

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

② **N° 79 18467**

Se référant : au brevet d'invention n° 79 06136 du 9 mai 1979.

---

⑤④ Composition de photomasquage, son procédé de préparation, et masque obtenu.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). G 03 C 1/495; C 08 F 220/22.

②② Date de dépôt..... 17 juillet 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : THOMSON-CSF SA, résidant en France.

⑦② Invention de : Armand Eranian, Jean-Claude Dubois, André Couttet et Evelyne Datamanti.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Michel Pierre, Thomson-CSF, SCPI,  
173, bd Haussmann, 75360 Paris Cedex 08.

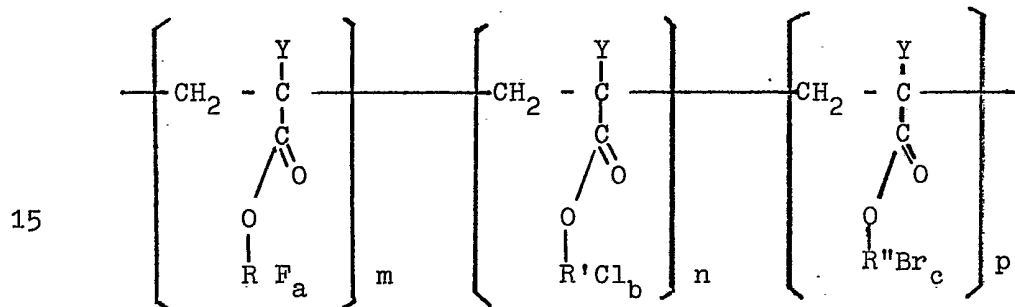
---

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente addition concerne une composition désignée sous le nom générique de "composition de photomasquage", mais pouvant être effectivement mise en oeuvre sous l'action de faisceaux de photons (rayons gamma, rayons X, rayonnement ultraviolet 5 lointain ou proche) et/ou d'électrons.

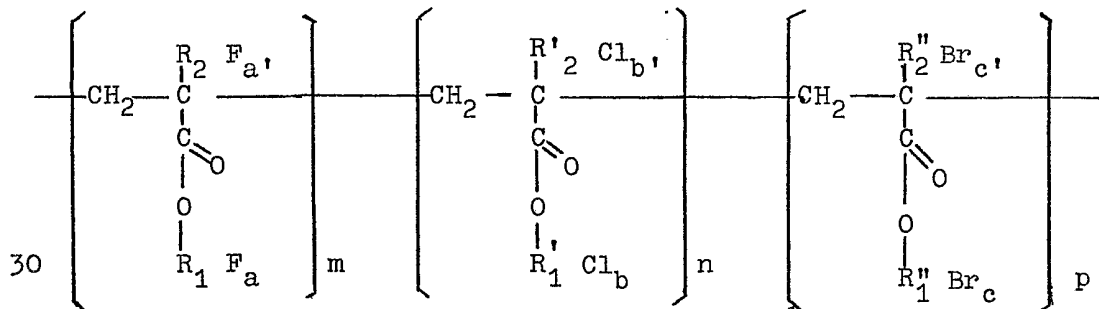
Elle concerne également le procédé de préparation de la composition ainsi que les masques mis en oeuvre.

Le brevet principal décrit une composition de photomasquage, dégradable sous l'action d'un rayonnement, répondant à la 10 formule générale :



où R, R', R'' et Y sont des radicaux alkyle.

Dans le cas de l'addition, la composition de photomasquage, 20 dégradable sous l'action d'un rayonnement, est caractérisée en ce qu'elle se compose de copolymères ou de terpolymères du type  $\alpha$  - (alkyl) acrylique substitués sur les radicaux alkyle liés au carbone quaternaire par au moins deux types d'atomes d'halogènes, et substitués ou non sur les radicaux alkyles des chaînes esters par des atomes d'halogènes de même type, de formule 25 générale :



2461967

dans laquelle  $R_1, R'_1, R''_1, R_2, R'_2, R''_2$  désignent des radicaux alkyles dont la chaîne principale contient de 1 à 10 atomes de carbone, les symboles F, Cl, Br qui désignent le fluor, le chlore et le brome étant affectés d'indices a, b, c, a', b', c' 5 représentant le nombre de ces atomes, qui sont des entiers positifs ou nuls selon le cas (m, n, p étant également des entiers positifs ou nuls).

A) Cas des copolymères :

- 10 1°) Si m et n sont entiers positifs alors que p est nul, a' et b' sont nécessairement entiers positifs, a et b étant entiers positifs ou nuls ;
- 2°) Si m et p sont entiers positifs alors que n est nul, a' et c' sont nécessairement entiers positifs, a et c étant entiers positifs ou nuls ;
- 15 3°) Si n et p sont entiers positifs alors que m est nul, b' et c' sont nécessairement entiers positifs, b et c étant entiers positifs ou nuls.

B) Cas des terpolymères :

Si m, n et p sont des entiers positifs, a', b' et c' sont 20 nécessairement entiers positifs, a, b et c étant entiers positifs ou nuls.

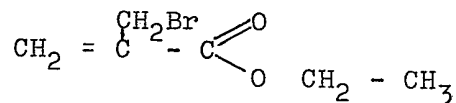
L'invention sera mieux comprise, et d'autres caractéristiques apparaîtront, en se reportant à la description qui suit, donnant notamment la méthode de synthèse de la composition dans différents 25 cas, un exemple de synthèse et d'utilisation,

METHODE DE SYNTHESE :

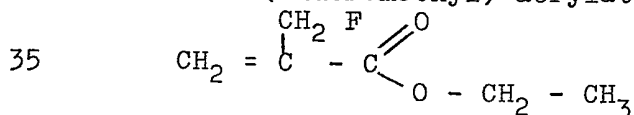
La composition est préparée par copolymérisation ou terpolymérisation des  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle.

30 Parmi les  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates intéressants, on peut citer :

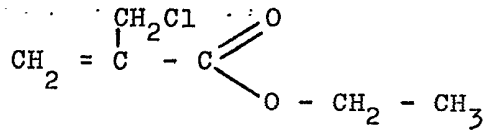
- 1'  $\alpha$ -(bromométhyl) acrylate d'éthyle



- 1'  $\alpha$ -(fluorométhyl) acrylate d'éthyle

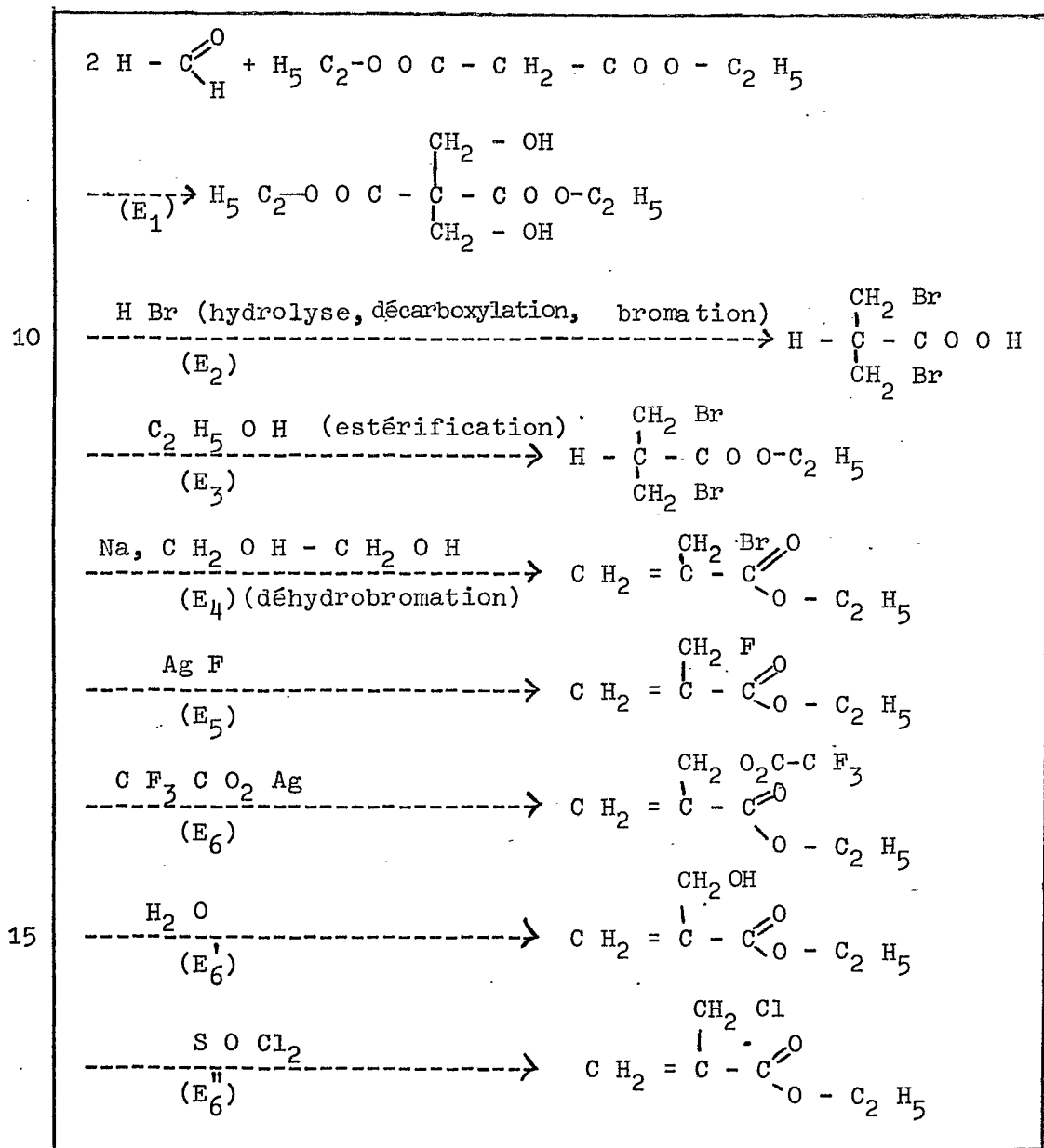


- 1'α -(chlorométhyl) acrylate d'éthyle



La synthèse de ces monomères met en jeu plusieurs étapes qui apparaissent sur le schéma réactionnel reproduit au tableau 5 1. Il est à noter que les composés fluoré et chloré s'obtiennent à partir du monomère bromé.

TABLEAU 1



2461967

Les étapes  $E_1$  à  $E_4$ , pour la synthèse du monomère bromé, consistent à :

- ( $E_1$ ) : préparer du bis (hydroxyméthyl) malonate de diéthyle par condensation du formol et du malonate de diéthyle ;
- 5 ( $E_2$ ) : former l'acide  $\beta, \beta'$  -dibromoisobutyrique par action de H Br sur le bis-(hydroxyméthyl) malonate de diéthyle ;
- ( $E_3$ ) : estérifier l'acide par de l'éthanol pour former du  $\beta, \beta'$ -dibromoisobutyrate d'éthyle ;
- 10 ( $E_4$ ) : déhydrobromer l'ester ainsi obtenu par de l'éthylène glycolate de sodium entraînant la formation d'  $\alpha$ -(bromométhyl) acrylate d'éthyle.

L'étape  $E_5$ , pour le monomère fluoré consiste à substituer du fluor au brome par action du fluorure d'argent, entraînant la formation d'  $\alpha$ -(fluorométhyl) acrylate d'éthyle.

Les étapes  $E_6$ ,  $E_6'$ ,  $E_6''$  pour le monomère chloré consistent à :

- ( $E_6$ ) : faire agir du trifluoroacétate d'argent sur l' $\alpha$ -(bromométhyl) acrylate d'éthyle, entraînant la formation d'  $\alpha$ -(trifluoroacétoxyméthyl) acrylate d'éthyle ;
- 20 ( $E_6'$ ) : hydrolyser ce composé d'où formation d'  $\alpha$ -(hydroxyméthyl) acrylate d'éthyle ;
- ( $E_6''$ ) : faire agir du chlorure de thionyle sur l'  $\alpha$ -(hydroxyméthyl) acrylate d'éthyle pour former l'  $\alpha$ -(chlorométhyl) acrylate d'éthyle.
- 25

L'obtention, à partir de ces monomères, de monomères halogénés de surcroît sur le radical ester est réalisé par transestérification à partir des alcools halogénés correspondants en utilisant des catalyseurs habituels dans une réaction de ce type.

La copolymérisation ou la terpolymérisation de ces monomères est ensuite réalisée en les mélangeant dans un solvant adéquat, par exemple le benzène. Un catalyseur de polymérisation radicalaire est ajouté : le peroxyde de benzoyle. Ce mélange est chauffé à 80° C pendant 48 heures. Après refroidissement, on isole les polymères formés par précipitation dans un non solvant, par exemple le méthanol.

35

D'autres catalyseurs de polymérisation radicalaire sont utilisables, par exemple le 2, 2 azo-bis-isobutyronitrile.

PROCEDE D'UTILISATION :

Le procédé d'utilisation de la composition de photomasquage  
5 selon l'invention en tant que matériau de transfert d'image est  
particulièrement simple et conforme aux règles de l'art. Elle  
est dissoute dans un solvant adéquat, par exemple la méthyl-  
4 pentanone-2 puis déposée en couche mince (typiquement 0,5 à  
1  $\mu$ m) par centrifugation sur un substrat (silicium oxydé par  
10 exemple).

Après chauffage à une température optimale, destiné à  
éliminer le solvant résiduel et à augmenter l'adhérence des couches, le  
substrat enduit de la composition est irradié en vue de provoquer des  
scissions de chaînes, dans la couche mince donc de rendre  
15 celle-ci plus soluble dans un mélange de révélation approprié.

Différents rayonnements sont utilisables, aussi bien de  
type électronique que photonique : rayonnement  $\gamma$  émis par exem-  
ple par des sources classiques (telles que  $^{137}_{55}\text{Cs}$  ou  $^{60}_{27}\text{Co}$ )  
ou rayonnement ultra-violet "lointain" ( $200 < \lambda < 300$  nm) prove-  
20 nant par exemple d'une lampe au deutérium, enfin rayonnement  
X, en particulier le rayonnement X "mou" ( $4 < \lambda < 50$  Å), soit continu  
(synchrotron dans un anneau de stockage), soit provenant de l'émi-  
sion de raies caractéristiques.

EXEMPLE DE SYNTHÈSE :

25 L'exemple de synthèse ci-après est relatif à l'élaboration  
d'un copolymère de l' $\alpha$ -(fluorométhyl) acrylate d'éthyle et de  
l' $\alpha$ -(bromométhyl) acrylate d'éthyle en proportion molaire  
relative 1/1.

0,019 g (0,05 % de la masse totale) de peroxyde de benzoyle  
30 sont dissous dans une solution de benzène (21,9 g soit 25 cm<sup>3</sup>)  
contenant 6,6 g (0,05 mole) d' $\alpha$ -(fluorométhyl) acrylate d'éthyle  
et 9,65 g (0,05 mole) d' $\alpha$ -(bromométhyl) acrylate d'éthyle, tous  
deux préalablement distillés. La solution est chauffée à reflux  
de la masse réactionnelle pendant 48 Heures. Après refroidisse-  
35 ment, elle est diluée avec 50 cm<sup>3</sup> d'acétone puis coulée dans du  
méthanol (2 litres). Le copolymère, qui précipite, est recueilli  
par filtration, lavé au méthanol puis séché sous vide pendant

96 heures. La masse de produit sec obtenue correspond à un taux de transformation de l'ordre de 50 %.

EXEMPLE D'UTILISATION :

L'exemple d'utilisation ci-après rend compte de l'utili-  
5 sation du copolymère cité précédemment :  $\alpha$ -(fluorométhyl)  
acrylate d'éthyle -  $\alpha$ (bromométhyl) acrylate d'éthyle en tant  
que matériau de masquage lors d'une irradiation par des rayons  
X mous. Ce copolymère est dissous dans la méthyl-4 pentanone-2  
de façon à obtenir une solution à 15 % en poids à partir de la-  
10 quelle il est déposé en film mince (0,5  $\mu$ m d'épaisseur) par  
centrifugation sur une pastille de silicium oxydé en surface.

La pastille recouverte du film mince est recuite à 180° C  
pendant 30 minutes pour éliminer le solvant résiduel. Elle  
est alors irradiée sous vide par des rayons X de 21,6 Å de  
15 longueur d'onde (anticathode de Cr) à travers un masque. La  
durée de l'irradiation est "optimisée" de façon à obtenir la  
dissolution totale de la couche de résine dans les zones irra-  
diées après révélation.

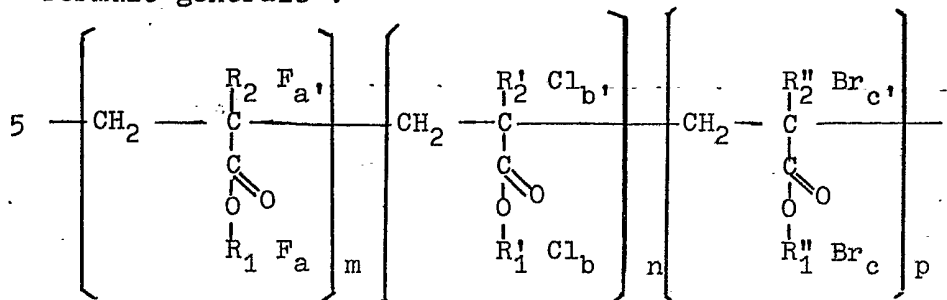
De façon plus générale, les masques de fabrication  
20 obtenus à l'aide d'une telle composition dégradable sous l'action  
d'un rayonnement, font partie de l'invention.

De tels masques sont utilisés en microélectronique, pour  
la fabrication de composants électroniques, notamment de cir-  
cuits intégrés.

25 Ils peuvent également être utilisés en optique intégrée,  
pour la fabrication de composants opto-électroniques.

REVENDEICATIONS

1. Composition de photomasquage suivant la revendication 1 du brevet principal, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule générale :



dans laquelle  $R_1, R'_1, R''_1, R_2, R'_2, R''_2$  désignent des radicaux  
10 alkyles dont la chaîne principale contient de 1 à 10 atomes de carbone, les symboles F, Cl et Br qui désignent le fluor, le chlore et le brome étant affectés d'indices a, b, c, a', b' et c' représentant le nombre de ces atomes, qui sont des entiers positifs ou nuls, m, n, p, étant également des entiers  
15 positifs ou nuls.

A) Cas des copolymères :

- 1°) Si m et n sont entiers positifs alors que p est nul, a' et b' sont nécessairement entiers positifs, a et b étant entiers positifs ou nuls ;
- 20 2°) Si m et p sont entiers positifs alors que n est nul, a' et c' sont nécessairement entiers positifs, a et c étant entiers positifs ou nuls ;
- 3°) Si n et p sont entiers positifs alors que m est nul, b' et c' sont nécessairement entiers positifs, b et c étant entiers positifs ou nuls.
- 25

B) Cas des terpolymères :

Si m, n et p sont entiers positifs, a', b' et c' sont nécessairement entiers positifs, a, b et c étant entiers positifs ou nuls.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en  
30 ce qu'elle est un copolymère d'  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle substitués par du fluor et du chlore (p = 0).

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est un copolymère d'  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle substitués par du fluor et du brome (n = 0).

5 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est un copolymère d'  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle substitués par du chlore et du brome (m = 0).

10 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est un terpolymère d'  $\alpha$ -(halogénoalkyl) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle substitués par du fluor, du chlore et du brome (m, n, p  $\neq$  0).

15 6. Procédé de fabrication d'une composition de photomasquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte la copolymérisation d'au moins 2 parmi les trois dérivés fluorés, chlorés, bromés d'  $\alpha$ -(halogénoalkyle) acrylates d'alkyle ou d'halogénoalkyle, par chauffage en présence de catalyseurs de polymérisation de type radicalaire.

20 7. Masque de fabrication obtenu à l'aide d'une composition de photomasquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'elle est dégradable sous l'action de l'un des rayonnements suivants : gamma, X, ultraviolet, électrons.