

19



Octroiraad
Nederland

11 194796

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9000320

51 Int.Cl.⁷
C04B35/14, C09D183/02, H01L23/29

22 Ingediend: 09.02.1990

30 Voorrang:
21.02.1989 US 0000312457

73 Octrooihouder(s):
Dow Corning Corporation te Midland, Michigan,
Verenigde Staten van Amerika (US).

43 Ter inzage gelegd:
01.02.2001 I.E. 2001/02

74 Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

44 Openbaargemaakt:
01.11.2002 I.E. 2002/11

47 Dagtekening:
04.03.2003

45 Uitgegeven:
01.05.2003 I.E. 2003/05

54 Werkwijze voor het bij lage temperatuur vormen van keramische bekledingen.

Werkwijze voor het bij lage temperatuur vormen van keramische bekledingen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vormen van een keramische of keramisch-achtige bekleding op een substraat, omvattende de volgende stappen:

- 5 (a) bekleden van het substraat met een oplossing die een waterstofsilsesquioxaanhars bevat verdund in een oplosmiddel;
 - (b) verdampen van het oplosmiddel om zo een prekeramische bekleding op het substraat af te zetten, en
 - (c) keramificeren van de prekeramische bekleding tot een siliciumdioxidebevattende keramische bekleding door de prekeramische bekleding te verhitten.
- 10 Het is gewenst dat elektronische schakelingen en inrichtingen en andere niet-metallische substraatmaterialen onder sterk uiteenlopende omstandigheden bruikbaar zijn. Voor vele toepassingen van elektronische inrichtingen wordt heden ten dage bovendien een premie gesteld op afmetingen en op gewicht. Elektronische schakelingen die worden gebruikt in de ruimtevaart, in satellieten en in de luchtvaart moeten bijvoorbeeld niet alleen sterk uiteenlopende omstandigheden kunnen doorstaan, maar moeten ook in
- 15 gebruik compact en licht van gewicht zijn. Om dergelijke inrichtingen en substraten te beschermen tegen warmte, tegen vocht en tegen afschurende krachten, heeft de zich op dit gebied bewegende vakwereld gezocht naar allerlei methoden om de inrichtingen en substraten te bekleden teneinde het blootstellen van de inrichtingen of substraten aan deze omstandigheden te voorkomen of ten minste tot een minimum te beperken.
- 20 Vroege pogingen om elektronische schakelingen te beschermen omvatten het opnemen (inbedden) van de schakelingen in polymere harsen. Deze technieken verhogen echter de dikte en het gewicht van de schakelingen aanzienlijk. De polymere bekledingen hadden bovendien neiging om vocht uit de omgeving te absorberen wat uiteindelijk kon leiden tot beschadigingen of geheel uitvallen van de schakelingen. Tegenwoordig worden sommige schakelingen opgenomen in keramische verpakkingsmaterialen om ze te
- 25 beschermen tegen het blootstellen aan de omgeving. Hoewel de keramische verpakkingen betrekkelijk veilig zijn, verhogen ze wel in aanzienlijke mate de dikte en het gewicht van de schakeling. Bovendien is hun vervaardiging betrekkelijk duur en moet uit de verpakking in het algemeen de lucht worden verwijderd (geëvacueerd), de inrichting erin worden geplaatst en de verpakking daarna worden gesloten.
- Algemeen gangbare oorzaken voor het falen van elektronische inrichtingen zijn onder andere het vormen
- 30 van microscheurtjes of openingen in het passiveringsoppervlak van de inrichting, bijvoorbeeld een halfgeleider "chip", die het inbrengen van verontreinigingen uit de omgeving mogelijk maken. Natrium (Na^+) en chloride (Cl^-) ionen kunnen bijvoorbeeld in elektronische inrichtingen binnendringen en de transmissie van elektrische signalen afbreken. Bovendien kan de aanwezigheid van vocht en/of vluchtige organische chemicaliën ook de werking van elektronische inrichtingen nadelig beïnvloeden. Een enkel bekledingsmateriaal of -laag kan onvoldoende zijn om aan de steeds hogere eisen die in de elektronische industrie aan het
- 35 materiaal worden gesteld, te voldoen. Een groot aantal eigenschappen van de bekleding, zoals microhardheid, bestandheid tegen vocht, het vormen van een barrière tegen ionen, hechting, ductiliteit, treksterkte en een passende thermische uitzettingscoëfficiënt moet worden bereikt door toepassing van een aantal dunne beschermende laagjes op de elektronische inrichting.
- 40 Onlangs zijn uit één laag en uit meerdere lagen bestaande keramische bekledingen met een laag gewicht ontwikkeld voor het bekleden van elektronische inrichtingen. Haluska c.s. beschrijven bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4.753.855 en 4.756.977 het vormen van keramische bekledingen door een oplosmiddelmengsel van een waterstofsilsesquioxaanhars, alleen of in combinatie met een metaaloxidevoorloper, te bereiden dat dan in een laag op het oppervlak van een elektronische inrichting wordt aangebracht.
- 45 De bekledingslaag wordt bij temperaturen tussen ongeveer 200 en 1000°C omgezet in een keramisch materiaal (gekeramificeerd) om een siliciumdioxide bevattende keramische bekleding te vormen. Beschreven wordt dat verdere bekledingslagen van keramische materialen aanvullende beschermende eigenschappen en bekledingseigenschappen geven. Deze aanvullende lagen kunnen bestaan uit verdere keramische of keramisch-achtige bekledingen die silicium, silicium en koolstof, of silicium, koolstof en stikstof bevatten.
- 50 De werkwijze volgens de aanhef van conclusie 1 is bekend uit de Europese octrooiaanvraag EP-A-0.270.231, welke een werkwijze beschrijft voor het vormen van een meerlagige keramische bekleding op een substraat, waarbij als eerste stap een mengsel van een waterstofsilsesquioxaanhars, een voorloper van een metaaloxide en een katalysator in een oplosmiddel wordt aangebracht op een elektronische inrichting, het oplosmiddel wordt verdampt, zodat een katalysatorbevattende prekeramische bekleding op de
- 55 elektronische inrichting wordt afgezet, en die prekeramische bekleding wordt gekeramificeerd door verhitting bij 150–1000°C om een afvlakkende keramische bekleding te vormen. Als volgende stappen kunnen eventueel een passiverende keramische bekleding en/of een keramische bekleding die silicium, silicium en

koolstof, silicium en stikstof, of silicium, koolstof en stikstof bevat, worden gevormd.

Het is derhalve een doel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze waarmee een enkelvoudige of meerlaagse keramische of keramisch-achtige bekleding kan worden gevormd op warmtegevoelige substraten, zoals elektronische inrichtingen en schakelingen.

- 5 De uitvinding voorziet daartoe in een werkwijze zoals in de aanhef omschreven, met het kenmerk, dat verhit wordt bij een temperatuur tussen ongeveer 40 en ongeveer 400°C bij aanwezigheid van ozon.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding verloopt de keramificatiestap van de hars sneller en bij lagere temperaturen (bijvoorbeeld een temperatuur van slechts ongeveer 40°C) dan bij de bekende werkwijzen. De onderhavige uitvinding is bijzonder bruikbaar voor het aanbrengen van beschermende lagen op elektronische inrichtingen en schakelingen. Verdere lagen van keramische of keramisch-achtige materialen kunnen daarna over de eerste laag heen worden aangebracht om een verdere bescherming van het substraat te bieden.

- 15 US-A-3.834.939 beschrijft het vormen van een gedoteerde laag siliciumdioxide op een halfgeleider-substraat, door het aanbrengen van een laag van een suspensie van een lineair organopolysiloxaan en een verbinding gekozen uit boor-, fosfor-, arseen- en antimoonalkoxiden, op dat substraat en het verhitten van die laag in een oxidatieve atmosfeer. De oxidatieve atmosfeer kan ozon bevatten. Het gebruik van waterstofsilsesquioxaanharsen wordt in US-A-3.834.939 niet genoemd.

- 20 De bij de keramificatiestap aanwezige ozon kan op algemene bekende wijze worden ontwikkeld in een elektrische ontlading of door toepassen van een bron van ultraviolet licht bij aanwezigheid van zuurstof. Het ultraviolette licht moet bij voorkeur een golflengte hebben van korter dan 200 nanometer en bij voorkeur een golflengte in het traject van 185 tot 200 nanometer.

- 25 De keramificeringstrap moet worden uitgevoerd bij aanwezigheid van een atmosfeer die zuurstof als bron van ozon bevat. Lucht onder normale atmosferische druk is (daarvoor) geschikt. Een met zuurstof verwerkte atmosfeer of een atmosfeer van zuivere zuurstof kan ook worden gebruikt, hoewel het niet noodzakelijk is om dat te doen. Er werd verder gevonden dat de aanwezigheid van waterdamp in de atmosfeer eveneens het keramificeren versnelt. In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het keramificeren van de bekleding uitgevoerd bij aanwezigheid van zowel ozon als van waterdamp.

- 30 De bekledingslaag van gekeramificeerd siliciumdioxide die uit de oplossing welke waterstofsilsesquioxaanhars bevat wordt afgezet, kan werken als een afvlakkende laag op het oppervlak van een elektronische inrichting. Verdere bekledingslagen van keramische materialen kunnen over de eerste laag worden afgezet en fungeren als passiverende en/of een barrière vormende beschermende lagen. Dergelijke verdere lagen kunnen worden afgezet door middel van een aantal verschillende technieken waaronder, maar daartoe is deze wijze van afzetten niet beperkt, chemisch afzetten uit de dampfase, door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase, door metaal ondersteund chemisch afzetten uit de dampfase, thermische afzettechnieken of laserafzettechnieken. Een andere methode die kan worden gebruikt bestaat uit het
- 35 aanbrengen van een oplossing van het keramische voorlopermateriaal op het oppervlak van het substraat, gevolgd door pyrolyse om het materiaal om te zetten in een keramisch materiaal. Voor warmtegevoelige substraten, moet de pyrolysetemperatuur zo laag mogelijk worden gehouden, bij voorkeur lager dan 400°C.

- 40 De tweede laag van een uit twee lagen bestaand bekledingssysteem kan bijvoorbeeld een passiverende bekleding omvatten gekozen uit de groep bestaande uit een silicium en stikstof bevattende bekleding, een silicium en koolstof bevattende bekleding en een silicium, koolstof en stikstof bevattende bekleding. De silicium en stikstof bevattende bekleding kan op de eerste afvlakkende bekleding worden aangebracht door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van ammoniak; door plasma versterkt chemisch afzetten uit de
- 45 dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van ammoniak, of door keramificeren van een silicium en stikstof bevattende keramisch voorloperpolymeer.

- 50 De silicium, koolstof en stikstof bevattende bekledingslaag kan worden aangebracht op de afvlakkende bekleding door chemisch afzetten uit de dampfase van hexamethyldisilazaan; door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van hexamethyldisilazaan; door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6 koolstofatomen of van een alkylsilaan en verder bij aanwezigheid van ammoniak; of door middel van door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6
- 55 koolstofatomen of een alkylsilaan en verder bij aanwezigheid van ammoniak. De silicium en koolstof bevattende bekleding kan worden afgezet door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeenpolysilaan, of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6

koolstofatomen om de passiverende bekleding te vormen.

Een verdere barrièrelaag om aan het bekledingssysteem hermetische eigenschappen te verlenen kan over de passiverende bekledingslaag heen worden aangebracht. Deze barrièrelaag omvat bij voorkeur een siliciumhoudende bekleding, gekozen uit de groep bestaande uit een siliciumbekleding, en silicium en koolstof bevattende bekleding, een silicium en stikstof bevattende bekleding en een silicium, koolstof en stikstof bevattende bekleding. De siliciumbekleding kan op de passiverende bekleding worden aangebracht door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan; door het plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan; of met door metaal ondersteund chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan. De silicium en koolstof bevattende bekleding kan worden aangebracht door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, alkylsilaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6 koolstofatomen of een alkylsilaan; of door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, alkylsilaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6 koolstofatomen of een alkylsilaan.

De silicium en stikstof bevattende bekleding kan worden afgezet door chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van ammoniak; door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van ammoniak; of door keramificeren van een silicium en stikstof bevattend prekeramisch polymeer. De silicium, koolstof en stikstof bevattende bekledingslaag kan worden afgezet door chemisch afzetten uit de dampfase van hexamethyldisilazaan; door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van hexamethyldisilazaan; chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, alkylsilaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6 koolstofatomen of een alkylsilaan en verder bij aanwezigheid van ammoniak; of door middel van door plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase van een silaan, alkylsilaan, halogeensilaan, halogeendisilaan, halogeenpolysilaan of mengsels daarvan bij aanwezigheid van een alkaan met 1 tot 6 koolstofatomen of van een alkylsilaan en verder bij aanwezigheid van ammoniak.

De bekledingen zijn niet alleen bruikbaar als beschermende bekledingen om elektronische inrichtingen tegen de omgeving te beschermen, maar ook als beschermende lagen op andere warmtegevoelige niet-metallische substraten, zoals kunststofmaterialen, waaronder bijvoorbeeld polyimiden, epoxiden, polytetrafluoretheen en copolymeren daarvan, polycarbonaten, acrylharsen en polyesters. De bekledingen kunnen ook fungeren als diëlektrische lagen, gedoteerde diëlektrische lagen om transistorachtige inrichtingen te vormen, pigment als vulstof bevattende bindmiddelsystemen voor het vervaardigen van condensators en condensatorachtige inrichtingen, uit meerdere lagen bestaande inrichtingen, 3-D-inrichtingen, silicium op een isolator (SOI) inrichtingen en superroosterinrichtingen.

De bij de onderhavige werkwijze gebruikte term "keramisch-achtig" heeft betrekking op die geprolyseerde materialen die niet volledig vrij zijn van resten van koolstof en/of waterstof maar die overigens keramisch van aard zijn. Met de termen "elektronische inrichting" en "elektronische schakeling" worden voorts in elk geval bedoeld dergelijke inrichtingen en schakelingen op siliciumbasis, op galliumarsenidebasis, stelsels van in één brandvlak liggende inrichtingen, optisch-elektronische inrichtingen, bij belichten een spanning gevende (fotovoltaïsche) cellen, optische inrichtingen, diëlektrische lagen, gedoteerde diëlektrische lagen voor het vervaardigen van transistorachtige inrichtingen, pigment als vulstof bevattende bindmiddelsystemen voor het vervaardigen van condensators en condensator-achtige inrichtingen, uit meerdere lagen opgebouwde inrichtingen, 3-D-inrichtingen, silicium op een isolator omvattende inrichtingen en superroosterinrichtingen.

Bij de onderhavige werkwijze wordt de eerste afvlakkende laag gevormd uit een waterstofsilsesquioxaan-hars ($\text{HSiO}_{3/2}$)_n waarin n een geheel getal is tussen 10 en 1000 en waarbij de hars een getalgemiddeld molecuulgewicht heeft van 800 tot 2900 en een gewichtgemiddeld molecuulgewicht heeft tussen 8000 en 28000. De hars wordt verdund met een oplosmiddel zoals n-heptaan of toluen zodat de concentratie aan waterstofsilsesquioxaan in oplossing ongeveer 0,1 tot ongeveer 25 gew.% is. De waterstofsilsesquioxaan-hars kan worden bereid volgens de leer van Frye c.s., Amerikaans octrooischrift 3.615.272 en van Frye c.s., J. Am. Chem. Soc., 92, blz. 5586 (1970). Bij de bereiding van de waterstofsilsesquioxaanharsen door de reacties beschreven in de publicaties van Frye c.s., wordt er in het algemeen de voorkeur aan gegeven om toluen als oplosmiddel te gebruiken om te werken op een wijze waarmee stijgen van de temperatuur tot boven de omgevingsomstandigheden wordt vermeden of tot een minimum wordt beperkt en om te neutraliseren met een mild (neutralisatie)middel zoals calciumcarbonaat in plaats van uit te wassen tot

neutraal. De prekeramische oplossing in een oplosmiddel wordt in een laag aangebracht op een substraat en daarna laat men het oplosmiddel onder omgevingsomstandigheden verdampen. De prekeramische bekleding kan worden aangebracht door bijvoorbeeld roterend bekleden, dompelbekleden, spuitbekleden of vloeibekleden.

- 5 Met deze middelen wordt een afvlakkende prekeramische polymeerbekledingslaag afgezet die daarna wordt gekeramificeerd door de bekleding bloot te stellen aan ozon bij een temperatuur tussen ongeveer 40 en ongeveer 400°C. De ozon kan geschikt worden ontwikkeld door zuurstof bloot te stellen aan een bron van ultraviolet licht. De bron van ultraviolet licht kan elke beschikbare bron zijn die in staat is ultraviolet licht uit te zenden in het golflengtetraject van ongeveer 185 tot ongeveer 200 nanometer, zoals bijvoorbeeld een
10 kwarts-kwikdamlamp. Op deze wijze wordt op het substraat een dunne keramische of keramisch-achtige afvlakkende bekleding gevormd.

- Tijdens het keramificeren van de bekleding wordt een zuurstof-bevattende atmosfeer gebruikt om een bron van ozon te leveren. Er kan een normale omgevingsatmosfeer (lucht) worden gebruikt. Met zuurstof verrijkte atmosferen of een atmosfeer van zuivere zuurstof helpt om de snelheid van keramificeren te
15 vergroten. Gemeend wordt dat de inwerking van het ultraviolette licht op de zuurstof in de atmosfeer het zuurstofgas afbreekt tot atomaire zuurstof en ozon, en dat de atomaire zuurstof en ozon daarna de oxidatie van het waterstofsilsesquioxaan gedurende het verhitten versnellen om een siliciumdioxide bevattende bekleding te vormen bij de lage temperaturen die in de onderhavige praktijk worden toegepast. Verder werd gevonden dat de aanwezigheid van waterdamp in combinatie met ozon ook de snelheid van keramificeren
20 verhoogt.

- Bij de onderhavige werkwijze kan ook gebruik worden gemaakt van de aanwezigheid van bepaalde metaaloxidevoorlopers in de eerste afvlakkende laag. Zo kan de waterstofsilsesquioxaanhars in oplossing worden verdund met zirkoon-, titaan- en/of aluminiumoxidevoorlopersamenstellingen die bij lage temperatu-
25 keramische of keramisch-achtige afvlakkende bekledingen. De term "metaaloxidevoorlopers" is een term die mede omvat metaalverbindingen met alkoxy-, acyloxy of andere zuurstofhoudende organische groepen die via de zuurstof aan het metaal zijn gebonden en die kunnen worden gehydrolyseerd en vervolgens onder de genoemde keramificerende omstandigheden kunnen worden gepyloliseerd om een metaaloxide te vormen.

- In de praktijk wordt de waterstofsilsesquioxaanhars verdund in een oplosmiddel zoals hiervoor beschre-
30 ven en gemengd met een zirkoon-, titaan- en/of aluminiumoxidevoorloper, zoals tetra n-propoxyzirkoon ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) of tetraisobutoxytitaan ($Ti[OCH_2CH(CH_3)_2]_4$). Bij voorkeur is de hoeveelheid metaaloxidevoorloper die aan de oplossing wordt toegevoegd zodanig dat deze ongeveer 0,1 tot 30 gew.% metaaloxide levert in de gekeramificeerde bekledingslaag. De oplossing in het oplosmiddel wordt daarna op de hiervoor beschreven wijze in een laag aangebracht op een substraat en het oplosmiddel wordt verdampt.
35 De bekleding wordt daarna gekeramificeerd bij aanwezigheid van ozon, bij een temperatuur tussen ongeveer 40 en ongeveer 400°C.

- Op deze wijze kunnen keramische of keramisch-achtige bekledingen van SiO_2/ZrO_2 , SiO_2/TiO_2 , $SiO_2/TiO_2/ZrO_2$, SiO_2/Al_2O_3 en dergelijke worden gemaakt. Door het mengsel van waterstofsilsesquioxaan te variëren met behulp van verschillende metaaloxidevoorlopers, kunnen keramische of keramisch-achtige
40 bekledingen met variërende thermische uitzettingscoëfficiënten worden gemaakt, zoals wordt geleerd in het genoemde Amerikaanse octrooischrift 4.753.855 van Haluska c.s. Dit maakt het mogelijk om de thermische uitzettingseigenschappen van het substraatmateriaal en die van de bekleding met elkaar in overeenstemming te brengen om de vorming van scheurtjes of gaatjes tijdens verwarmingscycli tot een minimum te beperken.

- Het zal duidelijk zijn dat afvlakkende keramische bekledingen kunnen worden gevormd door aanbrengen van meerdere lagen oplossing van waterstofsilsesquioxaanhars, hetzij voorafgaand aan het keramificerings-
45 proces of onder toepassing van keramificeren voorafgaand aan het aanbrengen van een volgende laag van waterstofsilsesquioxaanhars. Uiteraard kunnen, wanneer meerdere lagen worden aangebracht, de keramische lagen allemaal gelijk zijn of kunnen ze worden gevarieerd door opnemen van andere metaaloxidevoorlopers in de bekledingsoplossing. Een dergelijke werkwijze waarbij meerdere lagen worden opge-
50 bracht kan worden toegepast om keramische bekledingen te vervaardigen met een dikte tot ongeveer 2 micron.

- De afvlakkende bekleding die zo wordt gevormd kan daarna verder worden bekleed met één of meer verdere keramische of keramisch-achtige bekledingen die kunnen fungeren als passiverende lagen, als
55 barrièrelagen tegen diffusie, als slijtvastheidgevendende lagen of dergelijke. Dergelijke verdere bekledingslagen leveren ook weerstand tegen ionische verontreinigingen zoals chloriden. Ze kunnen silicium, silicium en koolstof, silicium en stikstof of silicium, koolstof en stikstof bevatten en kunnen worden aangebracht onder

toepassing van chemisch afzetten uit de dampfase, door middel van plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase of door middel van andere geschikte technieken.

Voor toepassing van een silicium en stikstof bevattende bekleding zijn prekeramische silicium en stikstof bevattende polymeren die geschikt zijn voor toepassing bij de onderhavige werkwijze algemeen bekend in de literatuur en deze omvatten silazanen, disilazanen, polysilazanen en cyclische silazanen. Andere geschikte materialen die gebruikt kunnen worden zijn de materialen beschreven in de bovengenoemde octrooischriften van Haluska c.s. Dergelijke prekeramische polymeren moeten omgezet kunnen worden in een keramisch of keramisch-achtig materiaal of een ander substraat bij temperaturen die aanvaardbaar zijn voor de bepaalde elektronische inrichting die wordt bekleed. In het algemeen worden dergelijke prekeramische polymeren het meest doeltreffend omgezet in keramisch materiaal bij temperaturen van ongeveer 400°C en hoger.

Een bekleding van het prekeramische silicium en stikstof bevattende polymeer kan worden aangebracht door het polymeer eerst te verdunnen tot een oplossing met een laag vastestofgehalte (dat wil zeggen 0,1 tot 10,0 gew.%) in een organisch oplosmiddel zoals n-heptaan of toluen. De polymeer bevattende oplossing wordt daarna op het oppervlak van de siliciumdioxide bevattende afvlakkende laag aangebracht met één of andere geschikte bekledingstechniek, zoals roterend bekleden, dompelbekleden, spuitbekleden of vloeibekleden en men laat het oplosmiddel (daarna) verdampen. De zo afgezette prekeramische bekleding wordt daarna gekeramificeerd door de bekleding te verhitten. Dunne keramische of keramisch-achtige bekledingen met een dikte tussen ongeveer 1 en 1500 nanometer kunnen met deze methode worden vervaardigd.

Als andere mogelijkheid kunnen technieken zoals chemisch afzetten uit de dampfase, met behulp van een plasma versterkt chemisch afzetten uit de dampfase en door metaal bevorderd chemisch afzetten uit de dampfase worden gebruikt voor het afzetten van de tweede en volgende bekledingslagen op het substraatmateriaal. Zo kunnen bekledingen die silicium, silicium en koolstof, silicium en stikstof en silicium, koolstof en stikstof bevatten met deze technieken worden afgezet. Een bij voorkeur toegepaste methode voor het afzetten van een silicium bevattende toplaag bij een betrekkelijk lage temperatuur is door middel van de werkwijze voor het door metaal bevorderd chemisch afzetten uit de dampfase beschreven in het US octrooischrift 4.696.834 getiteld "Siliconcontaining Coatings and a Method for Their Preparation". De hoge temperaturen bij conventionele technieken voor het chemisch afzetten uit de dampfase kunnen een beperking betekenen voor het type substraat dat kan worden bekleed. Elektronische inrichtingen die geen temperaturen van meer dan 400°C kunnen doorstaan zonder te worden beschadigd moeten bijvoorbeeld worden bekleed onder toepassing van andere dan conventionele chemische afzettechnieken uit de dampfase, zoals de hiervoor beschreven door metaal ondersteunde chemische afzettechniek uit de dampfase.

De onderhavige praktijk maakt het mogelijk keramische en keramisch-achtige bekledingen aan te brengen op substraten die warmtegevoelig zijn. Sommige van de nieuwste elektronische inrichtingen die galliumarsenidecomponenten bevatten zijn bijvoorbeeld uitermate gevoelig voor warmte, zodat zij een maximumtemperatuur van ongeveer 350°C slechts ongeveer 30 minuten kunnen doorstaan. De lagere temperaturen en de snellere keramificeringssnelheden zijn derhalve uitermate nuttig voor het aanbrengen van beschermende bekledingen op dergelijke inrichtingen.

Om de werkwijze gemakkelijker te begrijpen, wordt verwezen naar de volgende voorbeelden die bedoeld zijn om de werkwijze te illustreren.

Voorbeeld 1

Een prekeramisch polymeer dat waterstofsilsesquioxaanhars, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$, bevatte, gemaakt volgens de hiervoor genoemde methode van Frye c.s., werd verdund in n-heptaanoplosmiddel tot een vastestofgehalte van 0,75 gew.%. Verder werden 18 dpm platina (gebaseerd op het gewicht aan hars in de oplossing) in de vorm van bis(diëthylthio)platinadichloride $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}]_2\text{PtCl}_2$ eveneens aan de oplossing toegevoegd. De oplossing werd daarna door vloeibekleden aangebracht op een substraat van kaliumbromidekristal van 38,5 mm x 19,5 mm x 4 mm en vervolgens liet men het oplosmiddel bij kamertemperatuur verdampen.

De afgezette prekeramische bekledingen werd vervolgens gekeramificeerd in een reactiekamer onder normale omgevingsatmosfeeromstandigheden gedurende een periode van ongeveer 9,5 uur bij een temperatuur in het traject van 20 tot 40°C. Gedurende het keramificeren werd de bekleding ook bloot gesteld aan ozon onder toepassing van een bron van ultraviolet licht die licht uitzond in het golflengtetraject van 185 tot 366 nanometer, om ozon te vormen. De UV-lichtbron was een kwarts-kwikdamplamp, model T0606B vervaardigd door UVOCS Inc. te Montgomeryville, Pennsylvanië.

Infrarood spectraalanalyses werden uitgevoerd met tussenpozen van 90 minuten aan de bekleding op de

in tabel 1 aangegeven tijdstippen tijdens de behandeling. De omzetting van de waterstofsilsesquioxaanhars in siliciumdioxide werd gemeten aan de aanwezigheid en de sterkte van een piek in het spectrum bij ongeveer 2245 cm^{-1} . Het percentage omzetting werd bepaald door de verhouding te berekenen van de sterkte van de pieken in het spectrum bij 2245 cm^{-1} . De aanwezigheid van SiH-groepen in het product veroorzaakt het optreden van een piek bij deze golflengte, terwijl het ontbreken van deze piek duidt op oxidatie van alle SiH-groepen tot SiO-groepen. Zoals men kan zien vond nagenoeg volledig keramificeren van de bekleding plaats in ongeveer 8,0 tot 9,5 uur bij een maximumtemperatuur van 40°C .

TABEL 1

behandelingstijd bij 20°C – 40°C	omzetting van $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ in SiO_2
0,5 h	18,4
2,0	36,7
3,5	50,0
5,0	64,3
6,5	88,0
8,0	96,9
9,5	100,0

Ter vergelijking wordt erop gewezen dat het infraroodspectrum van een bekleding met dezelfde samenstelling die zonder ozon in een normale atmosfeer werd gepyroliseerd bij 400°C , aangaf dat voor nagenoeg volledig keramificeren (dat wil zeggen ontbreken van SiH-groepen in het spectrum) ongeveer 4,25 h verhitten nodig waren.

Voorbeeld 2

Dezelfde prekeramische polymeeroplossing als in voorbeeld 1, maar nu met 9 dpm platina erin, werd door vloeien in een laag aangebracht op een substraat van kaliumbromidekristal waarna men het oplosmiddel liet verdampen. De bekleding werd in een buisvormige reactor van 1 inch gedurende een periode van 8 uur verhit tot een maximum van 55°C terwijl ze werd blootgesteld aan ozon die werd ontwikkeld door een kwarts-kwikdamplamp die ultraviolet licht uitzond met een golflengte van 185 tot 579 nanometer. Analyse van het spectrum van de bekleding gaf aan dat nagenoeg volledig keramificeren van het monster had plaatsgevonden in 8 uur, zoals blijkt uit de in tabel 2 weergegeven resultaten.

TABEL 2

Behandelingstijd bij 55°C (max.)	% omzetting van $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ in SiO_2
1 h	21,2
3	63,6
6	97,0
8	>99,0

Voorbeeld 3

Dezelfde prekeramische polymeeroplossing als in voorbeeld 2 werd door vloeibekleden aangebracht op een substraat van kaliumbromidekristal waarna men het oplosmiddel liet verdampen. Ter vergelijking werd dezelfde prekeramische polymeeroplossing maar zonder platina door vloeibekleden aangebracht op een tweede substraat van kaliumbromide. De bekledingen werden in een reactiekamer bij 200°C blootgesteld aan ozon die werd ontwikkeld door ultraviolet licht uit een kwarts-kwikdamplamp (100 watt, model 7825-30 Ace Glass immersielamp van Conrad Hanovia). De omzettingresultaten zijn vermeld in de volgende tabel 3. Zoals men kan zien leidde de aanwezigheid van platina in de bekleding tot een snellere keramificeringssnelheid.

TABEL 3

Monster	% omzetting van $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ in SiO_2		
	1h	2h	3h
5			
$(\text{HSiO}_{3/2})_n + \text{Pt}$	72,6	98,1	100,0
$(\text{HSiO}_{3/2})_n$	45,2	73,1	91,2

10 *Voorbeeld 4*

Hetzelfde prekeramische polymeer als in voorbeeld 3 werd door vloeibekleden aangebracht op een siliciumplaatje van 1 inch in het vierkant waarna men de oplossing 20 minuten aan de lucht liet drogen. Verder werd hetzelfde prekeramische polymeer, maar onder toevoeging van 12 dpm Pt (in de vorm van $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]_2\text{PtCl}_2$) (gebaseerd op het gewicht van de hars) eveneens door vloeibekleden aangebracht op een siliciumplaatje van 1 inch in het vierkant gevolgd door aan de lucht laten drogen gedurende 20 minuten.

De bekledingen werden daarna gedurende drie perioden van 1 uur verhit op 200°C in lucht, maar zonder aanwezigheid van ozon of een bron van ultraviolet licht om ozon te ontwikkelen. In het begin werd een infraroodspectrum opgenomen en daarna werd telkens met tussenpozen van 1 uur het spectrum opgenomen om de keramificering van de bekledingen te meten.

20 Zoals men kan zien uit de cijfers in tabel 4, was de keramificering bij afwezigheid van ozon, bepaald uit de pieken in het spectrum bij 2245 cm^{-1} (omzetting van SiH-bindingen in SiO-bindingen) verwaarloosbaar en aanzienlijk lager dan werd gevonden voor dezelfde harsbekledingen bij aanwezigheid van ozon.

TABEL 4

Monster	% omzetting van $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ in SiO_2		
	1h	2h	3h
25			
$(\text{HSiO}_{3/2})_n$	<10	<10	<10
30 $(\text{HSiO}_{3/2})_n + \text{Pt}$	<10	<10	<10

Voorbeeld 5

35 Er werd een eerste prekeramische polymeeroplossing van waterstofsilsesquioxaanhars (0,75 gew.% vaste stof) bereid en gemengd met $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (0,75 gew.% vaste stof) in een molverhouding (dat wil zeggen verhouding van het aantal atomen Si tot atomen Al) van 75/25 om een oplossing te vormen in methylethylketon. Er werd een tweede prekeramische polymeeroplossing van waterstofsilsesquioxaan (0,75 gew.% vaste stof) bereid en gemengd met $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ (0,99 gew.% vaste stof) in een molverhouding (dat wil zeggen verhouding van een aantal atomen Si tot atomen Zr) van 75/25 om een oplossing in methylethylketon te vormen met een vastestofgehalte van 1 gew.%. Het tweede monsters bevatte ook 60 dpm platina (als $\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$). Afzonderlijke substraten van kaliumbromidekristal werden door vloeibekleden bekleed met elke oplossing. Na 20 minuten drogen aan de lucht, werden infraroodspectra opgenomen. De monsters werden daarna in een reactiekamer bij 200°C blootgesteld aan ozon zoals beschreven in voorbeeld 3. Periodiek werden infraroodspectra opgenomen en de resultaten zijn vermeld in de volgende tabel 5.

45

TABEL 5

Monster	% omzetting van $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ SiO_2		
	1h	2h	3h
50			
$\text{HSiO}_{3/2})_n / \text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$	46,9	70,3	95,3
$(\text{HSiO}_{3/2})_n / \text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4 + \text{Pt}$	91,5	97,9	100,0

55 *Voorbeeld 6*

De prekeramische polymeeroplossingen in methylethylketon die waterstofsilsesquioxaanhars bevatten gemengd met $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, respectievelijk $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, uit voorbeeld 5 werden door vloeibekleden

aangebracht op siliciumpaatjes van 1 inch in het vierkant waarna men de lagen 20 minuten aan de lucht liet drogen. Voor dit voorbeeld bevatte het $Zr(C_5H_7O_2)_4$ monster (ook) 12 dpm Pt (als $Pt(O_2C_5H_7)_2$). De beklede plaatjes werden driemaal gedurende een periode van 1 uur in lucht verhit op $200^\circ C$, maar bij afwezigheid van ozon of een bron van ultraviolet licht. Met tussenpozen van 1 uur werden infraroodspectra opgenomen.

- 5 Zoals blijkt uit de cijfers in tabel 6, was de keramificering bij afwezigheid van ozon, gemeten aan de pieken in het spectrum bij 2245 cm^{-1} (omzetting van Si-H-bindingen in SiO) verwaarloosbaar en aanzienlijk langzamer dan gold voor dezelfde harsbekledingslagen bij aanwezigheid van ozon (zie voorbeeld 5).

TABEL 6

10 Monster	% omzetting van $(HSiO_{3/2})_n$ in SiO_2		
	1h	2h	3h
$(HSiO_{3/2})_n/Al(O_2C_5H_7)_3$	<10	<10	<10
15 $(HSiO_{3/2})_n/Zr(O_2C_5H_7)_4 + Pt$	15	25	40

Voorbeeld 7

- Er werd een prekeramische polymeeroplossing van waterstofsilsesquioxaanhars bereid en verdund tot een oplossing met een vastestofgehalte van 10 gew.% in n-heptaan. Aan de oplossing werden ook 173 dpm platina (als $Pt(O_2C_5H_7)_2$) toegevoegd. De oplossing werd aangebracht op een siliciumpaatje van 1 inch in het vierkant en op een GaAs gigabit Logic 10G001-4F-inrichting door middel van roterend bekleden van de onderdelen met de oplossing gedurende 10 seconden bij 3000 omw/min. De bekledingen werden in de lucht gedroogd en daarna in lucht verhit op $300^\circ C$ terwijl ze werden blootgesteld aan ozon dat werd ontwikkeld door middel van UV-licht van een kwarts-kwikdamplamp, zoals in de voorgaande voorbeelden. De GaAs-inrichting had na het keramificeren van de bekleding zijn functies behouden. Infraroodspectraal-analyses van de omzetting van de bekledingen zijn vermeld in tabel 7.

TABEL 7

30 Monster	% omzetting van $(HSiO_{3/2})_n$ in SiO_2
	1h
35 $(HSiO_{3/2})_n + Pt$	>90%

Voorbeeld 8

- Dezelfde prekeramische polymeeroplossing als in voorbeeld 5 werd bereid en door roterend bekleden aangebracht op een siliciumpaatje van 1 inch in het vierkant en op een GaAs-inrichting van hetzelfde type, door 70 seconden bekleden met 3000 omw/min. De bekledingen werden aan de lucht gedroogd en daarna op $300^\circ C$ verhit in een zuurstofatmosfeer die was verzadigd met waterdamp (O_2 liet men door H_2O borrelen) terwijl blootstellen aan ozon plaatsvond op de wijze vermeld in voorbeeld 5. De GaAs-inrichting had zijn functie behouden na het keramificeren van de bekleding. Resultaten van infraroodspectraalanalyses van het omzetten van de bekledingen zijn vermeld in de volgende tabel 8. Zoals men kan zien verloopt het keramificeren sneller bij aanwezigheid van een zuurstofatmosfeer en van waterdamp.

TABEL 8

50 Monster	% omzetting van $(HSiO_{3/2})_n$ in SiO_2
	1h
$(HSiO_{3/2})_n + Pt$	100%

- 55 Een siliciumpaatje van 1 inch in het vierkant werd door vloeibekleden bekleed met een prekeramische polymeeroplossing van 0,8 gew.% $(HSiO_{3/2})_n$ en 0,85 gew.% $Ti(OC_4H_9)_4$ met 12 dpm Pt (als $Pt(O_2C_5H_7)_2$) in n-heptaan waarna men 20 minuten aan de lucht liet drogen. Een Motorola 14011B CMOS-inrichting werd

door roterend bekleden bekleed met de prekeramische polymeeroplossing door 15 seconden bekleden bij 2000 omw/min. Een polyimideschakelingplaatje van 1,5 x 2,0 inch (thermische stabiliteit 280°C) werd eveneens door roterend bekleden gedurende 15 seconden met 2000 omw/min. met dezelfde oplossing bekleed. Beide monsters liet men ongeveer 20 minuten aan de lucht drogen.

- 5 Alle beklede onderdelen werden gedurende drie perioden van 1 uur op 200°C verhit in lucht, terwijl ze werden blootgesteld aan ozon die werd ontwikkeld door UV-licht van een kwarts-kwikdamplamp, net als in de voorgaande voorbeelden. Van de monsters werden infraroodspectra opgenomen voorafgaand aan het verhitten en met tussenpozen van 1 uur. De verandering in Si-H-absorptie bij 2245 cm⁻¹ gaf aan dat er in alle gevallen een aanzienlijke omzetting in Si-O had plaatsgevonden na 3 uur (omzetting ten minste 70%).
- 10 Ter vergelijking werd dezelfde prekeramische polymeeroplossing door vloeibekleden aangebracht op een siliciumplaatje van 1 inch in het vierkant, 20 minuten aan de lucht gedroogd en daarna gedurende drie perioden van 1 uur in lucht verhit op 200°C. Ook nu werden infraroodspectra opgenomen eerst voorafgaand aan het verhitten en daarna met tussenpozen van 1 uur verhitten. De spectrale gegevens wijzen uit dat de omzetting van Si-H-bindingen in Si-O-bindingen langzamer was in vergelijking met de monsters die waren
- 15 blootgesteld aan ozon.

Conclusies

- 20 1. Werkwijze voor het vormen van een keramische of keramisch-achtige bekleding op een substraat, omvattende de volgende stappen:
- (a) bekleden van het substraat met een oplossing die een waterstofsilsesquioxaanhars bevat verdund in een oplosmiddel;
 - (b) verdampen van het oplosmiddel om zo een prekeramische bekleding op het substraat af te zetten,
 - 25 en
 - (c) keramificeren van de prekeramische bekleding tot een siliciumdioxidebevattende keramische bekleding door de prekeramische bekleding te verhitten, met het kenmerk, dat verhit wordt bij een temperatuur tussen ongeveer 40 en ongeveer 400°C bij aanwezigheid van ozon.
- 30 2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij de keramificeringstrap wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van waterdamp.