총에 폴리이미드 전구체 물질을 함유하는 용액을 가한 다음, 기질을 200°C 이상의 온도로 가열하여 경화된 실세스퀴옥산 공중합체의 총 및 폴리이미드 총을 형성시키는 단계들을 포함하여, 금속화 패턴을 함유하는 반도체 기질에 대한 폴리이미드 총의 접착성을 향상시키는 방법



상기식에서, R_1 은 수소원자이거나 탄소원자수가 2 또는 3인 포화 탄화수소 잔기 또는 아미노-치환된 포화탄화수소잔기이고, R_2 는 탄소원자수가 3 내지 6인 포화 탄화수소 잔기이며, R_3 은 탄소원자수가 1내지 4인 포화 탄화수소 잔기이고, R_4 는 비치환되거나 치환된 페닐 그룹이며, Y 는 OR_6 또는 $N(R_7)_2$ [여기서, R_6 은 탄소원자수가 1내지 4인 포화 탄화수소 잔기이고, R_7 은 수소원자이거나 탄소원자수가 1 내지 4인 포화 탄화수소 잔기이다]이다.

청구항 18

제17항에 있어서, 아미노트리알콕시실란 단량체가 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 및 $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 아릴알콕시실란 단량체가 페닐트리에톡시실란인 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 기질을 약 90° 내지 약 110°C의 온도에서 약 5 내지 약 10분 동안 가열하여 부분경화된 총을 형성시키고, 동시 경화단계를 약 350°C 이상의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 유기 용액이 아미노알콕시실란 단량체, 아릴알콕시실란 또는 아릴실리잔 단량체, 테트라알콕시실란 단량체 및 물을 용매 속에서 반응시킴으로써 제조되는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 테트라알콕시실란 단량체가 테트라에톡시실란이고 총 단량체의 물을 기준으로 하여 약 20 내지 약 45%의 비율로 사용되는 방법.

청구항 22

금속과 폴리이미드 총 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 사용함으로서 금속에 대한 폴리이미드 총의 접착성이 향상되고 제 1항의 방법에 따라 생성된, 금속, 폴리이미드 총 및 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 포함하는 경화된 복합체 구조.

청구항 23

금속과 폴리이미드 총 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 사용함으로써 금속에 대한 폴리이미드 총의 접착성이 향상되고 제 8항의 방법에 따라 생성된, 금속, 폴리이미드 총 및 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 포함하는 경화된 복합체 구조.

청구항 24

금속과 폴리이미드 총 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 사용함으로써 금속에 대한 폴리이미드 총의 접착성이 향상되고 제 9항의 방법에 따라 생성된, 금속, 폴리이미드 총 및 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 포함하는 경화된 복합체 구조.

청구항 25

금속화 패턴을 함유하는 기질과 폴리이미드 총 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 사용함으로써 금속에 대한 폴리이미드 총의 접착성이 향상되고 제17항의 방법에 따라 생성된, 금속화 패턴을 함유하는 기질, 폴리이미드 총 및 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 포함하는 반도체 구조.

청구항 26

금속화 패턴을 함유하는 기질과 폴리이미드총 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 사용함으로써 금속에 대한 폴리이미드 총의 접착성이 향상되고 제 19 항의 방법에 따라 생성된 금속화 패턴을 함유하는 기질, 폴리이미드 총 및 실세스퀴옥산 공중합체의 총을 포함하는 반도체 구조.

청구항 27

금속과 폴리이미드층 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 층을 사용하여 금속에 대한 폴리이미드 층의 접착성을 향상시킨, 금속, 폴리이미드층 및 실세스퀴옥산 공중합체의 층을 포함하는 경화된 복합제 구조.

청구항 28

금속화 패턴을 함유하는 기질과 폴리이미드층 사이의 실세스퀴옥산 공중합체의 층을 사용하여 금속에 대한 폴리이미드 층의 접착성을 향상시킨, 금속과 패턴을 함유하는 기질, 폴리이미드 층 및 실세스퀴옥산 공중합체의 층을 포함하는 반도체 구조