



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년11월02일  
 (11) 등록번호 10-1565176  
 (24) 등록일자 2015년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**H01L 21/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-7000627  
 (22) 출원일자(국제) 2008년06월25일  
 심사청구일자 2013년05월30일  
 (85) 번역문제출일자 2010년01월12일  
 (65) 공개번호 10-2010-0039845  
 (43) 공개일자 2010년04월16일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/068170  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/003029  
 국제공개일자 2008년12월31일  
 (30) 우선권주장  
 60/946,077 2007년06월25일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20020127821 A1  
 US5773561 A  
 US6475629 A

(73) 특허권자  
**브레우어 사이언스 인코포레이션**  
 미국 미주리주 65401 롤라 브레우어 드라이브 2401  
 (72) 발명자  
**홍, 웬빈**  
 미국, 미주리주 65401, 롤라, 비엔나 로드 #8 2209  
**필랄라마리, 수닐, 케이.**  
 미국, 미네소타 55121, 이간, 이간데일 플레이스 3005, 아파트먼트 222  
 (74) 대리인  
**강명구, 이경민**

전체 청구항 수 : 총 25 항

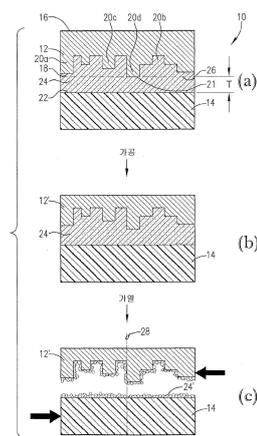
심사관 : 계원호

(54) 발명의 명칭 **고온 회전에 의한 일시적 결합 조성물**

**(57) 요약**

신규한 조성물 및 결합 조성물로서 상기 신규한 조성물을 사용하는 방법이 제공된다. 상기 조성물은 바람직하게는 열가소성이며, 용매계에 분산되거나 용해된 이미드, 아마이드이미드, 및/또는 아마이드이미드-실록산(폴리머 또는 올리고머 형태)을 포함하고, 후속하는 가공 및 조작 단계에서 활성 웨이퍼 및 그의 활성 부위를 보호하는 것을 돕기 위하여 활성 웨이퍼를 캐리어 웨이퍼 또는 기판에 결합시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 조성물은 결합층을 형성하는데, 상기 결합층은 화학적 및 열적으로 저항성이 있으나, 연화될 수 있어서 조립 공정의 적절한 단계에서 웨이퍼를 떨어지게 슬라이딩시키는 것을 허용한다.

**대표도** - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

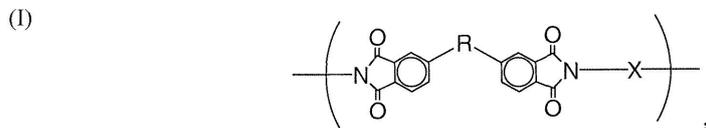
용매계에 용해되거나 또는 분산된 화합물을 포함하는 결합 조성물 층을 통하여 함께 결합된 제1 기판 및 제2 기판을 포함하는 스택을 제공하는 단계;

상기 스택을 적어도 200℃로 처리하여 상기 결합 조성물 층을 연화시키는 단계; 및

상기 제1 기판과 제2 기판을 분리하는 단계;

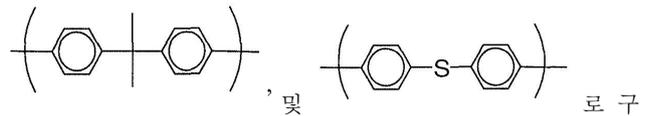
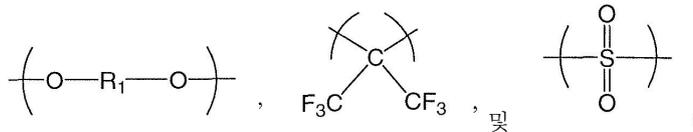
를 포함하는, 웨이퍼 결합 방법이되, 여기서

상기 화합물은 다음 식(I) 및 식(II)의 반복 단위:



여기서

R은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며

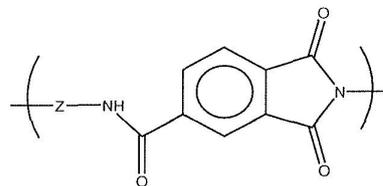


여기서 R<sub>1</sub>은 알킬-치환된 페닐,

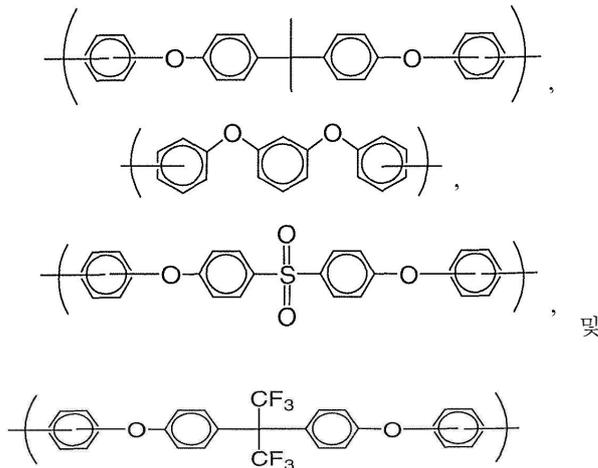
성된 군으로부터 선택되며; 그리고

X는 페닐 설펜, 방향족, 지방족, 및 사이클릭 지방족으로 구성된 군으로부터 선택됨; 및

(II)



여기서 Z는 다음:



으로 구성된 군으로부터 선택되는 에테르 다리를 포함하는 부분임;

를 포함하는 폴리머 및 올리고머로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기 화합물은 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노-아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 엔드캡 그룹을 더욱 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 제1 기판과 제2 기판을 분리하는 단계는 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 적어도 하나에 힘을 가하는 동시에 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 나머지를 상기 힘에 저항하도록 유지하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 힘은 상기 제1 기판과 제2 기판을 분리시키기 위해 충분한 양으로 가해짐을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 4**

청구항 3에 있어서, 상기 스택은 상기 제1 기판 및 제2 기판 둘 모두를 관통하여 지나가는 축을 가지며, 상기 힘은 일반적으로 상기 축에 대하여 가로 방향으로 적용됨을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 5**

청구항 3에 있어서, 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 적어도 하나에 힘을 가하는 동시에 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 나머지 하나를 상기 힘에 저항하도록 유지하는 단계는 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 적어도 하나를 상기 제1 기판 및 제2 기판의 나머지로써 일반적으로 멀어지는 방향으로 들어올리는 단계를 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서, 상기 스택을 적어도 200℃로 처리하여 상기 결합 조성물층을 연화시키는 단계 이전에, 상기 기판들 중 하나를 박막화하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 스택을 적어도 200℃로 처리하여 상기 결합 조성물 층을 연화시키는 단계 이전에, 백그라인딩(backgrinding), 금속화(metallizing), 패턴법(patterning), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 가공을 상기 스택에 가하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서, 상기 스택을 제공하는 단계는  
 결합 구성물을 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 적어도 하나에 도포하는 단계; 및  
 상기 기판들이 함께 결합되도록 상기 기판들을 서로 접촉시키는 단계;  
 를 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서, 상기 도포하는 단계는 상기 결합 구성물을 상기 제1 기판 및 제2 기판 중 하나의 상부에 스펀-코팅하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서, 상기 접촉시키는 단계는 상기 기판들에 압력을 가하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,  
 상기 제1 기판은 제1 표면 및 상기 제1 표면으로부터 이격되고 적어도 하나의 활성 부위 및 복수의 토포그래피 지형을 포함하는 제2 표면을 가지며, 상기 결합 구성물 층은 상기 제2 표면에 결합되며; 그리고  
 상기 제2 기판은 상기 결합 구성물 층과 결합된 결합 표면을 포함함;  
 을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 12**

청구항 11에 있어서,  
 상기 토포그래피 지형은 상기 제1 기판의 제1 표면으로부터 이격된 각각의 끝표면(end surface)을 나타내며, 상기 끝표면 중 적어도 하나는 상기 끝표면의 나머지들보다 상기 제1 기판의 제1 표면으로부터 더욱 멀리 있으며, 더욱 멀리 있는 끝표면은 상기 제1 표면과 실질적으로 평행한 평면을 정의하며; 그리고  
 상기 평면으로부터 상기 제2 기판상의 결합 표면까지의 거리는 상기 평면과 상기 제2 기판 결합 표면을 따라서 10% 미만으로 변화함;  
 을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서, 상기 제1 기판은  
 제1 표면과 상기 제1 표면으로부터 이격된 제2 표면을 가지며;  
 상기 제2 표면상의 적어도 하나의 활성 부위 및 복수의 토포그래피 지형을 포함하며; 그리고  
 마이크로전자기계 시스템 장치, 디스플레이 장치, 가요성 기판, 화합물 반도체, 낮은 k의 유전체 층, 유전체 층, 이온 주입 층, 및 실리콘, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨비소, 게르마늄, 탄탈, 탄탈 아질산(tantalum nitride), SiGe, 및 이들의 조합을 포함하는 기판으로 구성된 군으로부터 선택됨;  
 을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 14**

청구항 1에 있어서, 상기 제2 기판은 사파이어, 세라믹, 유리, 석영, 알루미늄, 및 실리콘으로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함함을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

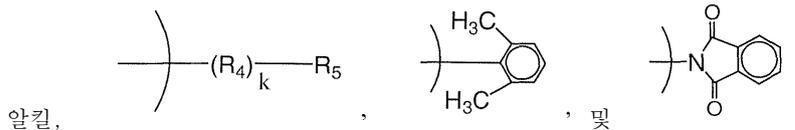
청구항 1에 있어서, X는 알킬-치환된 페닐, 이소프로필이텐디페닐, 및 헥사플루오로이소프로필이텐으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

청구항 1에 있어서, 상기 엔드캡 그룹은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며:



여기서

R<sub>4</sub>는 알킬이고;

R<sub>5</sub>는 사이클릭 지방족 기이고; 그리고

k는 0 내지 20임;

을 특징으로 하는 웨이퍼 결합 방법.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

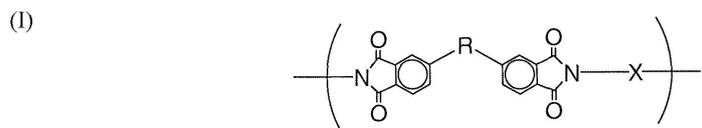
**청구항 21**

후면 표면 및 활성 표면을 갖는 제1 기판, 여기서 상기 활성 표면은 적어도 하나의 활성 부위 및 복수의 토포그래피 지형을 가지고, 상기 제1 기판은 마이크로전자기계 시스템 장치, 디스플레이 장치, 가요성 기판, 화합물 반도체, 낮은 k의 유전체 층, 유전체 층, 이온 주입 층, 및 실리콘, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨비소, 게르마늄, 탄탈, 탄탈 아질산(tantalum nitride), SiGe, 및 이들의 조합을 포함하는 기판으로 구성된 군으로부터 선택됨;

결합 표면을 갖는 제2 기판, 여기서 상기 제2 기판은 사파이어, 세라믹, 유리, 석영, 알루미늄, 은, 및 실리콘으로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함함; 및

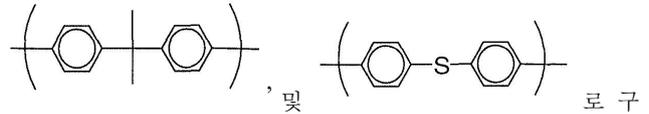
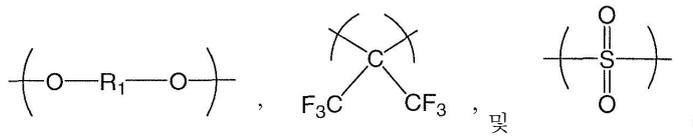
상기 활성 표면과 상기 결합 표면에 결합된 결합층;

을 포함하는 스택이되, 여기서 상기 결합층은 용매계에 용해되거나 또는 분산된 올리고머 및 폴리머로 구성된 그룹으로부터 선택되는 화합물을 포함하고, 상기 올리고머 및 폴리머는 다음 식(I) 및 식(II)의 반복 단위:



여기서

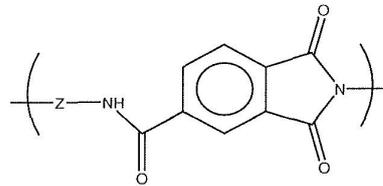
R은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며



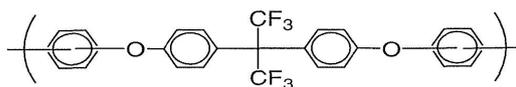
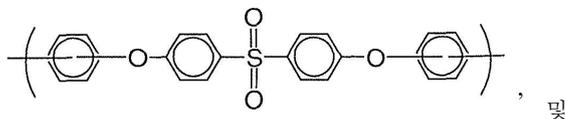
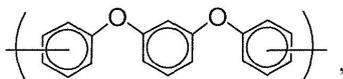
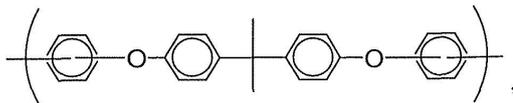
여기서 R<sub>1</sub>은 알킬-치환된 페닐, 성된 군으로부터 선택되며; 그리고

X는 페닐 설펜, 방향족, 지방족, 및 사이클릭 지방족으로 구성된 군으로부터 선택됨; 및

(II)



여기서 Z는 다음:



으로 구성된 군으로부터 선택되는 에테르 다리를 포함하는 부분임;

를 포함하고, 상기 화합물은 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노-아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 엔드캡 그룹을 더욱 포함함을 특징으로 하는 스택.

**청구항 22**

청구항 21에 있어서,

상기 토포그래피 지형은 상기 제1 기관의 후면 표면으로부터 이격된 각각의 끝표면을 나타내며, 상기 끝표면 중 적어도 하나는 상기 끝표면의 나머지들보다 상기 제1 기관의 후면 표면으로부터 더욱 멀리 있으며, 더욱 멀리 있는 끝표면은 상기 제1 표면과 실질적으로 평행한 수평면을 정의하며; 그리고

상기 수평면으로부터 상기 제2 기관상의 결합 표면까지의 거리는 상기 수평면과 상기 제2 기관 결합 표면을 따라서 5% 미만으로 변화함;

을 특징으로 하는 스택.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

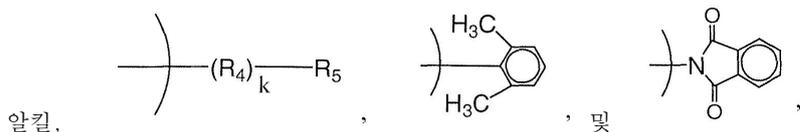
청구항 21에 있어서, X는 알킬-치환된 페닐, 이소프로필이덴디페닐, 및 헥사플루오로이소프로필이덴으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 스택.

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

청구항 21에 있어서, 상기 엔드캡 그룹은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며:



여기서

R<sub>4</sub>는 알킬이고;

R<sub>5</sub>는 사이클릭 지방족 기이고; 그리고

k는 0 내지 20임;

을 특징으로 하는 스택.

**청구항 29**

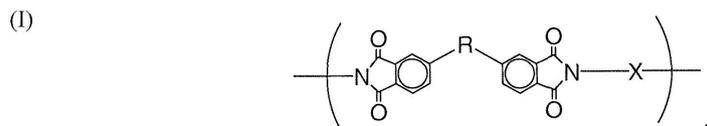
삭제

**청구항 30**

삭제

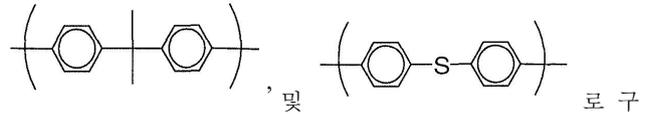
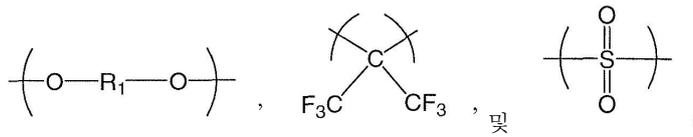
**청구항 31**

두 개의 기관을 함께 결합시키는데 유용한 조성물에 있어서, 상기 조성물은 용매계에 용해되거나 또는 분산된 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 다음 식(I) 및 식(II)의 반복 단위:



여기서

R은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며



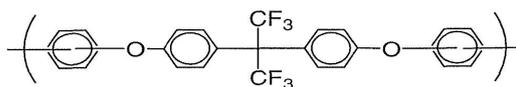
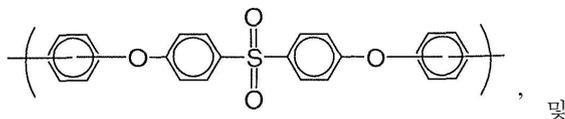
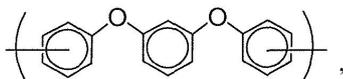
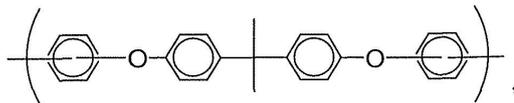
여기서 R<sub>1</sub>은 알킬-치환된 페닐, 성된 군으로부터 선택되며; 그리고

X는 페닐 설펜, 방향족, 지방족, 및 사이클릭 지방족으로 구성된 군으로부터 선택됨; 및

(II)



여기서 Z는 다음:



으로 구성된 군으로부터 선택되는 에테르 다리를 포함하는 부분임;

를 포함하는 폴리머 및 올리고머로 구성된 군으로부터 선택되며,

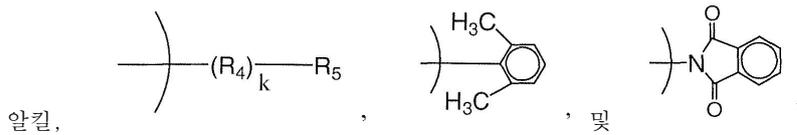
상기 화합물은 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노-아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 엔드캡 그룹을 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 32**

청구항 31에 있어서, X는 알킬-치환된 페닐, 이소프로필이텐디페닐, 및 헥사플루오로이소프로필이텐으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 33**

청구항 31에 있어서, 상기 엔드캡 그룹은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며:



여기서

$R_4$ 는 알킬이고;

$R_5$ 는 사이클릭 지방족 기이고; 그리고

$k$ 는 0 내지 20임;

을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 34**

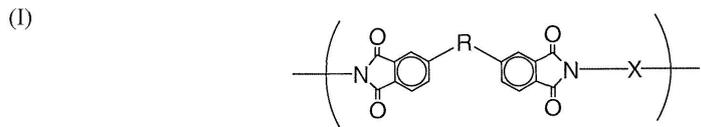
삭제

**청구항 35**

삭제

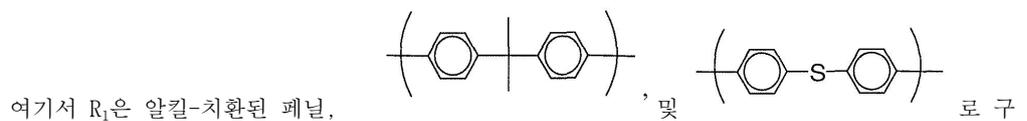
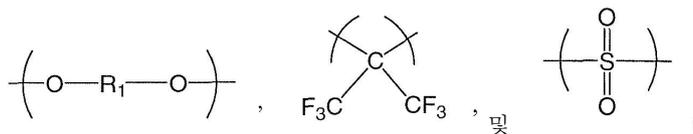
**청구항 36**

다음 식(I) 및 식(II)의 반복 단위:



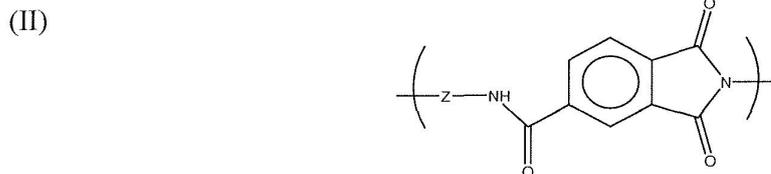
여기서

$R$ 은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며



성된 군으로부터 선택되며; 그리고

$X$ 는 페닐 설펜, 방향족, 지방족, 및 사이클릭 지방족으로 구성된 군으로부터 선택되며; 그리고



여기서  $Z$ 는 에테르 다리를 포함하는 부분 및 실록산으로 구성된 군으로부터 선택됨;

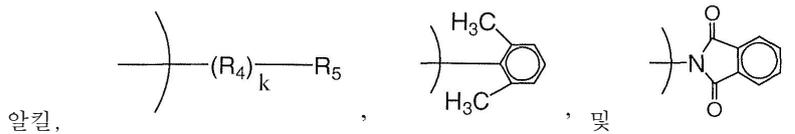
를 포함하는 폴리머 또는 올리고머이되, 여기서 상기 폴리머 또는 올리고머는 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노-아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 엔드캡 그룹을 더욱 포함하는 폴리머.

**청구항 37**

청구항 36에 있어서, X는 알킬-치환된 페닐, 이소프로필이덴디페닐, 및 헥사플루오로이소프로필이덴으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 폴리머.

**청구항 38**

청구항 36에 있어서, 상기 엔드캡 그룹은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며:



여기서

R<sub>4</sub>는 알킬이고;

R<sub>5</sub>는 사이클릭 지방족 기이고; 그리고

k는 0 내지 20임;

을 특징으로 하는 폴리머.

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **발명의 배경**

[0002] **정부 자금**

[0003] 본 발명은 미국 육군 조사, 개발 및 기술 사령부에 의해 승인된 계약번호 W911SR-05-C-0019에 의한 정부 지원에 의해 수행되었다. 미국 정부는 본 발명에 대한 일부 권리를 갖는다.

[0004] **관련 출원**

[0005] 본 발명은 본 발명의 참조문헌으로 수록된 미국 가특허출원 번호 제60/946,077호, 발명의 명칭 "HIGH-TEMPERATURE SPIN-ON BONDING COMPOSITIONS FOR TEMPORARY WAFER BONDING USING SLIDING APPROACH" (2007.06.25. 출원됨)의 우선권 이익을 주장한다.

[0006] **발명의 분야**

[0007] 본 발명은 일반적으로 신규한 조성물에 관한 것이고, 또한 웨이퍼 박막화 (wafer thinning) 및 그 밖의 다른 공정 동안 캐리어 웨이퍼 또는 기관상에서 활성 웨이퍼(active wafer)를 지지할 수 있는 결합 조성물(bonding composition)을 형성하기 위한 상기 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0008] **선행 기술의 설명**

- [0009] 웨이퍼(기판) 박막화는 집적 회로(IC)의 전기 작업에 있어서 열을 소산시키고 조력하기 위해 사용되어 왔다. 두꺼운 기판은 전기용량(capacitance)의 증가를 야기시키며, 이는 더 두꺼운 전송선로(transmission lines), 및 계속하여 더 큰 IC 족적(footprint)을 요구한다. 기판 박막화는 임피던스를 증가시키는 반면 전기용량은 임피던스를 감소시키며, 이는 전송선로 두께의 감소 및 계속하여 IC 크기의 감소를 야기한다. 따라서, 기판 박막화는 IC 소형화(IC miniaturization)를 촉진시킨다.
- [0010] 기하학적 한계가 기판 박막화에 대한 또 다른 동기이다. 전면부 접촉을 촉진시키기 위하여 기판의 후면부에 바이아 홀(Via hole)이 식각된다. 통상적인 건식-식각(dry-etch) 기술을 사용하여 바이아(via)를 구성하기 위하여는, 기하학적 한계에 도달한다. 100  $\mu\text{m}$  미만 두께의 기판에 대하여, 허용가능한 시간 내에 최소한의 식각-이후 잔류물을 생성하는 건식-식각 방법을 사용하여 30-70  $\mu\text{m}$  직경의 바이아가 형성된다. 두꺼운 기판에 대하여, 더 큰 직경의 바이아가 요구된다. 이는 더 긴 건식-식각 시간을 요구하며 다량의 식각-이후 잔류물을 생성하고, 따라서 작업처리량(throughput)을 상당히 감소시킨다. 더 큰 바이아는 또한 더 많은 양의 금속화(metallization)를 요구하며, 이는 더욱 고비용이다. 그러므로, 후면부 가공(backside processing)을 위하여, 박막 기판은 더욱 신속하고 더욱 저비용으로 가공될 수 있다.
- [0011] 박막 기판은 또한 IC로 더욱 쉽게 절단되고 스크라이빙(scribe)된다. 더욱 박막인 기판은 관통하고 절단할 더욱 소량의 물질을 가지며 따라서 더 적은 노력을 요구한다. 어떤 방법[소잉(sawing), 스크라이브 및 브레이크(scribe and break), 또는 레이저 절삭]이 사용되던지, IC는 더 박막인 기판으로부터 더욱 쉽게 절단된다. 대부분의 반도체 웨이퍼는 전면부 작업 이후 박막화된다. 더욱 용이한 조작을 위하여, 웨이퍼는 이들의 통상적인 전체-크기 두께, 예를 들면 600-700  $\mu\text{m}$ 에서 가공된다(예를 들면, 전면부 소자). 일단 완결되면, 이들은 100-150  $\mu\text{m}$ 의 두께로 박막화된다. 일부 경우에 있어서(예를 들면, 갈륨비소(GaAs)와 같은 혼성 기판이 고-전력 장치에 대하여 사용될 때) 두께는 25  $\mu\text{m}$ 까지 감소될 수도 있다.
- [0012] 기계적 기판 박막화는 웨이퍼 표면을 액상 슬러리를 함유하는 경질의 평면 회전 수평 플레터와 접촉시켜 수행된다. 상기 슬러리는 연마 매질(abrasive media)과 함께 암모니아, 불화물, 또는 이들의 조합과 같은 화학 식각제(chemical etchant)를 함유할 수 있다. 연마(abrasive)는 "전체적인(gross)" 기판 제거, 즉 박막화를 제공하고, 반면에 식각제 화학은 서브마이크론(submicron) 수준에서 "폴리싱(polishing)"을 촉진한다. 일정량의 기판이 제거되어 목표 두께를 달성할 때까지 웨이퍼는 상기 매질에 접촉되어 유지된다.
- [0013] 300  $\mu\text{m}$  또는 그 이상 두께의 웨이퍼에 대하여, 웨이퍼는 진공 물림쇠(chuck) 또는 몇몇 기계적 부착 수단을 사용하는 도구에 의해 제 위치에 붙잡혀진다. 웨이퍼 두께가 300  $\mu\text{m}$  미만까지 감소될 때, 추가적인 박막화 및 가공 동안 웨이퍼의 부착 및 조작에 관하여 조절을 유지하는 것이 어려워지거나 또는 불가능해진다. 몇몇 경우에 있어서, 박막화된 웨이퍼를 부착하고 붙잡기 위하여 기계적 장치가 제조될 수도 있으나, 그렇지만, 이들은 특히 공정이 변화할 때 많은 문제점의 원인이 된다. 이러한 이유로, 웨이퍼("활성" 웨이퍼)는 별개의 고정된(캐리어) 기판 또는 웨이퍼 상부에 올려진다. 이러한 기판은 추가 박막화 및 박막화-이후 가공을 위한 홀딩 플랫폼(holding platform)이 된다. 캐리어 기판은 사파이어, 석영, 특정 유리, 및 실리콘과 같은 물질로 구성되며, 통상적으로 1000  $\mu\text{m}$ 의 두께를 나타낸다. 기판의 선택은 각 물질 사이의 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)가 얼마나 근접하게 일치하는지에 의존한다.
- [0014] 활성 웨이퍼를 캐리어 기판에 올려놓기 위하여 사용되어 온 한 가지 방법은 경화된 결합 조성물의 사용을 포함한다. 이러한 접근법의 주된 단점은 상기 조성물이 전형적으로 용매에 용해되어 화학적으로 제거되어야만 한다는 것이다. 이는 시간-소비적이며, 따라서 작업처리량을 감소시킨다. 더욱이, 용매의 사용은 비용과 공정의 복잡성을 증대시키며, 또한 상기 결합 조성물을 용해시키기 위해 요구되는 용매에 의존하여 상기 용매는 해로울 수 있다.
- [0015] 활성 웨이퍼를 캐리어 기판에 올려놓는 또 다른 방법은 열 방출 접착 테이프(thermal release adhesive tape)를 통한 것이다. 이러한 공정은 두 가지 주된 단점을 갖는다. 첫째, 상기 테이프는 활성 웨이퍼/캐리어 기판 경계면에 걸쳐 제한된 두께 균일성을 가지며, 이러한 제한된 균일성은 종종 초-박막(ultra-thin) 웨이퍼 조작에 대하여 적절하지 않다. 둘째, 열 방출 접착제가 저온에서 연화(soften)되기 때문에 그 결과 결합된 웨이퍼/캐리어 기판 스택(stack)이 고온에서 수행되는 많은 전형적인 웨이퍼 가공 단계를 견디지 못한다.
- [0016] 높은 가공 온도를 견딜 수 있고 적절한 공정 단계에서 웨이퍼와 기판의 용이한 분리를 가능하게 하는, 캐리어 기판에 활성 웨이퍼를 접착시키는 방법 및 신규한 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

**발명의 내용**

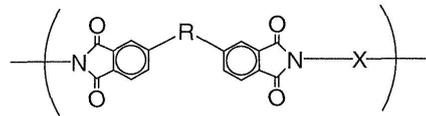
[0017] **발명의 개요**

[0018] 본 발명은 결합 조성물 층을 통하여 함께 결합된 제1 및 제2 기판을 포함하는 스택을 제공하는 것을 포함하는 웨이퍼 결합 방법을 일반적으로 제공함으로써 선행 기술의 문제점을 극복한다. 상기 층은 올리고머 또는 폴리머 일 수 있는 화합물을 포함하며, 이는 이미드, 아마이드이미드, 및 아마이드이미드-실록산 폴리머 및 올리고머로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 스택은 결합층을 연화시키기 위하여 충분히 높은 온도를 받으며, 그 후 상기 제1 및 제2 기판이 분리된다.

[0019] 본 발명은 또한 제1 및 제2 기판을 포함하는 물품을 제공한다. 제1 기판은 후면 표면(back surface) 및 활성 표면(active surface)을 포함하고, 상기 활성 표면은 하나 이상의 활성 부위와 복수의 토포그래피 지형(topographical feature)을 포함한다. 상기 제2 기판은 결합 표면(bonding surface)을 갖는데, 그곳에는 활성 표면에 결합하고 결합 표면에 결합한 결합층(bonding layer)이 존재한다. 상기 결합층은 올리고머 및 폴리머를 포함하고, 이들은 이미드, 아마이드이미드, 및 아마이드이미드-실록산 폴리머 및 올리고머로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0020] 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되는 구조식을 갖는 폴리머 또는 올리고머(또는 용매계에 용해되거나 분산된 이들 폴리머 또는 올리고머를 포함하는 조성물)에 관한 것이다:

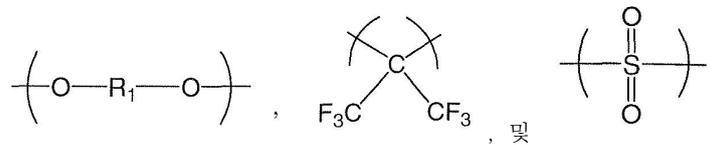
(I)



[0021]

[0022] 여기서,

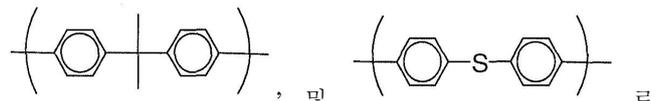
[0023] R은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며



[0024]

[0025]

여기서 R<sub>1</sub>은 알킬-치환된 페닐,

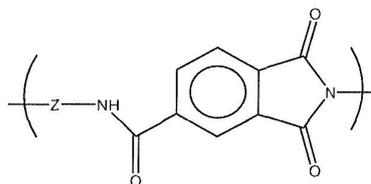


구성된 군으로부터 선택되며;

[0026]

X는 페닐 설펜, 방향족, 지방족, 및 사이클릭 지방족으로 구성된 군으로부터 선택되며; 그리고

(II)



[0027]

[0028] 여기서 Z는 에테르 다리(ether bridges)를 포함하는 부분 및 실록산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 화합물은 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도되는 엔드캡 그룹(endcap group)을 추가로 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

[0029]

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 두 개 웨이퍼의 신규한 박막화 및 분리(debonding) 방법을 도시한다.

도 2는 실시예에서 수행된 전형적인 공정 단계를 나타내는 공정도이다.

도 3은 본 발명에 따르는 결합 조성물의 유동 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**바람직한 실시예의 상세한 설명**

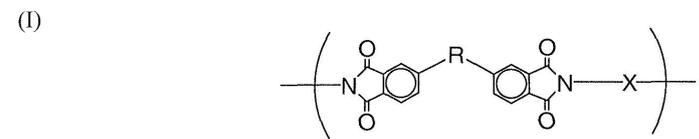
더욱 상세하게는, 신규한 조성물은 용매계에 분산되거나 용해된 화합물을 포함한다. 상기 화합물은 폴리머 또는 올리고머일 수 있으며, 조성물 내의 고형물(solid)의 전체 중량을 100 중량%로 간주했을 때를 기준으로, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 더더욱 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 40 중량%의 농도로 상기 조성물에 존재한다.

바람직한 폴리머 또는 올리고머 화합물은 열가소성이며 바람직하게는 약 3,000 돌턴 내지 약 300,000 돌턴, 더욱 바람직하게는 약 6,000 돌턴 내지 약 50,000 돌턴의 중량 평균분자량을 갖는다. 선호되는 화합물은 바람직하게는 적어도 약 150℃, 더욱 바람직하게는 적어도 약 200℃, 및 더더욱 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 250℃의 연화점(softening temperature)(3,000 Pa·S에서의 용융 점도)을 갖는다.

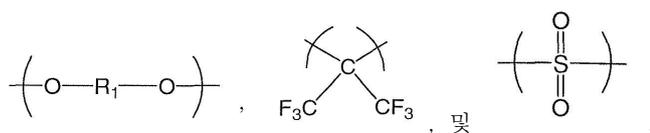
바람직한 화합물은 약 1-24 시간의 기간 동안, N-메틸-2-피롤리돈, 크실렌, 디메틸아세트아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, 디메틸 설폭사이드, 또는 이들의 조합과 같은 용매 내에 주변온도(ambient temperature)에서 가라앉는 것(sit)이 허용될 때 적어도 약 95 중량%, 바람직하게는 적어도 약 98 중량%, 및 더더욱 바람직하게는 약 100 중량%가 용해될 것이다.

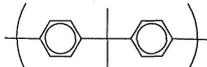
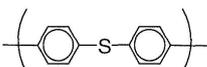
본 발명에서 수행하는 일부 바람직한 화합물은 이미드, 아마이드이미드, 아마이드이미드-실록산, 및 이들의 조합의 올리고머 및 폴리머로 구성된 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

한 구체 예에서, 이러한 바람직한 화합물은 다음 구조식을 가지며

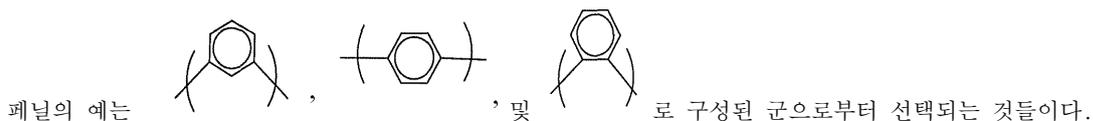


여기서 R은 다음으로 구성된 군으로부터 선택되며



여기서 R<sub>1</sub>은 알킬-치환된 페닐, , 및  로 구성된 군으로부터 선택된다.

본 발명의 용도에 바람직한 알킬-치환된 페닐은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬로 치환된 페닐이다. 특히 바람직한 알킬-치환된



상기 구조식 (I)에서, X는 페닐 설폰, 방향족(바람직하게는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>30</sub>, 더더욱 바람직하게는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub>), 지방족(바람직하게는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>15</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>10</sub>, 더더욱 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), 및 사이클릭 지방족(바람직하게는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>60</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>, 더더욱 바람직하게

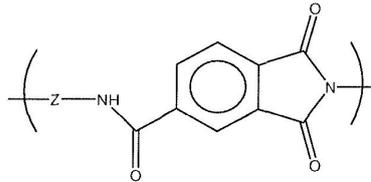
는 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0042] 한 구체 예에서, X는 상기 방향족 그룹, 지방족 그룹, 또는 사이클릭 지방족 그룹일 수 있다. 또 다른 구체 예에서, X는 에테르 다리(예를 들면 이하에서 Z와 관련하여 설명되는 것들)를 갖는 방향족 그룹 또는 결합기 및/또는 메타 위치의 -NH<sub>2</sub>기를 갖는 방향족 그룹을 포함할 수 있다.

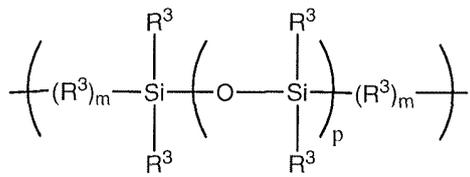
[0043] 특히 바람직한 X 기는 알킬 치환된 페닐(전술한 것과 같은), 이소프로필이덴디페닐, 및 헥사플루오로이소프로필이덴으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0044] 또 다른 구체 예에서, 바람직한 이러한 화합물은 다음 구조식을 갖는다:

(II)



[0045] 여기서 Z는 에테르 다리를 포함하는 부분 및 실록산으로 구성된 군으로부터 선택된다. 한 구체 예에서 상기 Z는 실록산이며, 바람직한 실록산은 다음 구조식을 가지며



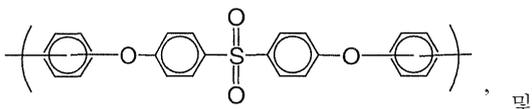
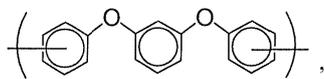
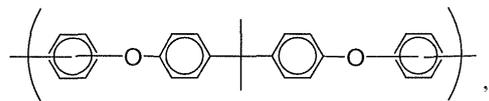
[0047] 여기서:

[0048] 각각의 R<sup>3</sup>은 수소, 알킬(바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), 및 페닐로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며;

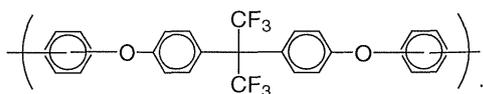
[0049] m은 1 내지 6이며; 그리고

[0050] p는 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10이다.

[0051] 에테르 다리를 포함하는 바람직한 부분(moiety)은 다음으로 구성된 군으로부터 선택된다:

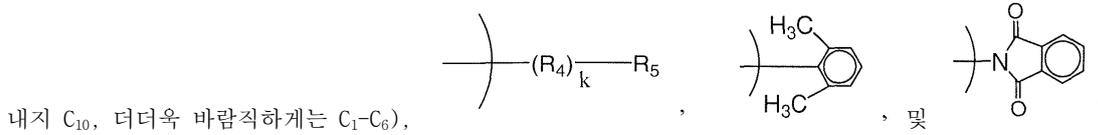


[0052] 및



[0053] 구조식 (I)의 구체 예 또는 구조식 (I)의 구체 예 중 하나에 있어서, 폴리머 또는 올리고머가 엔드캡 그룹을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 엔드캡 그룹은 방향족 모노-아민, 지방족 모노-아민, 사이클로-지방족 모노-아민, 및 프탈산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도된다. 특히 바람직한 엔드캡 그룹은

다음으로 구성된 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는다: 알킬(바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>15</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>



여기서:

R<sub>4</sub>는 알킬기(바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>15</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub>, 더더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)이고;

R<sub>5</sub>는 사이클릭 지방족기(바람직하게는 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub>, 더욱 바람직하게는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>6</sub>)이고; 그리고

k는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 10, 더욱 바람직하게는 0 내지 5이다.

상기 조성물은 조성물의 전체 중량을 100 중량%로 고려한 것을 기준으로, 적어도 약 30 중량% 용매계(solvent system), 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 용매계, 더욱 바람직하게는 약 60 중량% 내지 약 90 중량% 용매계, 더더욱 바람직하게는 약 70 중량% 내지 약 90 중량% 용매계를 포함하여야 한다. 상기 용매계는 약 100-250℃, 바람직하게는 약 120-220℃의 끓는점을 가져야 한다.

적절한 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 크실렌, 디메틸 아세트아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, 디메틸 설펝사이드, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

조성물 내 전체 고형물(solid) 농도는 조성물의 전체 중량을 100 중량%로 고려한 것을 기준으로, 적어도 약 10 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%이어야 한다.

또 다른 구체 예에서, 상기 조성물은 계면활성제, 접착 촉진제, 가소제, 및/또는 산화방지제를 비롯한 여러 가지의 선택적 구성성분을 포함할 수 있다.

계면활성제가 사용될 때, 바람직하게는 상기 계면활성제는 조성물 내 고형물의 전체 중량을 100 중량%로 고려한 것을 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 및 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 농도로 상기 조성물 내에 존재한다. 적절한 계면활성제의 예는 옥틸 페놀 에톡실레이트(상표명 Triton<sup>®</sup> X-100으로 판매됨)와 같은 알코올 에톡실레이트를 포함한다.

접착 촉진제가 사용될 때, 바람직하게는 상기 접착 촉진제는 조성물 내 고형물의 전체 중량을 100 중량%로 고려한 것을 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 농도로 상기 조성물 내에 존재한다. 적절한 접착 촉진제의 예는 비스(트리메톡시실릴에틸)벤젠, 아미노프로필 트리(알콕시실란) (예를 들면, 아미노프로필 트리(메톡시 실란), 아미노프로필 트리(에톡시 실란), -페닐 아미노프로필 트리(에톡시 실란)), 및 그 밖의 다른 실란 커플링제로 구성된 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

산화방지제가 사용될 때, 바람직하게는 상기 산화방지제는 조성물 내 고형물의 전체 중량을 100 중량%로 고려한 것을 기준으로, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 약 0.1 중량%의 농도로 상기 조성물 내에 존재한다. 적절한 산화방지제의 예는 페놀계 산화방지제[예를 들면 시바(Ciba)사의 상표명 Irganox<sup>®</sup> 1010로 판매되는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 및 포스파이트(phosphite) 산화방지제[예를 들면 시바사의 상표명 Irgafos<sup>®</sup> 168로 판매되는 트리스(2,4-디tert-부틸페닐)포스파이트]로 구성된 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

상기 구성성분들은 용매계 내에서 상기 화합물과 쉽게 혼합될 수 있다. 최종 조성물은 열가소성(즉, 비가교결합성)이어야 한다. 따라서, 상기 조성물은 가교결합제가 본질적으로 없을 것이다(약 0.1 중량% 미만 및 바람직하게는 약 0 중량%). 상기 최종 조성물의 용융 점도는 바람직하게는 약 200 Pa·S 미만, 더욱 바람직하게는 약 100 Pa·S 미만, 더더욱 바람직하게는 약 10 Pa·S 내지 약 50 Pa·S일 것이다. 이러한 측정치를 위하여, 용융 점도는 유동역학분석기(rheological dynamic analysis)(TA 기기, AR-2000, 두 개의 평행-플레이트 배열, 여기서 상기 플레이트들은 25 mm의 직경을 갖는다)를 통하여 결정된다. 더욱이, 상기 용융 점도는 300-350℃에서 결정되며, 바람직하게는 약 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2 중량% 미만의 조성물 손실이 있다. 환언하면,

열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)에 의해 결정된 바에 따르면, 조성물 내에서는 열 분해가 거의 또는 전혀 일어나지 않는다.

[0068] 비록 상기 조성물이 캐리어 기판에 도포되거나 또는 활성 웨이퍼에 먼저 도포될 수 있으나, 활성 웨이퍼에 먼저 도포되는 것이 바람직하다. 바람직한 도포 방법은 약 300-3,500 rpm(더욱 바람직하게는 약 500-1,500 rpm)의 회전 속도, 약 500-15,000 rpm/초의 가속도에서, 그리고 약 30-300초의 회전 시간 동안, 상기 조성물을 회전-코팅(spin-coating)하는 것을 포함한다. 도포 단계는 특정 두께를 달성하기 위하여 변화될 수 있음이 이해될 것이다.

[0069] 코팅 이후, 기판은 용매를 증발시키기 위하여 구워질 수 있다(예를 들면 핫 플레이트에서). 전형적인 굽기(baking)는 약 2-15 분, 더욱 바람직하게는 약 3-10 분의 기간 동안 약 80-275°C, 바람직하게는 약 150-225°C의 온도일 수 있다. 굽기 이후 필름 두께(토포그래피의 상단 위)는 전형적으로 적어도 약 5 μm, 더욱 바람직하게는 약 5-50 μm일 것이다.

[0070] 굽기 이후, 목적 캐리어 웨이퍼가 신규한 조성물의 층과 접촉되고 그 조성물에 대하여 압착된다. 캐리어 웨이퍼는 약 150-300°C, 바람직하게는 약 180-300°C의 온도에서 가열(heating)에 의해 본 발명의 조성물에 결합한다. 이러한 가열은 바람직하게는 진공 하에서 약 1-10 분 동안, 약 1 내지 약 15 킬로뉴턴의 결합력 하에서 수행된다.

[0071] 도 1(a)는 활성 웨이퍼(12) 및 캐리어 웨이퍼 또는 기판(14)을 포함하는 대표적인 스택(10)을 나타낸다. 활성 웨이퍼(12)는 후면부 표면(16) 및 활성 표면(18)을 포함한다. 활성 표면(18)은 하나 이상의 활성 부위(도시되지 않음)뿐만 아니라 예를 들면 20a-d 로써 지시된 것들과 같은 복수의 토포그래피 지형(상승 지형 또는 선 뿐만 아니라 구멍, 참호, 또는 공간)을 포함할 수 있다. 지형(20d)은 활성 표면(18)상의 "가장 높은(highest)" 지형을 나타낸다. 즉, 표면의 끝부분(21)은 웨이퍼(12)의 그 밖의 다른 토포그래피 지형의 각 끝부분보다 웨이퍼(12)의 후면부 표면(16)으로부터 더 멀다.

[0072] 전형적인 활성 웨이퍼(12)는 임의의 마이크로전자 기판을 포함할 수 있다. 몇몇 가능한 활성 웨이퍼(12)의 예는 마이크로전자기계 시스템(microelectromechanical system, MEMS) 장치, 디스플레이 장치, 가요성 기판(예를 들면, 경화된 에폭시 기판, 지도(map)를 형성하기 위하여 사용될 수 있는 풀-업 기판), 화합물 반도체, 낮은 k의 유전체 층, 유전체 층(예를 들면, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물), 이온 주입 층, 및 실리콘, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨비소, 게르마늄, 탄탈, 탄탈 아질산(tantalum nitrite), SiGe, 및 이들의 조합을 포함하는 기판으로 구성된 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

[0073] 캐리어 기판(14)은 결합 표면(22)을 갖는다. 전형적인 캐리어 기판(14)은 사파이어, 세라믹, 유리, 석영, 알루미늄, 은, 및 실리콘으로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함한다.

[0074] 웨이퍼(12)와 캐리어 기판(14)은 결합 조성물 층(24)을 통하여 함께 결합된다. 결합층(24)은 전술한 폴리머 조성물로 형성되며, 또한 전술한 바와 같이 도포 및 건조된 것이다. 도 1(a)에 도시된 바와 같이, 결합층(24)은 웨이퍼(12)의 활성 표면(18) 뿐만 아니라 기판(14)의 결합 표면(22)에 결합된다. 선행기술의 테이프와는 달리, 결합층(24)은 그 두께에 걸쳐 균일한(화학적으로 동일한) 물질이다. 환언하면, 전체 결합층(24)은 동일한 조성물로 형성된다.

[0075] 결합층(24)이 스핀-코팅에 의해 활성 표면(18)에 도포될 수 있기 때문에, 결합 조성물이 다양한 토포그래피 지형 내로 그리고 상부로 흐른다는 것이 이해될 것이다. 더욱이, 결합층(24)은 활성 표면(18)의 토포그래피에 균일한 층을 형성한다. 이점을 나타내기 위하여, 도 1은 후면부 표면(16)과 실질적으로 평행하고, 끝부분(21)에서 파선에 의해 지시된 수평면(26)을 도시한다. 상기 수평면부터 결합 표면(22)까지의 거리가 두께 "T"로 제시된다. 두께 "T"는 수평면(26)과 기판(14)의 길이를 따라 약 8% 미만, 바람직하게는 약 5% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2% 미만, 더더욱 바람직하게는 약 1% 미만으로 변할 것이다.

[0076] 그 후 웨이퍼 패키지에는 도 1(b)에 도시된 바와 같이 기판의 후속 박막화(또는 가공)가 수행될 수 있는데, 여기서 (12')는 박막화 이후의 웨이퍼(12)를 나타낸다. 기판이 약 100 μm 미만, 바람직하게는 약 50 μm 미만, 더욱 바람직하게는 약 25 μm미만의 두께까지 박막화될 수 있음이 이해될 것이다. 박막화 이후, 광식각법(photolithography)을 비롯한 전형적인 후면부 가공이 식각(etching) 및 금속화를 통하여 수행될 수 있다.

[0077] 유리하게는, 신규한 조성물의 건조된 층은 다수의 매우 바람직한 물성을 갖는다. 예를 들면, 상기 층은 진공 식각 공정 동안 낮은 탈기체(outgassing)를 나타낼 수 있다. 즉, 만약 15-μm 두께의 상기 조성물의 필름이 200°C에서 2분 동안 구워진다면, 상기 조성물로부터 용매가 유출될 것이며 그 결과 후속하는 200°C에서의 60분 동안

의 굽기는 약 5% 미만, 바람직하게는 약 2% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1% 미만 또는 심지어 0%["필름 수축 시험(Film Shrinkage Test)" 참조]의 필름 두께 변화를 산출한다. 따라서, 상기 건조된 층은 층 내에서 발생하는 물리적 변화 또는 화학적 반응 없이 최대 약 190°C, 바람직하게는 최대 약 200°C, 더욱 바람직하게는 최대 약 220°C, 더더욱 바람직하게는 최대 약 240°C까지 가열될 수 있다. 예를 들면, 상기 층은 이러한 온도 아래에서는 연화되지 않을 것이다. 일부 구체 예에 있어서, 상기 층은 또한 반응 없이 90분 동안 85°C 온도에서 극성 용매(예를 들면, PGME)에 노출될 수 있다.

[0078] 상기 건조된 층의 결합 완전성(bond integrity)은 심지어 산 또는 염기에 노출되는 경우에도 유지될 수 있다. 즉, 약 15 μm 두께인 상기 조성물의 건조된 층은 결합 완전성을 유지하면서 약 45분 동안 85°C에서 산성 매질(예를 들면, 농축 황산) 또는 염기(예를 들면, 30 wt.% KOH)에 침적될 수 있다. 결합 완전성은, 유리 캐리어 기판을 사용해서 기포, 공극, 등을 검사하기 위하여, 상기 유리 캐리어 기판을 통하여 결합 조성물을 시각적으로 관찰함으로써 평가될 수 있다. 또한, 활성 웨이퍼와 캐리어 기판이 손으로 분리되지 않을 때 결합 완전성은 유지되는 것이다.

[0079] 목적하는 가공이 발생한 이후, 활성 웨이퍼 또는 기판은 적어도 약 200°C, 바람직하게는 적어도 약 225°C, 더욱 바람직하게는 약 250°C 내지 약 350°C의 온도까지의 가열에 의해 캐리어 기판으로부터 분리될 수 있다. 이러한 온도 범위는 상기 결합 조성물 층의 바람직한 연화점을 나타낸다. 이러한 가열은 도 1(c)에 도시된 바와 같이 결합 조성물 층을 연화시켜 연화된 결합 조성물 층(24')을 형성시킬 것이며, 이 지점에서 두 기판은 슬라이딩 분리에 의해 분리될 수 있다. 도 1(c)는 또한 웨이퍼(12)와 기판(14) 둘 모두를 관통하여 지나가는 축(28)을 나타내며, 슬라이딩 힘이 일반적으로 축(28)의 가로 방향으로 적용될 수 있다. 그 대신에, 슬라이딩이 필수적이지 않을 수 있으며, 그 대신에 웨이퍼(12)를 기판(14)으로부터 분리시키기 위하여 웨이퍼(12) 또는 기판(14)이 위쪽으로(즉, 대응하는 웨이퍼(12) 또는 기판(14)으로부터 일반적으로 멀어지는 방향으로) 들어올려 질 수 있다.

[0080] 슬라이딩 또는 들어올리는 힘에 저항하도록 대응하는 웨이퍼(12) 또는 기판(14)을 실질적으로 고정 위치에 유지시키면서 웨이퍼(12) 또는 기판(14) 중 하나를 단순히 슬라이딩시키거나 및/또는 들어올림으로써 분리가 달성될 수 있다는 것이 이해될 것이다(예를 들면 웨이퍼(12) 및 기판(14)에 반대방향의 슬라이딩 힘을 동시에 적용시킴). 이는 모두 종래의 장치에 의해 달성될 수 있다.

[0081] 장치 영역(device area)에 잔존하는 어떠한 결합 조성물도 건조 이전에 상기 조성물의 일부이었던 최초 용매를 사용하거나 또는 이뿐만 아니라 크실렌, NMP, 및 디메틸 설펍사이드와 같은 용매를 사용함으로써 쉽게 제거될 수 있다. 뒤에 잔존하는 어떠한 조성물도 상기 용매에 5-15분 동안 노출된 이후에 완전하게 용해될 것이다(적어도 약 98%, 바람직하게는 적어도 약 99%, 더욱 바람직하게는 약 100%). 또한 플라즈마 식각을 단독으로 사용하거나 또는 용매 제거 공정과 함께 사용함으로써 잔존하는 모든 결합 조성물을 제거할 수 있다. 이러한 단계 이후에, 깨끗하고, 결합 조성물이 없는 웨이퍼(12')와 캐리어 기판(14)(깨끗한 상태에서는 제시되지 않음)이 남을 것이다.

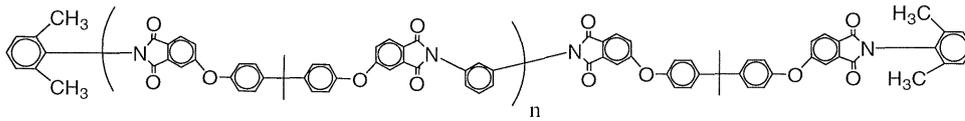
[0082] **실시예**

[0083] 다음의 실시예들은 본 발명에 따르는 바람직한 방법을 제시한다. 그렇지만 이러한 실시예들은 예시적인 것으로 제공되는 것이며 본 발명의 전체적인 범위를 제한하는 것으로 받아들여져서는 안 된다는 것이 이해될 것이다.

[0084] **실시예 1**

[0085] 2,6-디메틸 아닐린에 의해 말단-중결된 비스페놀-A-디안하이드라이드-코-1,3-페닐렌디아민 올리고머

[0086] 본 과정에서, 4,4'-비스페놀-A-디안하이드라이드(BPADA, 57.25 grams, 0.011 moles), m-페닐렌 디아민(10.81 grams, 0.01 mol), 및 2,6-디메틸 아닐린(2.42 grams, 0.02 mol)를 BPADA의 최종 농도가 15 wt.%가 될 때까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기 하에서 실온에서 교반시켰다. 결과물인 아미산(amic acid) 용액에 크실렌(38.17 grams)을 첨가하여 공비 용액(azeotropic solution)을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180°C까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화(imidization) 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm에서 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0087]

**실시예 2**

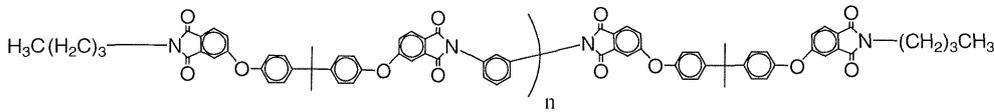
[0088]

[0089]

n-부틸 아민에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아만하이드라이드-코-1,3-페닐렌디아민 올리고머

[0090]

본 실시예에서, 4,4'-비스페놀-A-디아만하이드라이드(57.25 grams, 0.011 moles), m-페닐렌 디아민(10.81 grams, 0.01 mol), 및 n-부틸 아민(1.46 grams, 0.02 mol)을 BPADA의 최종 농도가 15 wt.%가 될 때까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기 하에서 실온에서 교반시켰다. 이러한 단계 이후, 결과물인 폴리(아믹산) 용액에 크실렌(38.17 grams)을 첨가하고, 추가 12시간 동안 질소 퍼지(nitrogen purge) 하에서 180℃까지 가열하면서 이미드화시켰다.



[0091]

**실시예 3**

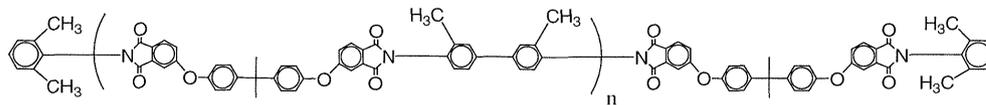
[0092]

[0093]

2,6-디메틸 아닐린에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아만하이드라이드-코-O-톨리딘 올리고머

[0094]

본 과정에서, 4,4'-비스페놀-A-디아만하이드라이드(57.25 grams, 0.011 moles), O-톨리딘 (21.229 grams, 0.01 mol), 및 2,6-디메틸 아닐린(2.42 grams, 0.02 mol)을 BPADA의 최종 농도가 15 wt.%가 될 때까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기 하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌 (38.17 grams)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 적절한 속도로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0095]

**실시예 4**

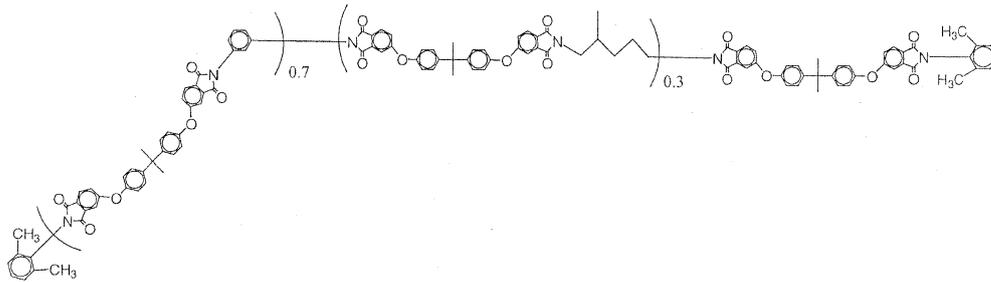
[0096]

[0097]

2,6-디메틸 아닐린에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아만하이드라이드-코-1,3-페닐렌디아민-코-2-메틸-1,5-벤젠디아민 올리고머

[0098]

본 실시예에서, 4,4'-비스페놀-A-디아만하이드라이드(57.25 grams, 0.011 moles), m-페닐렌 디아민(7.57 grams, 0.007 mol), 2-메틸-1,5-벤젠디아민(0.348 grams, 0.003 mol, 상표명 DYTEK-A로서 Invista 사로부터 상업적으로 구입가능함), 및 2,6-디메틸 아닐린(2.42 grams, 0.02 mol)을 BPADA의 최종 농도가 15 wt.%가 될 때까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기 하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌 (38.17 grams)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 적절한 속도로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0099]

[0100]

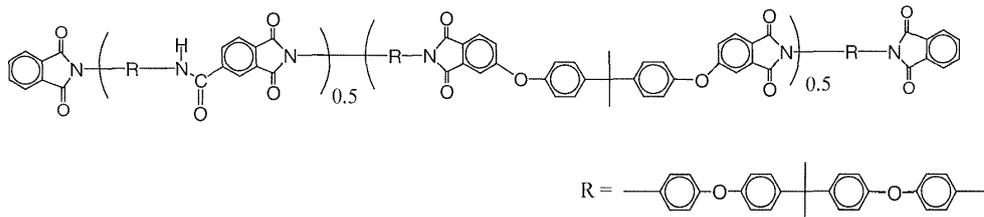
**실시예 5**

[0101]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판-코-비스페놀 A-디안하이드라이드 올리고머

[0102]

본 과정에서, 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(0.447 grams, 2.12 mmol), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판(2.0 grams, 4.87 mmol), 및 트리에틸아민(0.257 grams, 2.54 mmol)을 모든 모노머의 전체 함량이 15 wt.% 농도가 될 때까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 2시간 동안 불활성 대기 하에서 0-5℃에서 교반시켰다. 그 후, 4,4'-비스페놀-A-디안하이드라이드 (1.105 grams, 2.12 mmol), 프탈산 무수물 (0.199 grams, 1.34 mmol), 및 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 15 wt.%의 최종 농도까지 첨가하였다. 용액을 20시간 동안 불활성 대기하에서 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌 (2.5 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 폴리머의 구조는 아래에 제시된다. 결과물인 아미드-이미드 용액을 적절한 속도로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0103]

[0104]

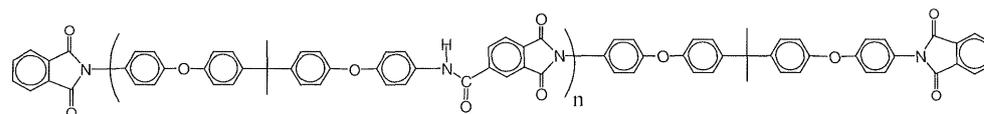
**실시예 6**

[0105]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시) 페닐] 프로판 올리고머

[0106]

본 실시예에서, 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(1.0 grams, 4.7 mmol), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2.464 grams, 6.0 mmol), 및 트리에틸아민(0.571 grams, 5.64 mmol)을 15 wt.%의 농도까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 불활성 대기 하에서 1시간 동안 0-5℃에서 교반시켰다. 15 wt.%의 최종 농도까지 프탈산 무수물(0.439 grams, 2.96 mmol)과 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 20시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(2.6 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아미드-이미드 용액을 적절한 속도로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0107]

[0108]

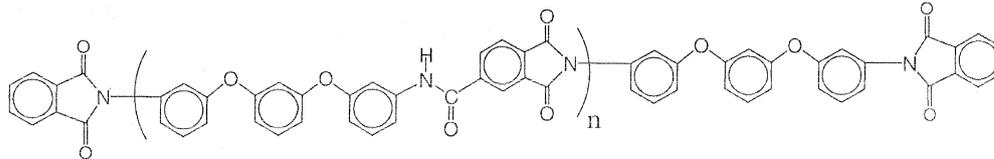
**실시예 7**

[0109]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드-코-1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 올리고머

[0110]

본 과정에서, 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(0.69 grams, 3.28 mmol), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 (상표명 APB-133로 CHRISKEV Company, Inc. 사로부터 상업적으로 구입 가능, 1.0 grams, 3.42 mmol), 및 트리에틸아민(0.398 grams, 3.93 mmol)을 15 wt.%의 농도까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 1 시간 동안 불활성 대기하에서 0-5℃에서 교반시켰다. 15 wt.%의 최종 농도까지 프탈산 무수물(0.0427 grams, 0.29 mmol)과 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 20시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(1.29 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아마이드-이미드 용액을 적절한 속도로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0111]

[0112]

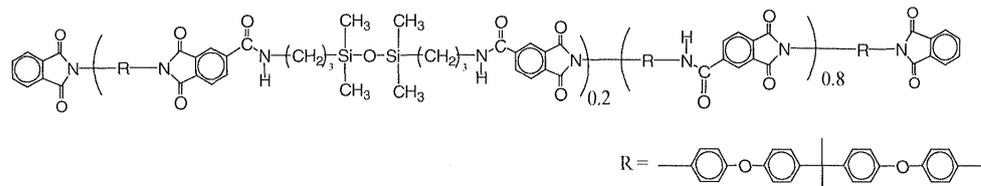
**실시예 8**

[0113]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 아마이드 캡 디실록산-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판-코-트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드 올리고머

[0114]

본 과정에서 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(1.149 grams, 5.46 mmol), 1,3-비스(3-아미노프로필) 테트라메틸 디실록산(0.226 grams, 0.91 mmol), 및 트리에틸아민(0.663 grams, 6.55 mmol)을 15 wt.%의 농도까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈/THF 공용매(70/30 vol)에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 0-5℃에서 교반시켰다. 그 후, 15 wt.%의 최종 농도까지 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2.0 grams, 4.87 mmol), 프탈산 무수물(0.108 grams, 0.729 mmol), 및 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 12시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(2.3 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아마이드-이미드-실록산 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0115]

[0116]

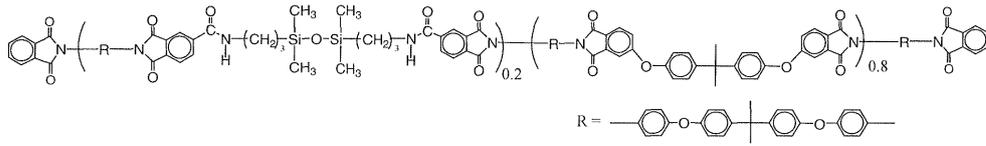
**실시예 9**

[0117]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 아마이드 캡 디실록산-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판-코-비스페놀-A-디안하이드라이드 올리고머

[0118]

본 과정에서, 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(0.372 grams, 1.77 mmol), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸 디실록산(0.220 grams, 0.89 mmol), 및 트리에틸아민(0.215 grams, 2.12 mmol)을 15 wt.%의 농도까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈/THF 공용매 (70/30 vol)에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 0-5℃에서 교반시켰다. 그 후, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (2.0 grams, 4.87 mmol), 4,4'-비스페놀-A-디안하이드라이드(1.840 grams, 3.54mmol), 프탈산 무수물(0.141 grams, 0.95 mmol), 및 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 15 wt.%의 최종 농도까지 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 12시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(3.0 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아마이드-이미드-실록산 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0119]

[0120]

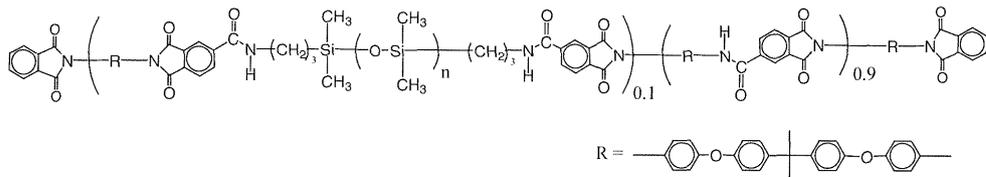
**실시예 10**

[0121]

프탈산 무수물에 의해 말단-종결된 아마이드 캡 폴리디실록산-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판-코-트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드 올리고머

[0122]

본 실시예에서, 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(1.080 grams, 5.13 mmol), 아미노프로필 종결된 폴리디메틸실록산 (Gelest, Inc. 사로부터 상업적으로 구입 가능함, 0.420 grams, 0.47 mmol), 및 트리에틸아민(0.623 grams, 6.15 mmol)을 15 wt.%의 농도까지 0-5℃에서 N-메틸-2-피롤리돈/THF 공용매 (70/30 vol)에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 0-5℃에서 교반시켰다. 그 후, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (2.0 grams, 4.87 mmol), 프탈산 무수물(0.063 grams, 0.425 mmol), 및 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 15 wt.%의 최종 농도까지 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 12시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(2.4 grams)을 아미산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아마이드-이미드-실록산 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0123]

[0124]

**실시예 11**

[0125]

적용, 결합, 및 분리

[0126]

실시예 1 내지 10의 제제들을 다양한 기관 웨이퍼 위에 회전-코팅시켰다. 용매를 증발시키기 위하여 구운 후, 제2 웨이퍼를 각각의 코팅된 웨이퍼에 압력을 가하여 결합시켰다. 이러한 접착제를 사용하는 전형적인 일시적 웨이퍼 결합 과정은 도 2에 도시되어 있다. 결합된 웨이퍼들을 기계적 강도, 열 안정성, 및 화학 저항성에 대하여 시험하였다. 적절한 온도에서 상기 웨이퍼들을 손으로 멀리 슬라이딩시킴으로써 분리(de-bonding)에 대하여 상기 웨이퍼들을 시험하였다.

[0127]

**실시예 12**

[0128]

접착성 분석 - 폴리이미드

[0129]

실시예 1 및 3의 조성물의 점도, 연화점, 및 Tg가 표 1에 제시되며, 이러한 물질들은 모두 분리(de-bonding)에 대하여 우수하게 시험되었다. 열 안정성 및 화학 저항성에 대한 추가 연구가 이러한 네 가지 조성물에 대하여 수행되었다. 이러한 조성물 모두가 적어도 최대 350℃의 필수 열 안전성을 가졌으며 최소 탈기체(out-gassing)를 나타냈다(<0.5 wt.%).

표 1

실시에 1 및 3의 물성

실시에	점도 (Pa·S, 350°C)	연화점 (in °C at 3,000 Pa·S)	분자량 (M <sub>w</sub> , Daltons)	T <sub>g</sub> (°C)
1	50	210	10,800	161
3	15	210	6,100	152

[0130]

[0131]

실시에 13

[0132]

접착성 분석 - 폴리아마이드이미드

[0133]

실시에 5-7의 아미드이미드 폴리머 조성물은 에테르 또는 알칸 결합기(linkage)를 갖는 방향족 아민을 갖는다. 그 결과, 상기 물질들은 낮은 연화점, 유리 전이 온도 및 용융 점도를 갖는다. 이러한 실시예 물질들의 유동학 데이터가 도 3에 제시된다. 이러한 실시예들의 점도, 연화점, 및 T<sub>g</sub>가 표 2에 제시되며, 이러한 물질들은 모두 분리(de-bonding)에 대하여 우수하게 시험되었다. 열 안정성 및 화학 저항성에 대한 추가 연구가 이러한 조성물들에 대하여 수행되었다. 이러한 조성물 모두가 적어도 최대 350°C의 필수 열 안전성을 가졌으며 최소 탈기체를 나타냈다(<0.5 wt.%).

표 2

실시에 5-7의 물성

실시에	점도 (Pa·S, 350°C)	연화점 (in °C at 3,000 Pa·S)	중량 손실 (등온 at 350°C for 4 hrs)	분자량 (M <sub>n</sub> , Daltons)	T <sub>g</sub> (°C)
5	20	253	1.337%	6,000	173
6	112	282	1.561%	3,000	195
7	37	255	2.218%	6,000	163

[0134]

[0135]

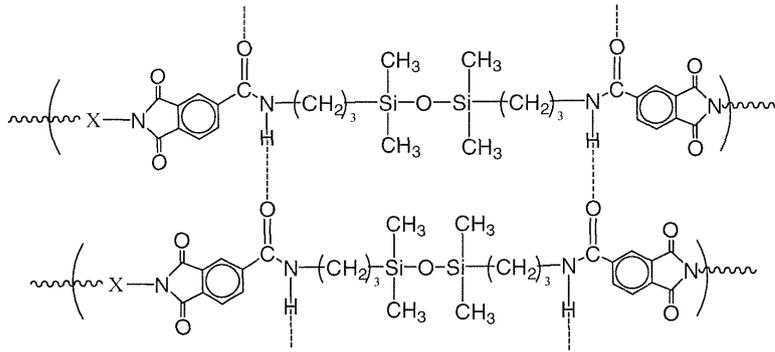
실시에 14

[0136]

접착성 분석 - 폴리(아미드이미드-실록산)

[0137]

실시에 8-10의 아미드이미드-실록산 폴리머 조성물은 분자 간(inter-molecularly) 및 분자 내(intra-molecularly) 수소 결합을 형성하는 아미드 기에 의해 씌어진(capped) 단위체(unit)를 포함한다. 그 결과 실록산 단위체는 상 변화(phase change)로부터 유리되고 상 분리의 유발이 방지된다. 이러한 효과는 이하에서 제시된다. 이러한 실시예들의 점도, 연화점, 및 T<sub>g</sub>가 표 3에 제시되며, 이러한 물질들은 모두 분리(de-bonding)에 대하여 우수하게 시험되었다. 열 안정성 및 화학 저항성에 대한 추가 연구가 이러한 조성물들에 대하여 수행되었다. 이러한 조성물 모두가 적어도 최대 350°C의 필수 열 안전성을 가졌으며 최소 탈기체를 나타냈다(<0.5 wt.%).



[0138]

표 3

실시예 8-10의 물성

실시예	점도 (Pa·S, 350°C)	연화점 (in °C at 3,000 Pa·S)	중량 손실 (등온 at 350°C for 4 hrs)	분자량 (M <sub>n</sub> , Daltons)	T <sub>g</sub> (°C)
8	44	260	4.085%	10,000	197
9	67	253	1.407%	10,000	150
10	1017	312	2.293%	16,000	150

[0139]

실시예 15

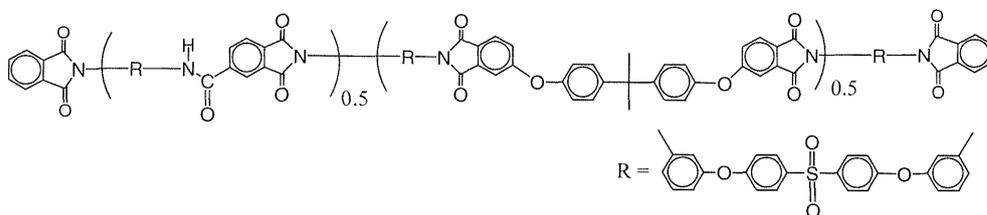
[0141] 프탈산 무수물에 의해 말단-중결된 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드-코-2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설포네-코-비스페놀-A-디안하이드라이드 올리고머

[0142] 트리멜리틱 안하이드라이드 클로라이드(2.245 grams, 10.66 mmol), 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설포네(10.0 grams, 23.12 mmol), 및 트리에틸아민(1.294 grams, 12.79 mmol)을 15 wt.% 농도까지 0-5°C에서 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 1시간 동안 불활성 대기하에서 0-5°C에서 교반시켰다. 비스페놀-A-디안하이드라이드(5.550 grams, 10.66 mmol), 프탈산 무수물(0.555 grams, 3.74 mmol), 및 추가 N-메틸-2-피롤리돈을 15 wt.%의 최종 농도까지 첨가하였다. 용액을 불활성 대기하에서 20시간 동안 실온에서 교반시켰다. 결과물인 침전물(트리에틸아민 클로라이드)을 여과하였으며, 크실렌(6.2 grams)을 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180°C까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 아마이드-이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.

[0140]

[0141]

[0142]



[0143]

실시예 16

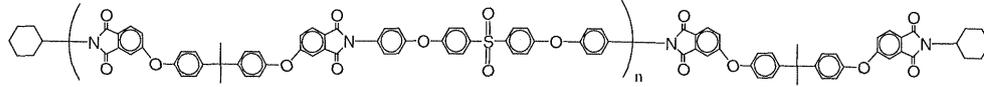
[0144] 사이클로헥실아민에 의해 말단-중결된 비스페놀-A-디안하이드라이드-코-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설포네 올리고머

[0145] 본 과정에서, 4,4'-비스페놀-A-디안하이드라이드(10.624 grams, 20.40 mmol), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설포네(8.0 grams, 18.5 mmol), 및 사이클로헥실아민(0.399 grams, 4.0 mmol)을 10 wt.% 최종 농도까지 N-메

[0145]

[0146]

틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌(12.0 gram s)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0147]

[0148]

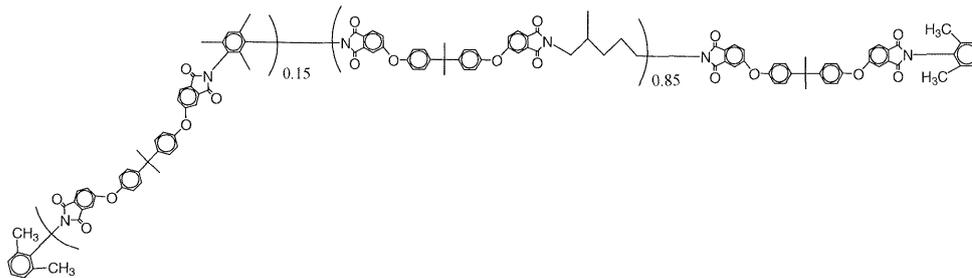
**실시예 17**

[0149]

2,6-디메틸 아닐린에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아만하이드라이드-코-2,4,6-트리메틸-m-페닐렌디아민-코-2-메틸-1,5-펜탄디아민 올리고머

[0150]

본 실시예에서, 4,4'-비스페놀-A-디아만하이드라이드(20.0 grams, 38.43 mmol), 2,4,6-트리메틸-m-페닐렌 디아민 (0.811 grams, 5.40 mmol), 2-메틸-1,5-펜탄디아민(상표명 Dytek-A로 Invista 사로부터 상업적으로 구입가능함, 3.556 grams, 30.60 mmol), 및 2,6-디메틸 아닐린(0.609 grams, 5.03 mmol)을 10 wt.% 최종 농도 까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌 (16.6 grams)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0151]

[0152]

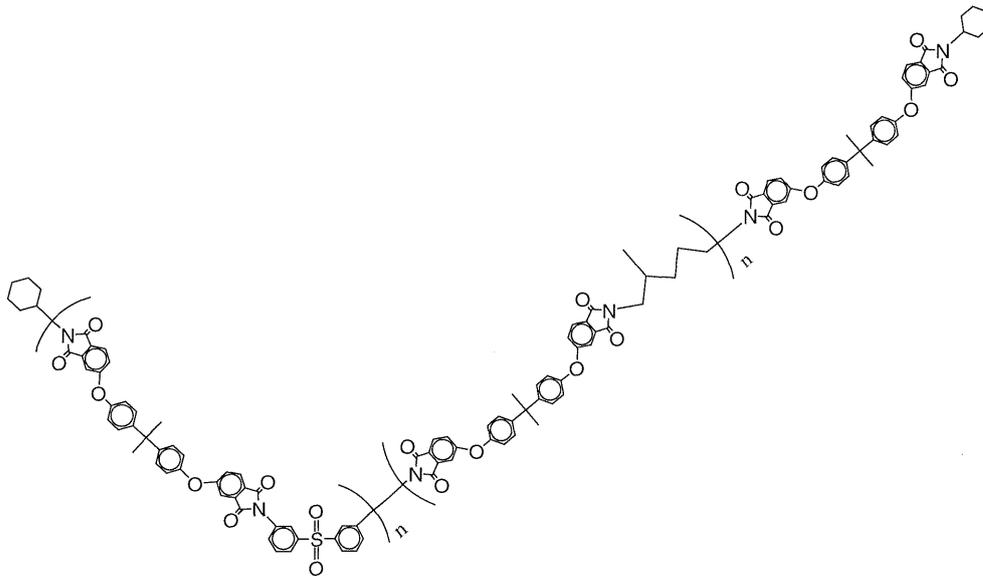
**실시예 18**

[0153]

사이클로헥실아민에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아만하이드라이드-코-3,3'-디아미노디페닐 설펜-코-2-메틸-1,5-펜탄디아민 올리고머

[0154]

본 과정에서, 4,4'-비스페놀-A-디아만하이드라이드(10.0 grams, 19.2 mmol), 3,3'-디아미노디페닐 설펜(2.220 grams, 8.9 mmol), 2-메틸-1,5-펜탄디아민 (상표명 Dytek-A로 Invista 사로부터 상업적으로 구입가능함, 1.039 grams, 8.9 mmol), 및 사이클로헥실아민(0.273 grams, 2.8 mmol)을 10 wt.% 최종 농도까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌(9.0 grams)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180℃까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0155]

[0156]

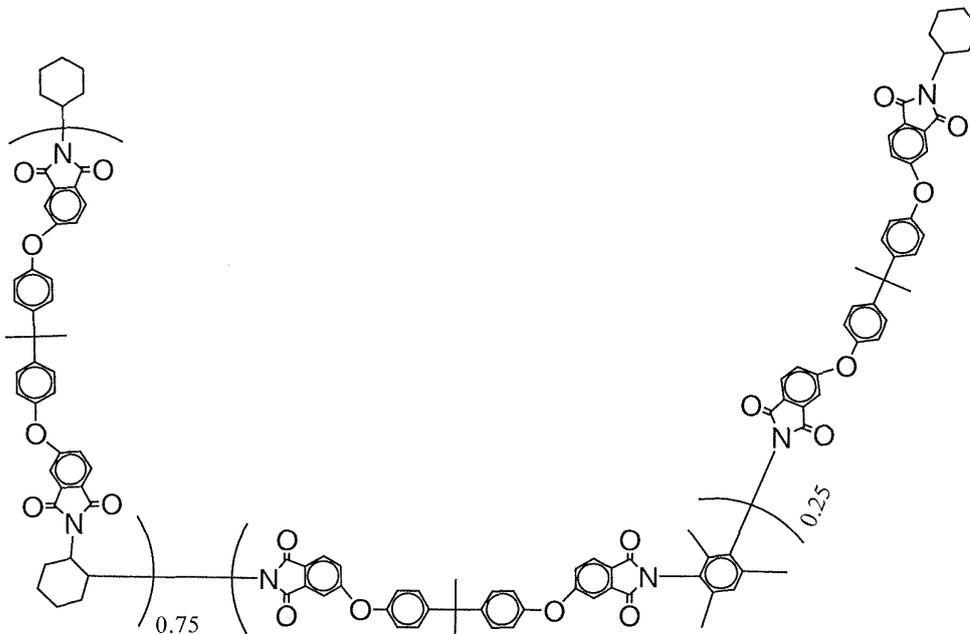
**실시예 19**

[0157]

사이클로헥실아민에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아나이드라이드-코-2,4,6-트리메틸-m-페닐렌디아민-코-1,2-디아미노사이클로헥산 올리고머

[0158]

본 실시예에서, 4,4'-비스페놀-A-디아나이드라이드(10.0 grams, 19.2 mmol), 2,4,6-트리메틸-m-페닐렌디아민(0.663 grams, 4.42 mmol), 1,2-디아미노사이클로헥산(1.514 grams, 13.26 mmol), 및 사이클로헥실아민(0.317 grams, 3.2 mmol)을 10 wt.% 최종 농도까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기 하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌(8.3 grams)을 결과물인 아믹산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180°C까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0159]

[0160]

**실시예 20**

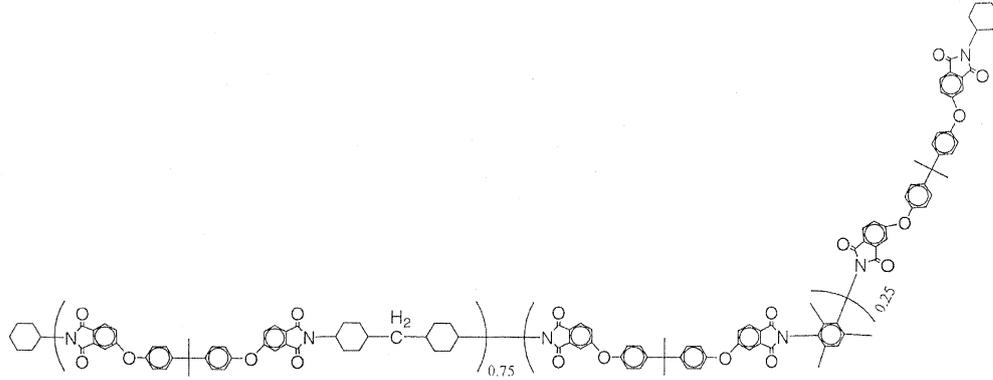
[0161]

사이클로헥실아민에 의해 말단-종결된 비스페놀-A-디아나이드라이드-코-2,4,6-트리메틸-m-페닐렌디아민-코-

4,4'-메틸렌-비스-사이클로헥실아민 올리고머

[0162]

본 과정에서, 4,4'-비스페놀-A-디안하이드라이드(10.0 grams, 19.2 mmol), 2,4,6-트리메틸-m-페닐렌디아민 (0.657 grams, 4.38 mmol), 4,4'-메틸렌-비스-사이클로헥실아민(2.762 grams, 13.13 mmol), 및 사이클로헥실아민(0.355 grams, 3.58 mmol)을 10 wt.% 최종 농도까지 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켰다. 용액을 12시간 동안 불활성 대기하에서 실온에서 교반시켰다. 크실렌(9.2 grams)을 결과물인 아미산 용액에 첨가하여 공비 용액을 형성하였으며 추가 12시간 동안 180°C까지 상기 용액을 가열함으로써 수행된 이미드화 동안 물을 제거시켰다. 결과물인 이미드 용액을 60초 동안 1,500 rpm으로 회전-코팅시켜 무-공극의 균질한 필름을 형성하였다.



[0163]

[0164]

실시예 21

[0165]

실시예 15, 16, 19, 및 20의 조성물의 점도, 연화점, 및 T<sub>g</sub>가 표 4에 제시되며, 실시예 17-18의 조성물의 값은 표 5에 제시된다. 열 안정성 및 화학 저항성에 대한 추가 연구가 이러한 조성물들에 대하여 수행되었다. 이러한 조성물 모두가 적어도 최대 350°C의 필수 열 안전성을 가졌으며 최소 탈기체를 나타냈다(<0.5 wt.%).

표 4

실시예 15-16 및 19-20의 물성

실시예	점도 (Pa·S, 350°C)	연화점 (in °C at 3,000 Pa·S)	중량 손실 (등온 at 350°C for 4 hrs)	분자량 (M <sub>n</sub> , Daltons)	T <sub>g</sub> (°C)
15	4.943	240	1.420%	3,940	176
16	169.6	299	0.1740%	19,800	207
19	0.796	239	3.173%	4,780	185
20	29.47	273	0.866%	9,810	202

[0166]

표 5

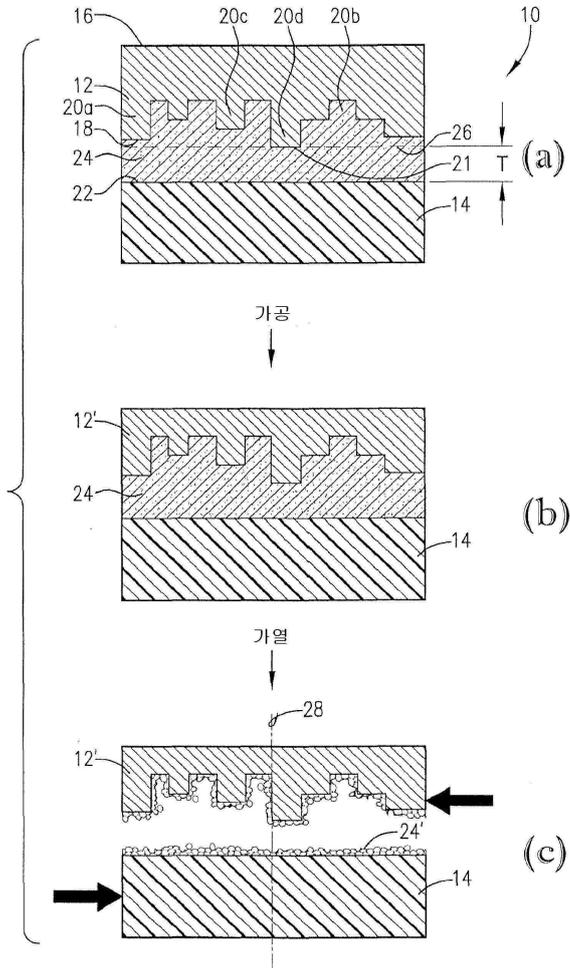
실시예 17-18의 물성

실시예	점도 (Pa·S, 300°C)	연화점 (in °C at 3,000 Pa·S)	중량 손실 (등온 at 300°C for 4 hrs)	분자량 (M <sub>n</sub> , Daltons)	T <sub>g</sub> (°C)
17	22.52	214	0.6721%	12,700	144
18	4.451	208	1.557%	5,870	150

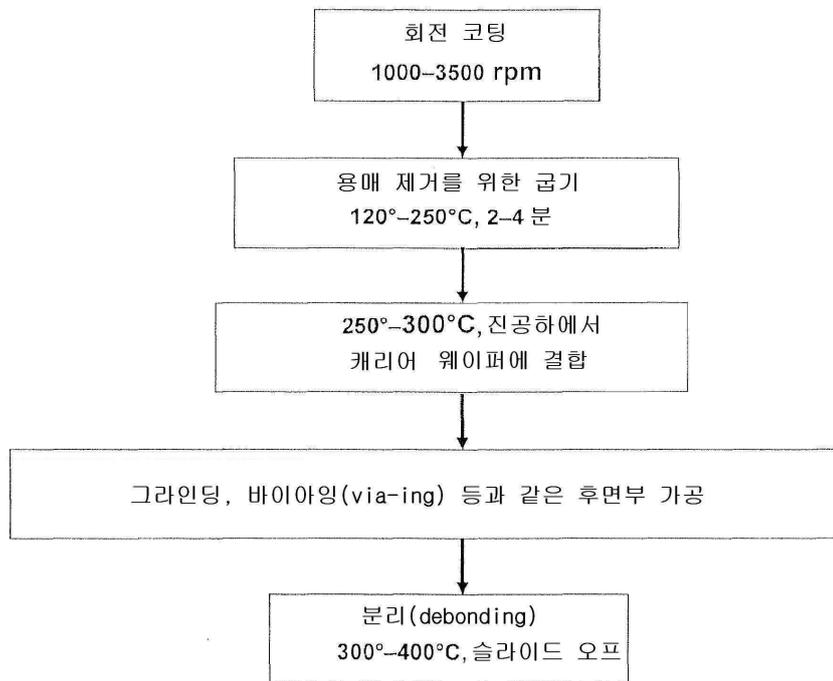
[0167]

도면

도면1



도면2



도면3

