

PATENTE DE INVENCION

SC.4112/4247.

417425

F.C. 17-I-76



Int. Cl.: C08G, C25D
// H01L

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE REVESTIMIENTOS
DE POLIMEROS FOTORRESISTENTES A CAPAS DE OXIDOS MINERALES.

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22,
Avenue Montaigne, París 8e, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de mejora de la adherencia de revestimientos de polímeros fotorresistentes a superficies de óxidos minerales mediante el empleo como agentes de anclado de amino-
5. silanos o de polisilazanos (a excepción de los hexaalcohol



disilazanos), o de ciclosiloxazanos.

5. Es perfectamente conocido utilizar hexaalcohildi-
silazanos y disililamidas para aumentar la adherencia de los
compuestos fotorresistentes a superficies de óxidos de modo
a obtener, después del decapado selectivo de las zonas no pro-
tegidas por estos compuestos fotorresistentes, configuracio-
nes miniaturizadas utilizables en particular para los semi-
conductores (solicitudes francesas 2.012.133 y 2.028.331).

10. Sin embargo, cuando las capas de óxidos, deposita-
das por ejemplo sobre planchas de silicio, están viejas de
varias semanas o son obtenidas por vía húmeda o a baja tempe-
ratura, o incluso están dopadas por fósforo o boro, es difi-
cil de realizar una buena adherencia; de ello resulta, durante
el decapado, un desprendimiento más o menos importante por
15. ondulaciones de los revestimientos fotorresistentes y un ata-
que lateral subsecuente de las partes reservadas de óxidos.
Este minado lleva a una pérdida de definición y a unas varia-
ciones indeseables en las propiedades eléctricas de los dis-
positivos electrónicos reduciendo de modo importante el grado
20. de integración realizable sobre una superficie dada.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto
evitar estos inconvenientes; se refiere más precisamente a un
procedimiento para mejorar la adherencia de revestimientos de
polímeros fotorresistentes a capas de óxidos minerales, ca-
25. racterizado porque se trata estas capas, previamente al depó-
sito de los revestimientos de polímeros, por compuestos organo
silícicos de enlaces silicio-nitrógeno elegidos entre:

- los aminosilanos de fórmulas R_3SiNHR' y $R_2Si(NHR')_2$
- los polisilazanos, a excepción de los hexaalcohol-
30. disilazanos, que tienen de 0,8 a 3 grupos orgánicos por átomo



de silicio, formados de motivos elegidos en el grupo constituido por los de fórmulas $R_3Si(NH)_{0,5}$, R_2SiNH , $RSi(NH)_{1,5}$, $Si(NH)_2$ fórmulas en las que los símbolos R, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, radicales alcohilos

5.

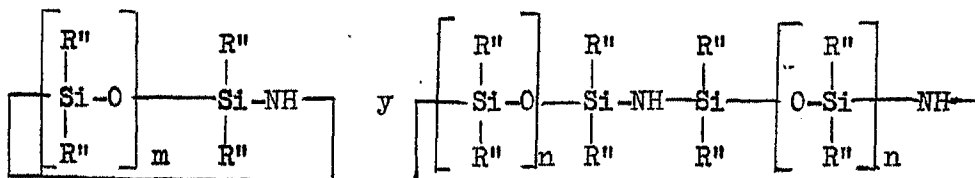
que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, radicales alcenilos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, radicales cicloalcoholos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono nuclear, radicales arilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono, el radical bencilo, radicales alcoxilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, y radicales ariloxilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono; los símbolos R' representan un átomo de hidrógeno, y radicales alcohilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,

10.

- los ciclosiloxazanos que responden a las fórmulas

generales:

15.



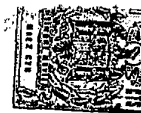
en las que los símbolos R'', idénticos o diferentes, representan radicales metilos, fenilos, siendo el 40 % al menos de estos radicales unos radicales metilos; el símbolo m representa un número entero que va de 2 a 5 y los símbolos n idénticos representan 1 ó 2.

20.

Como ejemplos concretos de radicales representados por los símbolos R se pueden citar entre los radicales alcohilos los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, entre los radicales alcenilos los radicales vinilo, alilo, butenilo; entre los radicales cicloalcoholos, los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, entre los radicales arilos, los radicales fenilo, tolilo, xililo; entre

25.

417423



- los radicales alcoxilos, los radicales metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo; y entre los radicales ariloxilos los radicales feniloxilo, toliloxilo, xililoxilo. Como ejemplos concretos de radicales representados por los símbolos R' se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo.
- 5.

- Los aminosilanos de fórmula R_3SiNHR' y $R_2Si(NHR')_2$ pueden ser preparados por acción de amoniaco o de una amina primaria sobre los organoclorosilanos correspondientes, preferentemente en medio disolvente orgánico como el tolueno, el xileno, el tetracloruro de carbono y el éter dietílico.
- 10.

- Sin embargo, durante la reacción con el amoniaco es prudente elegir como organoclorosilanos de partida aquellos cuyos radicales R contienen al menos 3 átomos de carbono
15. Fr. Métras - J. Valade Bull. Soc. Chim. Fr 5 página 1423/7 (1965) et 7 páginas 2155/61 (1966)7, o un átomo de oxígeno y al menos dos átomos de carbono U. Wannagat et al, Monatsh. Chem. 96 585-592 (1965)7. Por el contrario, durante la reacción con una amina primaria, pueden ser utilizados organoclorosilanos clásicos Gmelins Handbuch der anorganischem Chemie, parte C, páginas 310/13 (1958)7.
- 20.

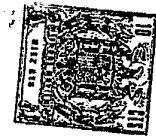
- Como aminosilanos utilizables según el procedimiento de la invención pueden ser mencionados a título indicativo, aquellos que responden a las fórmulas siguientes: $(C_2H_5O)_3SiNH_2$, $(C_2H_5O)_2CH_3SiNH_2$, $(iso C_3H_7O)_2C_6H_5SiNH_2$, $(C_2H_5)_3SiNH_2$, $(iso C_3H_7)_2HSiNH_2$, $(iso C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$ y $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$.
- 25.

En cuanto a los polisilazanos son bien conocidos y fáciles de preparar. Engloban más específicamente:

- los polímeros lineales, que responden a las fórmulas $H_2N(R_2SiNH)_pSiR_2NH_2$ (Q) y $R_3SiNH(R_2SiNH)_pSiR_3$ (Q')
- 30.



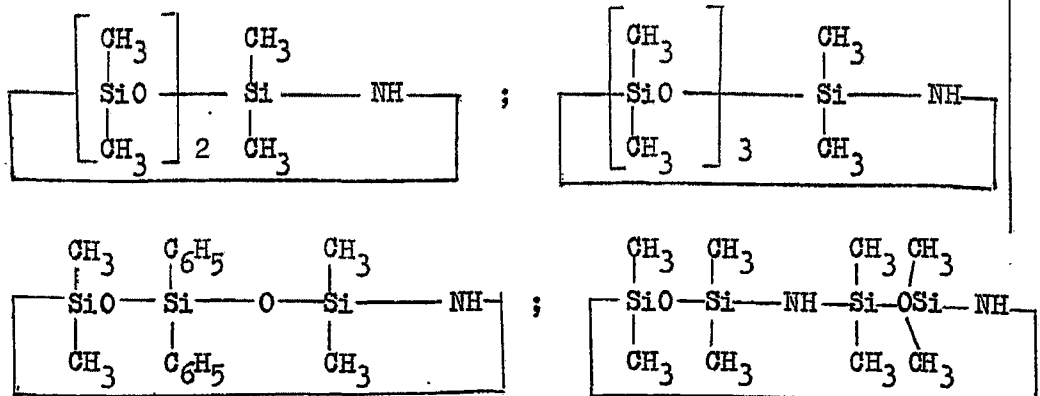
- que p representa un número cualquiera que va de 1 a 15 y p' representa cero o un número cualquiera que va de 1 a 15, cuando p' representa cero, al menos uno de los símbolos R representa un radical alcoxilo o ariloxilo. Los de fórmula (Q) pueden ser preparados por puesta en contacto de diorganodichlorosilanos con amoníaco, preferentemente en presencia de una amina terciaria y los de fórmula (Q') por reacción de amoníaco sobre un triorganoclorosilano o una mezcla de diorganodichlorosilanos y de triorganoclorosilanos [patente francesa 1.086.932;
5. Rapport N. 64. 29 549 U.S. Department of Commerce, R.E. Burks, Th. W. Ray - Southern Research Institute (1964) página 20; W.E. Weibrecht et E.G. Rochow - J. Organometal. Chem. 5 páginas 520-525 (1966) 7.
10. Otros procesos pueden ser igualmente utilizados, por ejemplo el corte de ciclopolisilazanos por alcoholes o fenol (o sus derivados), en este caso los polímeros llevan en extremo de cadena al menos un grupo alcoxilo o ariloxilo y son susceptibles de responder a la fórmula $H_2N(R_2SiNH)_pSiR_3$ [U. Wannagat et al. Monatsh Chem. 95 páginas 801-811 (1964), K.A. Andrianov et al, Izv. Akad SSR 3 446.449 (1965) 7.
15. - los polímeros cíclicos que responden a la fórmula $(R_2SiNH)_n$ en la que n representa 3 6 4; se obtienen por simple reacción del amoníaco sobre diorganodichlorosilanos [patente inglesa 881.178; D.W. Fink 9 Angew.Chem. 78 803-19 (1966); D. Ya Zhinkine, N.V. Markova, M.V. Sobolevski - Zh Obchth Khim. SSR 32 páginas 2652-54 (1962) 7.
20. - los polímeros resinosos formados de motivos elegidos entre los de fórmula $R_3Si(NH)_{0,5}$, R_2SiNH , $RSi(NH)_{1,5}$, $Si(NH)_2$ y que tienen de 0,8 a 1,99 grupos orgánicos por átomo de silicio.
25. Son ventajosamente preparados por puesta en contacto de los
- 30.



- organoclorosilanos correspondientes, o de las mezclas de estos silanos, con el amoniaco preferentemente en medio disolvente orgánico para evitar una gelificación prematura (patentes francesas 1.379.243, 1.392.853 y 1.393.728). Son a menudo productos bastante más definidos que encierran en cantidad preponderante enlaces Si-NH-Si y en cantidad menor enlaces SiNH₂ y que comprenden a veces, fuera de los polímeros reticulados, polímeros lineales y cíclicos; estos últimos no pueden formarse más que si, entre los organoclorosilanos de partida, se encuentran diorganodichlorosilanos.

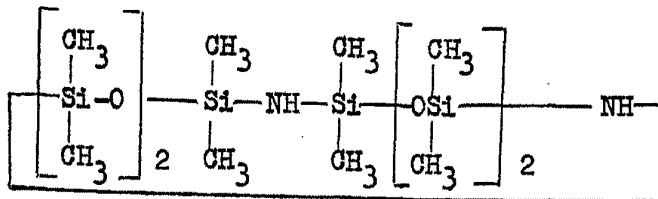
- Es facil obtener polímeros resinosos que llevan grupos orgánicos cualesquiera tales como alcoxilos o ariloxilos operando según el procedimiento que acaba de ser descrito; sin embargo, la obtención de enlaces Si-alcoxilos o Si-ariloxilos puede igualmente tener lugar por simple puesta en contacto de polímeros resinosos que no contienen dichos grupos con un alcohol o un fenol o un derivado de este último, debido a la facilidad con la que el enlace -SiNH se divide en presencia de un compuesto orgánico de grupo OH.

- Como ejemplos concretos de ciclosiloxazanos particularmente eficaces pueden ser citados los que responden a las fórmulas siguientes:

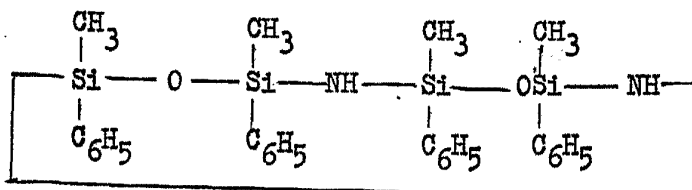


417423

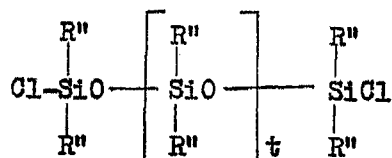
- 7 -



y



5. Generalmente para preparar estos ciclosiloxazanos se trata, preferentemente en medio diluyente, los α - ω diclorodiorganopolisiloxanos correspondientes de fórmula:



(en la que el símbolo t representa cero o un número entero que va de 1 a 4) con amoniaco.

10. Los α - ω dicloro-disiloxanos ($t = 0$) conducen unicamente a los ciclosiloxazanos que encierran dos enlaces Si-NH-Si, los α - ω diclorotrisiloxanos ($t = 1$) conducen a los dos tipos de ciclosiloxazanos y los α - ω dicloropolisiloxanos ($t \geq 2$) conducen a los ciclosiloxazanos que no encierran más que un enlace Si-NH-Si. Detalles sobre la preparación de estos ciclosiloxazanos figuran en particular en las
15. patentes francesas 1.356.767 y 1.357.957 y en los artículos de C.R. Kruger et E.G. Rochow [*Angew. Chem.* **74**, 491 a 492 (1962)] et J.G. Murray et R.K. Griffith [*J. Organ. Chem.* **29**, 1215 a 1217 (1964)].

20. Para tratar las capas de óxidos mineras, estos aminosilanos, polisilazanos o ciclosiloxazanos pueden ser

5. utilizados en estado puro o en dilución en un disolvente apropiado como el trifluorotricloreto, el tricloretileno; un alcohol tal como el etanol puede incluso ser empleado a condición de que no contenga agua y que la mezcla tenga lugar a la temperatura ambiente. El uso de los disolventes es recomendado cuando los aminosilanos, polisilazanos o ciclosiloxanos tienen puntos de fusión superiores a 25°C.

10. Según una variante pueden ser introducidos en fórmulas para aerosoles que encierran entre otros constituyentes, fluidos propulsores como el protóxido de nitrógeno, y los clorofluorometanos. Diversas técnicas son válidas para la enlución de las capas de óxidos minerales, por ejemplo al remojo o por pulverización pero se utiliza generalmente la centrifugación de los aminosilanos, polisilazanos o ciclosiloxanos (previamente depositados en forma de gotas) que permite obtener una capa uniforme de algunas decenas de angströms de espesor. Es posible no tratar directamente las capas de óxido añadiendo los aminosilanos, polisilazanos o ciclosiloxanos a las soluciones de resinas fotorresistentes, sin embargo es preferible evitar este procedimiento dado que no quedan excluidas las interacciones entre los aminosilanos, polisiloxanos o ciclosiloxanos por una parte y las resinas por otra.

15.

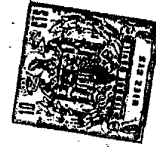
20.

25. Sobre esta subcapa de adherencia, se deposita a continuación de una manera homogénea las soluciones de resinas fotorresistentes operando preferentemente según los procedimientos habituales, es decir, por centrifugación. Estas resinas pueden encerrar fotosensibilizadores que se descomponen bajo la acción de los fotones para dar radicales libres. Pueden ser del tipo negativo, en este caso reticulan por exposi-

30.

417423

- 9 -



- ción a la luz y resultan insolubles en los líquidos revelados o bien del tipo positivo y se caracterizan entonces por la despolimerización de las zonas expuestas a la luz. Precisiones sobre la naturaleza de estas resinas fotorresistentes,
5. resinas ahora comercializadas a una gran escala, figuran en particular en la solicitud francesa 2.028.331 y en dos artículos de K.G. Clark aparecidos en la revista Solid State Technology, fascículo de Junio 1.971, páginas 52 a 56 y fascículo de Septiembre de 1.971, páginas 48 a 53.
10. Después de la obtención de los revestimientos de resinas cuyo espesor varía generalmente de 3000 a 15.000 angströms, se les somete a través de una máscara a una exposición de rayos luminosos con el fin de reticular o de despolimerizar algunas de sus zonas según las configuraciones deseadas utilizables por ejemplo para dispositivos semi-conductores o circuitos integrados.
15. Las regiones no polimerizadas o despolimerizadas de estos revestimientos son eliminadas por un disolvente adecuado o soluciones de desarrollo convenientes; en este estadio de tratamiento no es en modo alguno necesario un recocido para mejorar la adherencia de las resinas, asegurando el procedimiento de la invención fácilmente el anclaje sin esta fase; sin embargo, un calentamiento puede tener lugar en algunos casos muy difíciles unicamente para evaluar la compatibilidad entre las resinas y los agentes de anclaje.
20. Finalmente, la superficie de los materiales es sometida a soluciones de decapado constituidas habitualmente de soluciones acuosas de fluoruro de amonio y de ácido fluorhídrico. El tiempo de contacto es generalmente de algunos minutos.
25. Finalmente, la superficie de los materiales es sometida a soluciones de decapado constituidas habitualmente de soluciones acuosas de fluoruro de amonio y de ácido fluorhídrico. El tiempo de contacto es generalmente de algunos minutos.
30. Finalmente, la superficie de los materiales es sometida a soluciones de decapado constituidas habitualmente de soluciones acuosas de fluoruro de amonio y de ácido fluorhídrico. El tiempo de contacto es generalmente de algunos minutos.



5. A través de las aberturas así realizadas, se pueden efectuar diversas operaciones específicas de la electrónica. Por ejemplo se puede realizar una difusión de impurezas convenientemente elegidas (fósforo, arsénico, antimonio, boro, aluminio, galio, indio) en fase vapor, para formar uniones del tipo P y N; igualmente se pueden realizar contactos metálicos en oro, plata y otros metales conductores. Las capas de óxidos minerales utilizables según el procedimiento de la invención pueden estar constituidas de óxidos de silicio, de aluminio, 10. de cobre, de berilio, de titanio, de cinc, de níquel y de cobalto.

15. La mejora de la adherencia de las resinas fotorresistentes a estas capas de óxidos puede aplicarse no solamente en la fabricación de semiconductores (transistores PLANAR, circuitos integrados bipolares MOS, MOSFET) sino también en la de fotomáscaras en general, de circuitos impresos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

20. Todas las operaciones son conducidas bajo una campana fuera de toda materia en polvo cuya temperatura es regulada a 20°C y la humedad relativa al 20 % y todas las planchas de silicio utilizadas tienen un espesor de 0,2 mm y un diámetro de 30 mm.

EJEMPLO I

25. Planchas de silicio, oxidadas desde hace varias semanas son sumergidas durante 15 segundos en una solución acuosa de fluoruro de amonio y después enjuagadas con acetona. Después del secado, son repartidas en tres lotes iguales A, B y C.

30. Con ayuda de una jeringa, provista de un filtro de membrana de 0,5 micrones se deposita sobre cada plancha B una

417423

- 11 -



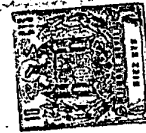
gota de hexametildisilazano y sobre cada plancha C una gota de hexametilciclotrisilazano. Las planchas B y C son a continuación centrifugadas a 5000 r.p.m. durante 15 segundos.

5. Se aplican entonces sobre la superficie que acaba de ser enlucida de las planchas B y C, y además, sobre aquella simplemente limpiada de las planchas A, una solución de viscosidad 35 cPo a 25°C, al 19,5 % en peso de una resina positiva; esta última es una resina fenol-formaldehído eterificada por grupos carboximéticos, contiene un fotosensibilizador del tipo diazo-ortoquinona.

10. Estas planchas son a continuación centrifugadas a 5000 r.p.m. durante 30 segundos, lo que permite obtener una capa de 7000 angströms de espesor, después calentadas por infrarrojos hacia 80°C durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Este calentamiento tiene por objeto eliminar los disolventes.

15. El revestimiento fotosensible así obtenido, es finalmente expuesto selectivamente a los ultravioletas durante 14 segundos por interposición de una máscara. Por este motivo, las partes iluminadas son despolimerizadas según una configuración para semiconductores que comprende motivos formados de bandas paralelas de 3 micrones de ancho, separadas por un intervalo de 3 micrones. El revestimiento es entonces puesto en contacto durante 50 segundos con un revelador clásico a base de una solución acuosa alcalina, para eliminar las partes despolimerizadas, después se enjuaga con agua desmineralizada.

20. En este estadio del tratamiento se controlan los tres lotes de plancha y se comprueba que solo el lote C es correcto; en las planchas A y B el revestimiento de resina protector está completamente despegado.
- 25.
- 30.



5. Se termina el fotograbado sometiendo directamente sin recocción del revestimiento, las planchas C a una solución decapante durante 6 minutos 25 segundos de modo a eliminar la capa de sílice no protegida por la resina. Esta solución está constituida de 7 partes en volumen de una solución acuosa saturada de fluoruro de amonio y de una parte en volumen de una solución acuosa al 48 % en peso de ácido fluorhídrico.

10. Se comprueba después del secado que el revestimiento continúa adheriéndose firmemente al sustrato y que no muestra tendencia alguna a ondular o a levantarse. De ello resulta que no se observan ataques laterales a lo largo de las partes reservadas.

EJEMPLO II

15. Se utilizan planchas de silicio revestidas de una capa de sílice de 5000 angströms de espesor (capa formada por oxidación térmica en medio húmedo) dopada al boro a una concentración de $1,5 \times 10^{20}$ átomos de boro por cm^3 .

Estas planchas son a continuación divididas en tres lotes A_1 , B_1 y C_1 .

20. Sobre cada plancha B_1 se deposita de la manera indicada en el ejemplo I una gota de hexametildisilazano y sobre cada plancha C_1 una gota de una solución al 50 % en peso en el trifluorotricloreto de octametilciclotetrasilazano.

25. Se centrifugan las planchas B_1 y C_1 a 5000 r.p.m. durante 15 segundos y después se aplica sobre la superficie tratada de estas planchas así como sobre la que ha quedado tal cual de las planchas A_1 la resina positiva utilizada en el ejemplo I.

30. Se procede por consiguiente según el método operativo del ejemplo I para la dispersión de la resina, su secado,



su exposición a la luz y su desarrollo (revelado). Sin embargo, el tiempo de contacto, para el desarrollo con el revelador, es de 60 segundos para las planchas B₁ y C₁ y permanece de 50 segundos para las planchas A₁.

5. Un control efectuado sobre estas planchas, después de esta serie de operaciones, muestra que solo el revestimiento de resina depositado sobre las planchas C₁ es conveniente; sobre las planchas A₁ y B₁ se despega casi en su totalidad.

10. Se termina el fotograbado de las planchas C₁ someténdolas durante 6 minutos 25 segundos a la solución decapante del ejemplo I. Se comprueba después del secado la perfecta adherencia del revestimiento de resina incluso cuando comprende zonas cortadas en finas tiras de 3 micrones de ancho espaciadas igualmente 3 micrones. Se observa además la ausencia de decapado de la capa de sílice en la periferia de las partes reservadas.

15.

EJEMPLO III

20. Unas planchas de silicio son revestidas de una capa de sílice de 5000 angströms de espesor por oxidación térmica en medio húmedo.

Esta capa de óxido es a continuación dopada al fósforo a una concentración de 7×10^{20} átomos de fósforo por cm^3 .

25. Estas planchas son a continuación divididas en tres lotes A₂, B₂ y C₂. Sobre cada plancha B₂ se deposita, de la manera indicada en el ejemplo 1, una gota de bis (trimetilsilil)acetamida y sobre cada plancha C₂ una gota de una solución al 50 % en peso en trifluorotricloroetano de trimetiltrifenilciclotrisilazano. Se centrifugan las planchas B₂ y C₂
30. a 5000 r.p.m. durante 15 segundos y después se aplica sobre



su superficie tratada así como sobre la que ha quedado tal cual, de las planchas A₂ la resina positiva utilizada en el ejemplo I.

5. Se procede a continuación, estrictamente según el método operatorio del ejemplo I para la dispersión de la resina, su secado y su aislamiento. A continuación se opera el desarrollo (revelado) por puesta en contacto con el revelador del ejemplo I durante 60 segundos para las placas B₂ y C₂ y 40 segundos para las placas A₂.

10. Un control efectuado sobre estas planchas, en este estadio del tratamiento, muestra que el revestimiento de la resina insoluble depositado sobre las planchas A₂ se ha despegado completamente, el depositado sobre las planchas B₂ presenta un ligero desprendimiento por ciertos ligares y solo el depositado sobre las planchas C₂ se adhiere correctamente.

15. Se efectúa el tratamiento final de grabado sobre las planchas B₂ y C₂ sumergiéndolas durante 6 minutos 25 segundos en la mezcla decapante descrita en el ejemplo I. Se secan las planchas y se comprueba que las planchas B₂ representan un ataque lateral importante que va hasta algunos micrones en los bordes de la capa de óxido reservada. Para las planchas C₂ este ataque lateral es difícilmente perceptible.

EJEMPLO IV

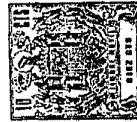
25. Unas planchas de silicio son enlucidas de una capa de sílice de 3000 angströms de espesor por oxidación térmica en medio húmedo.

30. Estas planchas, incompletamente secadas, son divididas en tres lotes A₃, B₃ y C₃. En cada plancha B₃ se deposita, de la manera indicada en el ejemplo I, una gota de hexametil-



disilazano y sobre cada plancha C_3 una gota de una solución al 50 % en peso en trifluorotricloreto de la mezcla de polisilazanos preparada en el ejemplo de la patente francesa 1.210.810.

5. Se centrifugan las planchas B_3 y C_3 a 5000 r.p.m. durante 15 segundos y después se aplica sobre su superficie antes de ser tratada así como sobre aquella simplemente limpiada de las planchas A_3 la resina positiva utilizada en el ejemplo I.
10. Se procede a continuación según el método operatorio del ejemplo I para la dispersión de la resina, su secado y su aislamiento. A continuación se opera su desarrollo (revelado) por contacto con el revelador del ejemplo I durante 60 segundos para las planchas A_3 y 30 segundos para las planchas B_3 y C_3 .
15. Un control efectuado sobre estas planchas en este estadio de tratamiento de fotograbado muestra que el revestimiento de resina insoluble depositado por las planchas A_3 y B_3 está casi totalmente despegado. Solo el depositado sobre las planchas C_3 resulta conveniente. Se calientan estas últimas durante 20 minutos a $105^{\circ}C$ para verificar la permanencia del enganche de la resina sobre el sustrato y no se observa desprendimiento: la compatibilidad de la resina con la capa de polisilazano es por ende excelente.
20. Estas planchas C_3 son finalmente sumergidas durante 6 minutos 25 segundos en el baño decapante del ejemplo I y se comprueba después del secado que el revestimiento de resina está siempre correctamente anclado y que no se produce por este motivo ataques laterales de las partes reservadas.
- 25.

EJEMPLO V

5. Sobre unas planchas de silicio, oxidadas superficialmente desde varias semanas, se deposita una gota de una mezcla de hexametilciclotrisilazano y de polisilazano lineal de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (fracción al 33 % de la mezcla preparada en el ejemplo 6 de la patente francesa 1.086.932).

10. Se centrifugan estas planchas a 5000 r.p.m. durante 15 segundos y después se aplica sobre su superficie una solución filtrada, de viscosidad 30 cPo a 25°C, al 9 % en peso de una resina negativa de peso molecular medio 200.000, resina obtenida por esterificación de un alcohol polivinílico con ácido cinámico o un derivado de este último.

15. Estas planchas son entonces centrifugadas a 3000 r.p.m. durante 30 segundos, de ello resulta que el depósito de una película de resina de espesor 9000 angströms aproximadamente. La película depositada es secada por calentamiento de las planchas a los infrarrojos durante 30 minutos a 80°C en atmósfera de gas inerte, después es expuesta selectivamente a los ultravioletas durante 5 segundos a través de una máscara. A continuación es revelada por inmersión de las planchas en tricloretileno durante 30 segundos y enjuagada en una mezcla 50/50 en volumen de tricloretileno y de alcohol isopropílico.

25. Un control efectuado en este estadio del tratamiento de fotograbado muestra que la adherencia de la capa de resina es correcta. Para incluir el fotograbado, se sumerge finalmente las planchas en el baño decapante del ejemplo I, durante 6 minutos 25 segundos. Después del secado, no se prueba ni desprendimiento por ondulaciones de la resina, ni,

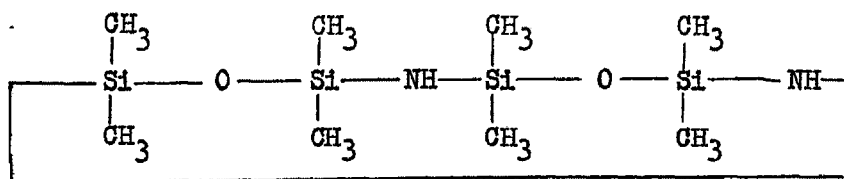
30.



por vía de consecuencia, ataques laterales de las partes reservadas.

EJEMPLO VI

5. a) En un recipiente apropiado se introducen 493 g (2,43 moles) de dicloro-1,3 tetrametildisiloxano y 500 cm³ de ciclohexano anhidro. Se hace burbujear en esta solución, durante 3 horas, amoniaco al caudal de 48 g/h. Después de 2 horas de burbujeo la temperatura de la solución alcanza 80°C y desciende de nuevo a 60°C al cabo de una hora. Se deja enfriar el contenido del matríz hacia 25°C y se añade un litro de agua para disolver el cloruro de amonio formado. La capa acuosa es eliminada y el ciclohexano de la capa orgánica es destilado a una presión inferior a la presión atmosférica; al final de la destilación la temperatura del producto residual es de 105°C
10. y la presión de 20 mm de mercurio. El producto residual es rectificado, se recogen 184 g de un polisiloxazano que hierve hacia los 95°C bajo 15 mm de mercurio, de punto de fusión 40°C y que responde a la fórmula:
- 15.



20. b) Se reproduce el ejemplo I a excepción de que se sustituye el hexametildiclotrisilazano por el ciclosiloxazano preparado según a). Se le deposita sobre cada plancha C bajo la forma de una solución al 50 % en peso en el etanol. Se comprueba que el revestimiento de resina fotorresistente, y ello
25. en todos los estadios de tratamiento, presenta las mismas cualidades de adherencia que el revestimiento pegado con ayuda de hexametildiclotrisilazano.

EJEMPLO VII

5. Se introducen en un recipiente apropiado 75 g (0,5 moles) de metiltriclorosilano, 581 g (4,5 moles) de dimetildiclorosilano, 163 g (1,5 moles) de trimetildiclorosilano y 1500 cm³ de ciclohexano anhidro. Se hace a continuación burbujear en esta solución durante 5 horas una corriente de amoníaco al caudal de 63 g/h. Al cabo de 2 horas de burbujeo la temperatura de la solución alcanza 77°C. Se mantiene a este valor durante otras 2 horas y desciende de nuevo a 60°C en 1 hora.
10. Se filtra el cloruro de amonio formado, se lava con 1000 cm³ de ciclohexano y después se elimina la totalidad del ciclohexano (disolvente y agente de lavado) por destilación a una presión inferior a la presión atmosférica, al final de la destilación la temperatura del producto residual es de 100°C y la presión de 20 mm de mercurio. Se recogen, 334 g de un polisilazano aceitoso constituido de motivos de fórmulas $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_{1,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}$ y $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NH})_{0,5}$.

15. Reemplazando en el ejemplo I el hexametilciclotrisilazano por su peso de este polisilazano aceitoso, se obtiene igualmente revestimientos muy adherentes al sustrato.
- 20.

EJEMPLO VIII

25. Se introducen, en un recipiente apropiado, 292 g (1 mol) de octametilciclotetrasilazano y se lleva este producto a 92°C para liquidarlo, a continuación se añade en un periodo de 10 minutos 92 g (2 moles) de alcohol absoluto. Se produce desde el comienzo de la adición de alcohol un desprendimiento de amoníaco. La reacción es concluida por calentamiento del contenido del recipiente hacia 150°C durante 24 horas. Mediante rectificación se recogen 118 g de un polisilazano, que hierve hacia los 76°C bajo 15 mm de mercurio,
- 30.



que responde a la fórmula $C_2H_5O\sqrt{(CH_3)_2SiNH/3}Si(CH_3)_2OC_2H_5$. Este aceite es empleado con éxito en las mismas condiciones que el aceite del ejemplo VII.

EJEMPLO IX

5. Se introducen en un recipiente apropiado, 516 g (4 moles) de dimetildiclorosilano, 217 g (2 moles) de trimetildiclorosilano y 1500 cm³ de ciclohexano anhidro. En esta solución se hace burbujear amoniaco durante 5 horas al de 50 g/h. Después de 1 h 30 mn de burbujeo la temperatura de la
10. solución alcanza 74°C; se mantiene a este valor durante 2 h 30 mn y cae de nuevo a 60°C al cabo de una hora. Se deja enfriar la solución hacia los 25°C y se añaden 1500 cm³ de agua para disolver el cloruro de amonio formado. La capa acuosa es eliminada y el ciclohexano de la capa orgánica es destilado
15. a una presión inferior a la presión atmosférica, al final de la destilación la temperatura del producto residual es de 120°C y la presión de 15 mm de mercurio. Se recogen 375 g de un polisilazano aceitoso constituido de motivos de fórmula $(CH_3)_2SiNH$ y $(CH_3)_3Si(NH)_{0,5}$. Este aceite es empleado con
20. éxito en las mismas condiciones que el aceite del ejemplo VII.

EJEMPLO X

- En un recipiente apropiado se introducen 300 g (2 moles) de metiltriclorosilano, 775 g (6 moles) de dimetildiclorosilano y 5000 cm³ de ciclohexano. En esta solución,
25. que se mantiene a una temperatura de 25°C por un baño de agua colocado bajo el recipiente, se hace burbujear amoniaco durante 8 horas al caudal de 62 g/h. A continuación se añaden en 30 mn 138 g (3 moles) de etanol absoluto y después se calienta progresivamente el contenido del recipiente de modo a alcanzar una temperatura de 80°C al cabo de 1 hora; el amoniaco
- 30.



- engendrado se libera desde el comienzo del calentamiento. Se deja enfriar, se filtra el cloruro de amoniaco formado, se le lava con 1000 cm³ de ciclohexano y se destila la totalidad del ciclohexano (diluyente y agente de lavado) a una presión inferior a la presión atmosférica, al final de la destilación la temperatura del producto residual es de 110°C y la presión de 18 mm de mercurio. Se recogen 515 g de un polisilazano aceitoso de viscosidad 12 cPo a 25°C, que encierra a la vez unos enlaces Si-NH-Si y SiOC₂H₅ descubiertos por el análisis mediante un espectrofotómetro infrarrojo. Este aceite es empleado con éxito en las mismas condiciones que el aceite del ejemplo VII.

N O T A

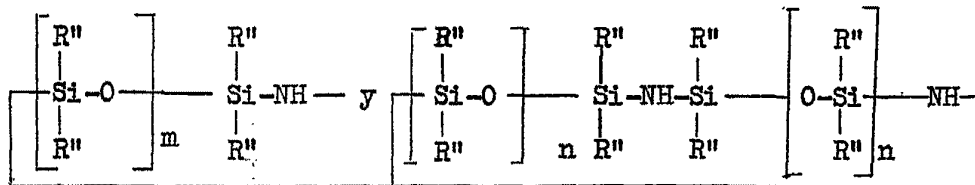
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia con los nos. y fechas: 72 27 581 de 31 de julio de 1.972 y 73 16 286 de 7 de mayo de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHESION DE REVESTIMIENTOS DE POLIMEROS FOTORRESISTENTES A CAPAS DE OXIDOS MINERALES; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para mejorar la adherencia de revestimientos de polímeros fotorresistentes a capas de óxidos minerales, caracterizado porque se tratan estas capas, previamente al depósito de los revestimientos de polímeros, con com-

417423



- puestos organosilícicos de enlaces silicio-nitrógeno elegidos entre: los aminosilanos de fórmula R_3SiNHR' y $R_2Si(NHR')_2$; los polisilazanos, a excepción de los hexaalcoholdisilazanos, que tienen de 0,8 a 3 grupos orgánicos por átomo de silicio, formados de motivos elegidos en el grupo constituido por los de fórmulas $R_3Si(NH)_{0,5}$, R_2SiNH , $RSi(NH)_{1,5}$, $Si(NH)_2$ fórmulas en las que los símbolos R idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, radicales alcohilos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, radicales alcenilos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, radicales cicloalcohilos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono nuclear, radicales arilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono, el radical bencilo, radicales alcóxilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, radicales ariloxilos que tienen de 6 a 8 átomos de carbono; los símbolos R' representan un átomo de hidrógeno, y radicales alcohilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; los ciclopolisiloxazanos de fórmulas generales



- en las que los símbolos R'' , idénticos o diferentes, representan radicales metilos, fenilos, siendo el 40 % al menos de estos radicales, unos radicales metilos; el símbolo m representa un número entero que va de 2 a 5 y los símbolos n idénticos representan 1 ó 2.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polisilazanos responden a la fórmula $R_3SiNH(R_2SiNH)_p$, SiR_3 en la que el símbolo R tiene el significado anteriormente citado y el símbolo p' representa cero o un

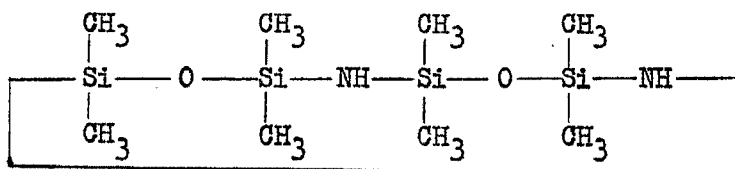


número cualquiera que va de 1 a 15, cuando p' representa cero al menos uno de los símbolos R representa un radical alcoxilo o ariloxilo.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polisilazanos responden a la fórmula $(R_2SiNH)_n$ en la que el símbolo R tiene el significado anteriormente citado y el símbolo n representa 3 ó 4.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polisilazanos están constituidos de motivos de fórmulas $RSi(NH)_{1,5}$ y R_2SiNH .

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ciclopolisiloxazano responde a la fórmula:



15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros fotorresistentes son del tipo negativo o positivo.

20. 7.- Procedimiento para mejorar la adherencia de revestimientos de polímeros fotorresistentes a capas de óxidos minerales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 JUL. 1973

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y NOUET
p. p. Firmados L. Gesta Ferrández