



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 842 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1485/94

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C07C 331/04**  
C07C 391/00, G03C 1/72

(22) Anmeldetag: 27. 7.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1995

(45) Ausgabetag: 25. 3.1996

(56) Entgegenhaltungen:

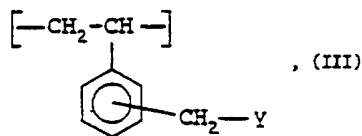
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, BD. 8, NR. 42 (80 P 256),  
1984  
JP 58-194030A (MATSUSHITA DENKI)

(73) Patentinhaber:

KERN WOLFGANG DR.  
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VINYLBEENZYLTHIOCYANATE UND -SELENOCYANATE UND DEREN STRAHLUNGSEMPFINDLICHE POLYMERE

(57) Die Erfindung betrifft Vinylbenzylthiocyanate und -selenocyanate und deren Polymere, wobei letztere die Struktureinheit der Formel (III) enthalten, in der Y für die Thiocyanat- oder Selenocyanatgruppe steht, und durch energiereiche Strahlung unlöslich gemacht werden können (negatives Resist-Verhalten).



AT 400 842 B

Die Erfindung betrifft Monomere und durch Strahlung vernetzbare Polymere, die zur Erzeugung von Negativresist-Bildern geeignet sind, wie sie zum Beispiel zur Herstellung von Ätzmasken bei der Produktion von integrierten Schaltkreisen benötigt werden.

5 Hochmolekulare Verbindungen, die unter dem Einfluß von Strahlung unlöslich werden (vernetzen), haben Bedeutung bei der Produktion von integrierten Schaltkreisen und Leiterplatten sowie auf den Gebieten der Druckfarbentechnik und der Druckplatten-Herstellung. Im Bereich der Ätzmaskentechnik werden derartige Polymere auch als negativ arbeitende Resists bezeichnet. Unter dem Begriff Strahlung sind im folgenden sichtbares und ultraviolettes (UV) Licht sowie ionisierende Strahlungsarten (Röntgen-, Elektronen- und Gamma-Strahlung) gemeint.

10 Die Vernetzbarkeit eines Polymers kann beispielsweise durch Beimengung einer Verbindung (Initiator), die unter Bestrahlung eine chemische Reaktion mit dem Polymer eingeht, erzielt werden. Als Beispiele seien Mischungen von Kautschuken mit Aziden erwähnt. Solche und andere Systeme sind u.a. in einer Monographie von A. Reiser ("Photoreactive Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1989) beschrieben.

Eine andere Möglichkeit, um Polymere durch Strahlung vernetzbar zu machen, besteht darin, funktionelle Gruppen, die unter Bestrahlung reaktiv sind, kovalent an ein Polymer zu binden. Beispiele sind partiell hydrolysierte Polyvinylacetate, die durch Modifizierung mit Styrylpyridinium- oder Styrylchinolinium-Gruppen photoempfindlich gemacht wurden (EP-A-261981 und EP-A-313220). Weiters ist es üblich, geeignete strahlungsempfindliche Monomere zu polymerisieren bzw. diese mit unreaktiven Monomeren zu copolymerisieren, und auf diese Art Polymere herzustellen, die unter Strahlung vernetzen. Typische Beispiele sind  
20 Polymere von Glycidylmethacrylat (Y. Taniguchi et al., Japanese Journal of Applied Physics 18 (1979) 1143 usf.), die unter der Einwirkung von Elektronenstrahlung vernetzen.

Bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen finden derzeit verschiedene lithographische Techniken Anwendung. Um unter Verwendung von Photoresists feinste Strukturen von weniger als 1 µm abzubilden, wird bevorzugt Strahlung kurzer Wellenlänge verwendet, da die erzielbare Auflösung desto höher wird, je geringer die verwendete Wellenlänge ist. Es wird z.B. UV-Strahlung der Wellenlänge 308 nm oder 248 nm (Excimerlaser mit XeCl bzw. KrF) oder Elektronenstrahlung verwendet.

Eine Klasse von Polymeren, die gegenwärtig vor allem als Elektronenstrahl-Resists verwendet werden, sind chlormethylierte Polystyrole. Diese Materialien und ihre verschiedenen Herstellungsprozesse sind in der Literatur beschrieben (siehe z.B. S. Imamura et al., Journal of Applied Polymer Science 27 (1982) 937 usf.; D.R. Brambley et al., Journal of Vacuum Science and Technology B8/6 (1990) 1412 usf.; JP Kokai 57176034). Zur Reaktivität unter UV-Bestrahlung ist zu verweisen auf S. Imamura und S. Sugawara, Review of the Electrical Communication Laboratories 31/4 (1983) 557 usf.

Durch geeignete lithographische Prozesse kann mit chlormethylierten Polystyrolen eine außergewöhnlich hohe Auflösung erreicht werden (bis zu 0,5 µm Linienbreite). Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen Beständigkeit gegenüber in der Technik verwendeten Plasma-Ätzverfahren (z.B. Sauerstoff-Plasma), die aus dem Aromatengehalt dieser Polymere resultiert.

Eine Eigenschaft der chlormethylierten Polystyrole besteht darin, daß sich bestrahlte und unbestrahlte Bereiche in chemischer Hinsicht nur wenig unterscheiden, wenn man von der Vernetzung des Polymers in den bestrahlten Bereichen absieht. Daher ist es schwierig, selektiv an den bestrahlten Bereichen des Polymerfilmes eine chemische Reaktion durchzuführen, ohne daß diese chemische Reaktion auch in den unbestrahlten Bereichen abläuft.

Eine nachträgliche chemische Veränderung von belichteten Stellen eines Resistmaterials wird aber für bestimmte Zwecke gewünscht. Die Patentschrift JP 6355559 beschreibt eine Herstellung von Filtern für elektrographische Prozesse, die auf einer nachträglichen Modifizierung der bestrahlten Bereiche eines  
45 Polymers beruht. Die nachträgliche Veränderung des Resistmaterials durch chemische Reaktion kann auch zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Plasma-Ätzprozesse ausgenützt werden. Als Beispiel sei die Modifizierung von geeigneten Resistmaterialien mit siliziumhaltigen Verbindungen erwähnt (R. Hubner et al., Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia 64 (1992) 41 usf.).

Von Nachteil bei der Verwendung von chlormethylierten Polystyrolen ist deren hoher Halogengehalt. Da gegenwärtig zum Schutz der Umwelt die Verwendung von halogenierten Substanzen immer weiter zurückgedrängt wird, ist die Verwendung dieser Resistmaterialien grundsätzlich problematisch.

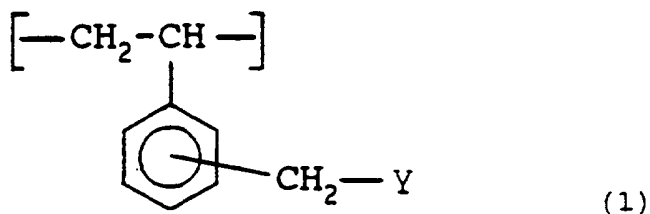
Aufgabe war es daher, ein ausreichend strahlungsempfindliches Polymer bereitzustellen, das kein oder nur wenig Halogen enthält. Weiters war die Möglichkeit zur nachträglichen Veränderung der belichteten Stellen durch chemische Reaktion gefordert.

55 Gelöst wird die Aufgabe mittels eines strahlungsempfindlichen Polymers, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es Thiocyanatomethyl-Gruppen oder Selenocyanatomethyl-Gruppen enthält, welche an Phenylreste gebunden sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere, die als Monomereinheit bzw. als Comonomereinheit eine in der allgemeinen Formel (1) wiedergegebene Struktureinheit aufweisen, sind erhältlich aus Monomeren der der allgemeinen Formel (2), wobei Y eine Thiocyanat- (-SCN) oder eine Selenocyanatgruppe ist (-SeCN):

5

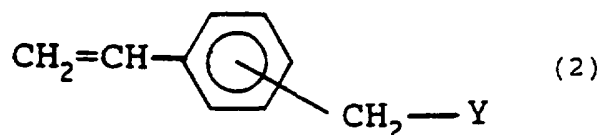
10



15

20

25



30

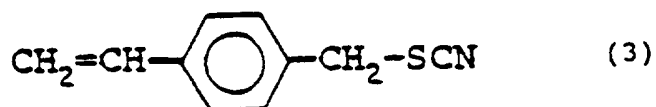
Der Substituent -CH<sub>2</sub>-Y ist in beliebiger Stellung (ortho, meta oder para-Stellung) am Benzolring positioniert.

Die Erfindung betrifft auch die genannten Monomere der allgemeinen Formel (2), aus denen die erfindungsgemäßen Polymere hergestellt werden können.

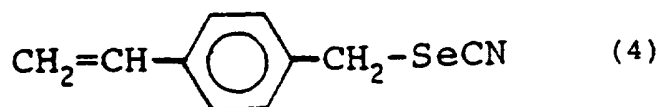
35

Bevorzugte, erfindungsgemäße Monomere bzw. Comonomere dieser Art sind die in den Formeln (3) und (4) dargestellten Verbindungen 4-Vinylbenzylthiocyanat und 4-Vinylbenzylselenocyanat.

40



45



50

Polymere, die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1) enthalten, können als Homopolymere oder als Copolymere mit anderen, ungesättigte Gruppen enthaltenden Comonomeren vorliegen. Als Beispiele für Comonomere wären zu nennen: Styrol, Vinylnaphthalin, Ester der Acrylsäure, Ester der Methacrylsäure und Vinylacetat.

55

Liegt ein solches Copolymer vor, hat das molare Verhältnis von Monomereinheiten der allgemeinen Formel (1) zu den Comonomereinheiten bevorzugt Werte von 5:95 bis 40:60.

Die Herstellung von Polymeren, welche Einheiten der allgemeinen Formel (1) enthalten, muß nicht notwendigerweise durch Homopolymerisation von Monomeren der Formel (2) oder durch Copolymerisation von Monomeren der Formel (2) mit Comonomeren erfolgen, sondern kann auch durch eine nachträgliche Einführung bzw. Bildung des Restes Y (Y ist eine Thiocyanat- oder eine Selenocyanatgruppe) durch chemische Reaktion an einem bestehenden Polymer realisiert werden. Als Beispiel sei die Reaktion von Polystyrol, das am aromatischen Ring mit Bromomethylgruppen substituiert ist, mit Thiocyanat- oder Selenocyanat-Anionen in Lösung angeführt.

Die Vernetzung (Unlöslichmachung) der genannten Polymere erfolgt, indem sie für eine bestimmte Zeit einer energiereichen Strahlung ausgesetzt werden, wobei diese Strahlung bevorzugt im ultravioletten Bereich, insbesondere zwischen 230 und 260 nm liegt. Die zugeführte Energiedosis muß notwendigerweise höher sein als diejenige Dosis, die gerade zur Gelbildung ausreicht (Geldosis  $D_0$ ).

Die Vernetzungsreaktion beruht im wesentlichen auf radikalischen Reaktionen, die in ähnlicher Weise ablaufen wie bei den zuvor erwähnten chlormethylierten Polystyrolen. Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Polymere ist, daß unter Bestrahlung, insbesondere unter Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht, eine Isomerisierung der Thiocyanat- zur Isothiocyanat-Gruppe und eine Isomerisierung der Selenocyanat- zur Isoselenocyanat-Gruppe erfolgt. Die Isomerisierung von niedermolekularen Thiocyanaten zu Isothiocyanaten bzw. von niedermolekularen Selenocyanaten zu Isoselenocyanaten unter dem Einfluß von Strahlung ist grundsätzlich nicht neu. Zum Beispiel beschreiben T.E. Parks und L.A. Spurlock, *Journal of Organic Chemistry* 38 (1973) 3922 *usf.*, die Isomerisierung von Benzylthiocyanat unter UV-Licht. Die analoge Reaktion der Selenocyanate wird von H. Suzuki *et al.* (*Synthesis* (1979), 705 *usf.*) beschrieben.

Ebenso sind bereits strahlungsempfindliche Polymere bekannt, die Thiocyanatgruppen enthalten. In den Patentschriften JP 58194031, JP 58194030 und JP 6355559 sind Polystyrole, die mit Thiocyanatoacetyl-Gruppen modifiziert wurden, beschrieben. Diese Materialien können durch Strahlung unlöslich gemacht und an den bestrahlten Stellen mit einem kationischen Farbstoff gefärbt werden. Der maximale Gehalt an Thiocyanatoacetyl-Gruppen in diesen Polymeren ist allerdings geringer als 50 Mol% bezogen auf die Zahl der Styroleinheiten, da bei höheren Gehalten an Thiocyanatoacetyl-Gruppen das Polymer nur in unlöslicher Form erhalten wird (M. Tsunooka *et al.*, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 2 (1981) 491 *usf.*).

Überraschend und neu in dieser Hinsicht ist, daß das erfindungsgemäße Vinylbenzylthiocyanat (allgemeine Formel (2), Y ist eine Thiocyanatgruppe) praktisch unzersetzt zu einem Homopolymer polymerisiert werden kann und daß dieses Homopolymer - wie auch alle Copolymere dieses Monomers mit Styrol - in löslicher und lagerfähiger Form erhalten wird.

Noch überraschender ist, daß Vinylbenzylselenocyanat (allgemeine Formel (2), Y ist eine Selenocyanatgruppe) mit Styrol praktisch unzersetzt copolymerisiert werden kann. Hierdurch sind unvernetzte und lagerbare Copolymere herstellbar. Gleichfalls unerwartet ist, daß Poly(4-vinylbenzylselenocyanat) als ein unvernetztes und lagerbares Homopolymer der in der allgemeinen Formel (1) wiedergegebenen Monomeinheit erhalten wird, wenn Poly(4-vinylbenzylbromid) mit Kaliumselenocyanat umgesetzt wird.

Durch die Bildung von Isothiocyanat-Gruppen bzw. Isoselenocyanat-Gruppen in den bestrahlten Bereichen der erfindungsgemäß beschriebenen Polymere ist eine nachträgliche Veränderung der bestrahlten Bereiche durch chemische Reaktion, insbesondere durch Reaktion der gebildeten Isothiocyanat- bzw. Isoselenocyanat-Gruppen mit Verbindungen möglich, die labile Wasserstoffatome enthalten. Als Verbindungen, die labile Wasserstoffatome enthalten, kommen insbesondere in Frage:

Primäre und sekundäre Amine (aromatisch oder aliphatisch), Alkohole und Mercaptane (aromatisch oder aliphatisch).

Bevorzugt werden jedoch Verbindungen, die eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten (primäre Amine). Die Additionsreaktionen von Aminen an Isothiocyanate unter Bildung von Thioharnstoffen sind in der chemischen Literatur beschrieben (Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band IX, Seite 890 *usf.*, Georg Thieme Verlag 1955); ebenso ist die Addition von Aminen an Isoselenocyanate unter Bildung von Selenoharnstoffen bekannt (siehe z.B. Bulka *et al.*, *Chemische Berichte* 100 (1969) 1459 *usf.*).

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran oder ähnlichem gelöst. Die Polymere werden mit geeigneten, bekannten Beschichtungsverfahren, wie zum Beispiel durch Schleuderbeschichtung, in dünner Schicht auf ein Trägermaterial (Substrat) aufgetragen. Als Substrat kommen z.B. Silizium, Glas, Quarz, Metalle oder auch Calciumfluorid in Frage. Die Schichtstärke variiert je nach dem Einsatzgebiet und kann zwischen 0,1 und 1000  $\mu\text{m}$  liegen.

Bestrahlt werden die erfindungsgemäßen Polymere bildmäßig mit energiereicher Strahlung, insbesondere mit kurzwelligem Ultraviolett-Licht (deep UV). Die Freilegung von Bildmustern erfolgt durch Entwicklung mit geeigneten Lösungsmitteln wie zum Beispiel Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran oder

Dimethylformamid.

Zur Modifikation der belichteten Bildteile durch chemische Reaktion werden die in diesen Bildteilen erzeugten Isothiocyanat- oder Isoselenocyanat-Gruppen in geeigneter Weise mit einer Substanz, die labile Wasserstoffatome enthält, insbesondere mit einem primären Amin, zur Reaktion gebracht. Die Reaktion erfolgt bei direkter Einwirkung des freienamins oder bei Einwirkung einer Lösung desamins. Insbesondere erfolgt die Reaktion leicht, wenn die Schichtstärke des erfindungsgemäßen Polymers geringer als 1  $\mu\text{m}$  ist. Das Fortschreiten dieser Reaktion, die zur Entstehung von Thioharnstoff- bzw. Selenoharnstoff-Gruppen in den bestrahlten Bildteilen führt, kann zweckmäßigerweise durch Infrarotspektroskopie verfolgt werden.

An Hand der im folgenden dargestellten Beispiele soll die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Monomere und Polymere verdeutlicht werden.

Beispiel 1

Herstellung von 4-Vinyl-Benzylthiocyanat

11,4 g (57,8 mmol) 4-Vinylbenzylbromid, erhältlich nach W. Storck und G. Manecke, Journal of Molecular Catalysis 30, (1985) 145 *usf.*, werden in 10 ml Aceton gelöst und zu einer Lösung von 17,6 g (0,23 mol) Ammoniumrhodanid in 40 ml Aceton getropft. Nach Zugabe von 20 mg 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf 500 ml Wasser gegossen und zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird eine ölige Flüssigkeit erhalten. Die Reinigung dieses Öles erfolgt durch Lösen in 48 ml Methanol und Stehenlassen dieser Lösung bei  $-45^\circ\text{C}$ . Der erhaltene kristalline Niederschlag wird auf einer gekühlten Glasfritte gesammelt und - nach dem Aufschmelzen - im Vakuum von restlichem Methanol befreit. Ausbeute 4,44 g (25,3 mmol). Infrarotspektrum (Film auf Natriumchlorid-Scheibe): 2152 (-SCN), 1628, 1510, 1407, 1244, 1113, 990, 914, 843  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ , 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,05$  (Singulett, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,24 (Dublett, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5,72 (Dublett, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6,65 (zwei Dublette, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 7,25-7,35 (4H, aromatische Protonen).

Beispiel 2

Herstellung von 4-Vinylbenzylselenocyanat

1,36 g (6,90 mmol) 4-Vinylbenzylbromid, erhältlich nach W. Storck und G. Manecke, Journal of Molecular Catalysis 30 (1985) 145 *usf.*, werden in 2 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und zu einer Lösung von 1,50 g (10,4 mmol) Kaliumselenocyanat in 10 ml N,N-Dimethylformamid getropft. Nach Zugabe von 20 mg 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol wird für 150 Minuten bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt, die Lösung wird dabei mit Argon gespült. Danach wird die Reaktionslösung auf 500 ml Wasser (0 C) gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die verbleibende ölige Flüssigkeit wird unter Lichtschutz über eine Kieselgel-Säule chromatographiert; als Laufmittel wird ein Gemisch aus 10 Gewichtsteilen n-Heptan und 1 Gewichtsteil Essigsäureethylester verwendet. Nach Einengen der erhaltenen Fraktionen im Vakuum werden Kristalle erhalten, die durch Umkristallisieren aus Ethanol weiter gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 0,45 g (2,0 mmol). Schmelzbereich (unkorrigiert):  $68-70^\circ\text{C}$ . Infrarotspektrum (Kaliumbromid-Preßling): 2146 (-SeCN), 1626, 1508, 1405, 1190, 1106, 989, 915, 841  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ , 90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,20$  (Singulett, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,27 (Dublett, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5,74 (Dublett, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6,68 (zwei Dublette, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 7,30-7,33 (4H, aromatische Protonen).

Beispiel 3

Homopolymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat

1,7 g (9,7 mmol) 4-Vinylbenzylthiocyanat und 8,3 mg (0,05 mmol) Bis-Azoisobutyronitril (AIBN) werden in Toluol zu einem Gesamtvolumen von 3,5 ml gelöst. Diese Lösung wird in einem geschlossenen Gefäß unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Unter Lichtausschluß und Rühren wird das Gefäß für 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 ml Methanol eingegossen. Das ausgefällte Polymer wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt. Ausbeute 0,54 g. Infrarotspektrum (Film auf Natriumchlorid-Scheibe): 2151  $\text{cm}^{-1}$  (-SCN). NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ , 300 MHz,

## AT 400 842 B

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,09$  ( $-\text{CH}_2-\text{SCN}$ ). Elementaranalyse: 7,65 Gew.% N; 17,9 Gew.% S. Molekulargewicht  $M_w$  - (erhalten durch gelpermeationschromatographische Bestimmung mit Universalkalibrierung): 217000 g/mol.

### Beispiel 4

5

Copolymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat mit Styrol

6,56 g (37,5 mmol) 4-Vinylbenzylthiocyanat, 15,6 g (0,15 mol) Styrol und 0,14 g (0,85 mmol) AIBN werden in Toluol zu einem Gesamtvolumen von 50 ml gelöst. Diese Lösung wird in einem geschlossenen Gefäß unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 60 C erhitzt. Unter Lichtausschluß und Rühren wird das Gefäß für 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung in 250 ml Methanol eingegossen. Das ausgefällte Copolymer wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt. Ausbeute 4,9 g. Infrarotspektrum (Film auf Natriumchlorid-Scheibe):  $2151 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SCN}$ ). NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ , 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,09$  ( $-\text{CH}_2-\text{SCN}$ ). Elementaranalyse: 2,78 Gew.% N; 6,50 Gew.% S. Daraus folgt die Zusammensetzung des Copolymeren aus 25 Mol% 4-Vinylbenzylthiocyanat und 75 Mol% Styrol. Molekulargewicht  $M_w$  (erhalten durch gelpermeations-chromatographische Bestimmung mit Universalkalibrierung): 67000 g/mol.

### 20 Beispiel 5

Copolymerisation von 4-Vinylbenzylselenocyanat mit Styrol

0,27 g (1,2 mmol) 4-Vinylbenzylselenocyanat, 0,5 g Styrol (4,8 mmol) und 11,8 mg AIBN (0,07 mmol) werden in Toluol zu einem Gesamtvolumen von 1,5 ml gelöst. Diese Lösung wird in einem geschlossenen Gefäß unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 60 C erhitzt. Unter Lichtausschluß und Rühren wird das Gefäß für 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung in 50 ml Methanol eingegossen. Das ausgefällte Copolymer wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt. Ausbeute 90 mg. Infrarotspektrum (Film auf Natriumchlorid-Scheibe):  $2148 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SeCN}$ ). NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ , 90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,13$  ( $-\text{CH}_2-\text{SeCN}$ ). Elementaranalyse: 2,55 Gew.% N; 14,3 Gew.% Se. Daraus folgt die Zusammensetzung des Copolymeren aus 24 Mol% 4-Vinylbenzylselenocyanat und 76 Mol% Styrol. Molekulargewicht  $M_w$  (erhalten durch gelpermeations-chromatographische Bestimmung mit Universalkalibrierung): 10000 g/mol.

35

### Beispiel 6

Photovernetzung eines Copolymeren aus 4-Vinylbenzylthiocyanat und Styrol

Eine Calciumfluorid-Scheibe wird mit Dichlormethan gereinigt und mit einer Lösung, die 2 Gew.% des in Beispiel 4 hergestellten Copolymeren in Chloroform enthält, unter Verwendung eines Spin-Coaters beschichtet. Nach Entfernung des Chloroforms im Vakuum (2 Stunden bei Raumtemperatur) wird eine Schichtdicke von  $0,22 \mu\text{m}$  erhalten. Der Copolymer-Film wird dann mit UV-Licht der Wellenlänge 248 nm (Kryptonfluorid-Excimerlaser, Pulsfrequenz 10 Hz, Lichtintensität  $4,7 \text{ mJ pro Puls und cm}^2$ ) unter Stickstoffatmosphäre belichtet. Nach erfolgter Belichtung wird die Calciumfluorid-Platte mit dem bestrahlten Copolymer 10 min in Dichlormethan eingelegt (Entwicklung) und anschließend getrocknet. Durch die Messung der Schichtdicke des Filmes, die nach Bestrahlung mit einer bestimmten Energiedosis und anschließende Entwicklung auf der Substratplatte verbleibt, wird ein Maß für die Photovernetzung des Copolymeren erhalten. Das Ergebnis ist die in Fig. 1 mit dem Symbol (■) dargestellte Empfindlichkeitskurve. Für das genannte Copolymer ergibt sich, daß der Gelpunkt ( $D_0$ ) bei  $39 \text{ mJ/cm}^2$  liegt und daß eine Bestrahlungsdosis von  $100 \text{ mJ/cm}^2$  einen unlöslichen (Gel)Anteil von 80% bewirkt.

### Beispiel 7

55 Photovernetzung eines Copolymeren aus 4-Vinylbenzylselenocyanat und Styrol

Zur Photovernetzung wird ein Copolymer verwendet, das 24 Mol% 4-Vinylbenzylselenocyanat und 76 Mol% Styrol als Monomereinheiten enthält und dessen Molekulargewicht  $M_w$  76000 g/mol ist. Es wird

verfahren wie in Beispiel 6 beschrieben, wobei aber die Schichtdicke des Copolymerfilms 0,18  $\mu\text{m}$  beträgt. Als Ergebnis wird erhalten, daß der Gelpunkt ( $D_0$ ) bei 15  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  liegt, und daß eine Bestrahlungsdosis von 60  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  einen unlöslichen (Gel)Anteil von 80% bewirkt.

5 Beispiel 8

Modifizierung von bestrahlten Bildteilen eines Copolymers aus 4-Vinylbenzylthiocyanat und Styrol durch chemische Reaktion

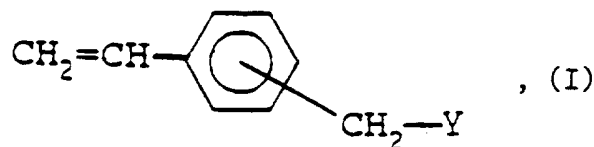
10 Das nach Beispiel 4 hergestellte Copolymer wird - wie in Beispiel 6 beschrieben - auf eine Calciumfluorid-Platte aufgetragen und mit UV-Licht (248 nm) photovernetzt, wobei die Belichtung durch eine Maske erfolgt. Die Schichtdicke des Copolymerfilmes beträgt 0,6  $\mu\text{m}$ , die Bestrahlungsdosis ist ca. 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Nach erfolgter Belichtung wird die Calciumfluorid-Platte für 40 min in ein Gemisch aus 10 g Wasser und 3 g Benzylamin eingelegt. Zur Reinigung wird die Platte anschließend mit Wasser gespült und im Vakuum  
 15 sorgfältig getrocknet. Infrarotspektren, die von dem Copolymerfilm unmittelbar nach der Belichtung aufgenommen werden, zeigen, daß in den bestrahlten Bereichen der Gehalt an Thiocyanatgruppen stark zurückgeht (die Bande bei 2151  $\text{cm}^{-1}$  nimmt in ihrer Intensität ab) und daß stattdessen Isothiocyanatgruppen gebildet werden (eine intensive Bande bei 2080  $\text{cm}^{-1}$  entsteht). Werden nach dem Einlegen in das  
 20 genannte Wasser/Benzylamin-Gemisch und nach erfolgter Trocknung wieder Infrarotspektren von dem Copolymerfilm aufgenommen, zeigt sich, daß die in den bestrahlten Bereichen gebildeten Isothiocyanatgruppen weitgehend mit dem Benzylamin zu Thioharnstoffgruppen abreagiert haben (die Isothiocyanat-Bande bei 2080  $\text{cm}^{-1}$  nimmt in ihrer Intensität stark ab). In den unbestrahlten Bereichen verbleiben die nicht umgesetzten Thiocyanatgruppen unverändert (die Bande bei 2151  $\text{cm}^{-1}$  behält ihre ursprüngliche Intensität).

25

Patentansprüche

1. Vinylbenzylthiocyanate und -selenocyanate der allgemeinen Formel

30



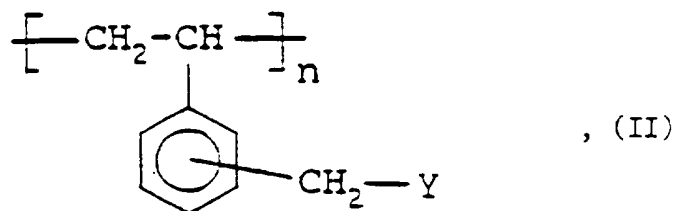
35

wobei Y die Thiocyanat- (-SCN) oder Selenocyanatgruppe (-SeCN) ist und der Substituent -CH<sub>2</sub>-Y in beliebiger Stellung (ortho, meta oder para-Stellung) am Benzolring positioniert ist.

40

2. Homopolymere erhältlich aus Monomeren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Struktureinheit der allgemeinen Formel

45



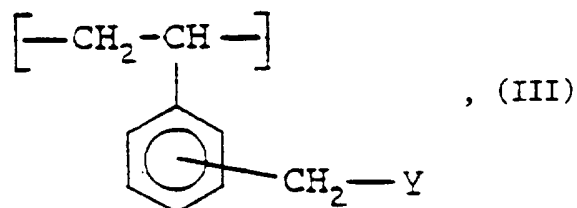
50

enthalten, wobei Y die Thiocyanat- oder Selenocyanatgruppe ist und der Substituent -CH<sub>2</sub>-Y in beliebiger Stellung (ortho, meta oder para-Stellung) am Benzolring positioniert ist und n zwischen 20 und 10000 liegt.

55

3. Copolymere, erhältlich aus einem Monomer nach Anspruch 1 und aus einer Verbindung, die eine polymerisationsfähige Vinylgruppe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Struktureinheiten der allgemeinen Formel

5



10

15 enthalten, wobei der Substituent  $-\text{CH}_2-\text{Y}$  in beliebiger Stellung (ortho, meta oder para-Stellung) am Benzolring positioniert ist und Y die Thiocyanat- oder Selenocyanatgruppe darstellt.

4. Verwendung der Homopolymere nach Anspruch 2 und der Copolymere nach Anspruch 3 als Photore-sist-Materialien.

20

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

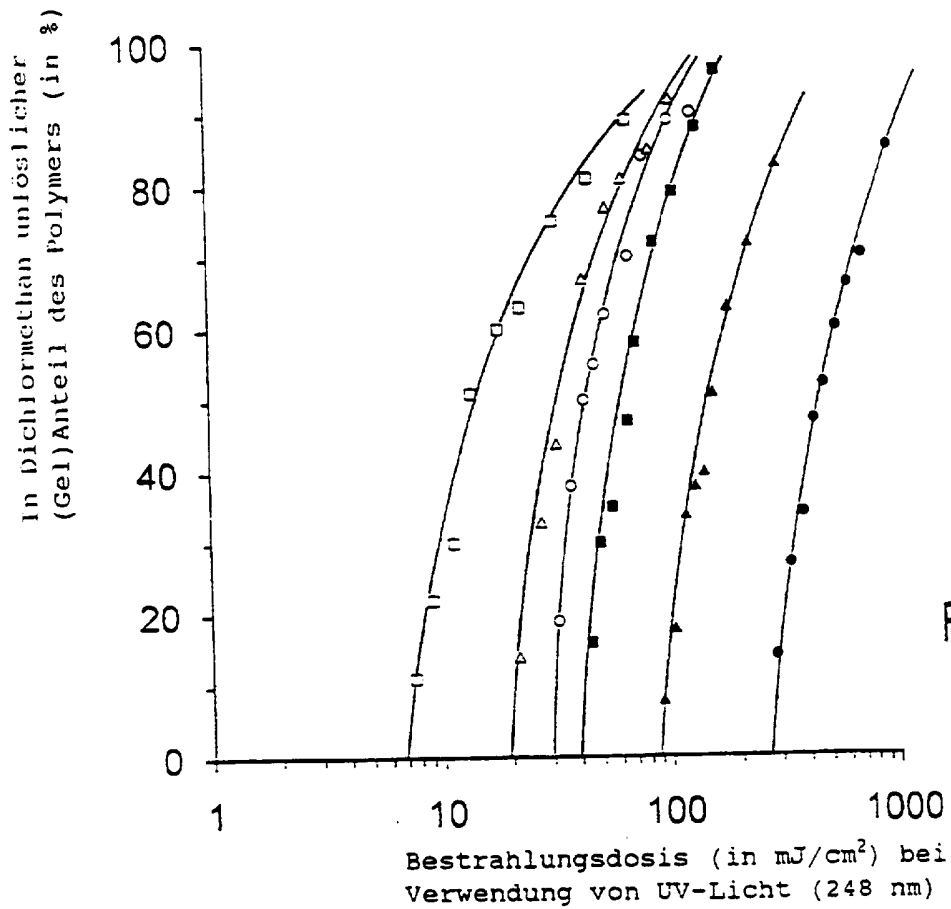


Fig. 1

Erläuterungen zu Fig. 1:

Symbol	Zusammensetzung der Polymere (Mol%)		Molekulargewicht (g/mol)
	4-Vinylbenzylthiocyanat	Styrol	
(●)	5	95	54000
(▲)	11	89	61000
(■)	25	75	67000
(○)	35	65	94000
(△)	45	55	108000
(□)	100	0	217000