

19



Octrooiraad  
Nederland

11 Publikatienummer: 9201996

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: 9201996

22 Indieningsdatum: 16.11.92

51 Int.Cl.<sup>5</sup>:  
H01L 21/027, C08F 283/12,  
C08G 77/38, C08G 77/385,  
G03F 7/075, G03F 7/40

43 Ter inzage gelegd:  
16.06.94 I.E. 94/12

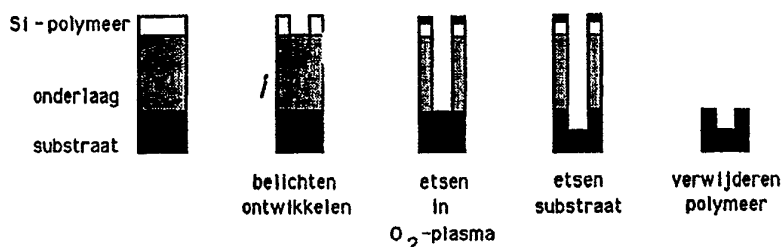
71 Aanvrager(s):  
Technische Universiteit Delft te Delft en  
Rijksuniversiteit Groningen te Groningen

72 Uitvinder(s):  
Emile Willibrordus Jacobus Marie van der Drift  
te Zwijndrecht. Johan Christoph van de Grampel  
te Paterswolde. Robert Puyenbroek te Gronin-  
gen. Bernard André Corneille Rousseeuw te  
Delft

74 Gemachtigde:  
Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.  
Vereenigde Octroobureaux  
Nieuwe Parklaan 97  
2587 BN 's-Gravenhage

54 Werkwijze voor het vervaardigen van microstructuren

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een microstructuur in elektrische geleiders, halfgeleiders en isolatoren onder toepassing van een meerlaagsresistsysteem, waarbij in de afbeeldingslaag een siliciumhoudend polymeer voorzien van chemisch labiele zijgroepen, en een initiator worden toegepast, welke initiator onder invloed van bestraling een katalysator genereert, die op zijn beurt genoemde zijgroepen chemisch modificeert en waarbij het siliciumgehalte van genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling van zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxyde gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer, op een meerlaagsresistsysteem met positieve en/of negatieve toon voor het vervaardigen van microstructuren, alsmede op siliciumhoudende polymeren die daarvoor geschikt zijn.



NL A 9201996

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Titel: Werkwijze voor het vervaardigen van microstructuren

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een microstructuur in elektrische geleiders, halfgeleiders en isolatoren onder toepassing van een meerlaagsresistsysteem, op een meerlaagsresistsysteem met  
5 positieve en/of negatieve toon voor het vervaardigen van microstructuren, alsmede op siliciumhoudende polymeren die daarvoor geschikt zijn.

In de onderzoekswereld van de resisten zijn op dit ogenblik twee hoofdstromingen in het ontwikkelen van nieuwe  
10 producten te onderscheiden:

- resisten met hoge gevoeligheid op basis van een door katalyse versterkte belichtingsreactie
- resisten voor hoge laterale resolutie op basis van ingebouwd silicium en zuurstofplasma processing

15 Dwars door de bovengenoemde items speelt ook nog de trend om voor wat betreft optisch gevoelige resisten naar steeds kleinere golflengten te gaan.

Resisten met een gekatalyseerde belichtingsreactie zijn in hoofdzaak zuiver organisch-chemische polymeren. Aan  
20 het polymeer wordt een z.g. initiator toegevoegd. Een ingestraald quantum (b.v. een foton of een electron) genereert door omzetting van het initiator-molecuul een reactief product, bij voorbeeld een proton, dat vervolgens als katalysator gaat fungeren in de chemische omzetting van een veelvoud van  
25 resistmoleculen. Deze z.g. chemische amplificatie is in allerlei vormen ontwikkeld. De meest voorkomende variant is de zuur gekatalyseerde belichtingsreactie waarin door belichting een  $H^+$  ion ontstaat dat vervolgens een veelvoud aan polymeeromzettingen teweeg brengt.

30 Zowel positieve als negatieve resisten zijn gerealiseerd. Er zijn zelfs systemen ontwikkeld die

9201996

afhankelijk van de polariteit van de ontwikkelvloeistof positief of negatief zijn. De initiatoren zijn zodanig ontworpen dat de belichtingsreactie door fotonen (diep UV), electronen of X-ray quanta kan worden veroorzaakt. Al deze  
5 resisten worden gebruikt in een éénlaags masker en zijn niet geschikt voor de ultrahoge resolutie die in meerlaagsmasker benaderingen haalbaar is.

Siliciumhoudende resistsystemen steunen op het principe dat na belichting selectief silicium in de toplaag  
10 van het masker achterblijft. Dat kan in een tweelaags configuratie geschieden, waarbij de onderlaag een organisch-chemisch polymeer is en de toplaag bestaat uit een siliciumhoudend polymeer. In de toplaag wordt via belichting het patroon gegenereerd. Dat kan evenwel ook in een éénlaags  
15 configuratie waarbij na belichting van een normaal organisch-chemisch resistsysteem selectief siliciumhoudende moleculen in de onbelichte oppervlakken worden ingebouwd door blootstelling aan geschikte dampen of vloeistoffen. In beide configuraties volgt als eindstap een zuurstofplasma waarbij de niet-  
20 siliciumhoudende gedeelten worden geëetst in het plasma en de siliciumhoudende gedeelten met een hoge laterale nauwkeurigheid blijven staan. Voor de éénlaagsvariant zijn er allerlei productontwikkelingen gaande, zowel met betrekking tot de stralingsgevoelige acceptor-polymeren als de in te  
25 bouwen siliciumhoudende moleculen.

In de tweelaags-maskervariant zijn siliciumhoudende resisten ontwikkeld op basis van polysiloxanen die vanwege het hoge siliciumgehalte een uitstekende etsbestendigheid hebben maar die lithografisch gezien niet erg gevoelig zijn. Deze  
30 resistsystemen hebben alle een negatieve toon: wat belicht wordt, blijft na ontwikkeling staan.

Er zijn ook siliciumhoudende polymeren gesynthetiseerd waarbij de hoofdketen zuiver organisch is en het silicium via zijketens is ingebouwd. Deze polymeren kunnen  
35 een uitstekende gevoeligheid hebben, maar de etsbestendigheid is onvoldoende vanwege het betrekkelijk lage siliciumgehalte.

In deze klasse zijn zowel positieve als negatieve resisten gerealiseerd.

In de opzet met een tweelaagsmasker zijn de afbeeldingsfunctie en de feitelijke maskerfunctie gescheiden  
5 in twee aparte lagen, met het voordeel dat een superieure resolutie wordt verkregen.

Het procedé van een tweelaagsmasker gaat als volgt (zie ook figuur 1): na belichting en ontwikkeling van het patroon in de bovenste (afbeeldings)laag wordt vervolgens via  
10 droogetsen in zuurstofplasma's het patroon met een laterale nauwkeurigheid van ca. 5 nm overgebracht in de onderste maskerlaag. Daarna kan in fluorhoudende (F) en/of chloorhoudende (Cl) plasma's de feitelijke patroonoverdracht in de onderliggende materiaallaag plaatsvinden. Voor de  
15 onderste maskerlaag zijn polymeren ontwikkeld die aan de gewenste etskarakteristieken voldoen: 1) goed etsbaar in zuurstofplasma en 2) zo goed mogelijk bestand tegen F- en Cl-plasma's.

Zoals reeds aangegeven is, zijn de volgende  
20 hoofdkenmerken daarbij essentieel voor de bovenlaag:

1. Hoge gevoeligheid en hoog contrast bij de patroondefinitie;
2. Hoge etsbestendigheid voor zuurstofplasma's bij de patroonoverdracht;

25 De algemene situatie was tot aan het tijdstip van de onderhavige uitvinding, dat producten of het ene of het andere hoofdkenmerk hebben.

Doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen van siliciumhoudende resistsystemen voor tweelaagsmasker  
30 doeleinden, die:

- 1) een hoge gevoeligheid hebben door een op katalyse gebaseerde belichtingsreactie en
- 2) een hoge etsbestendigheid hebben in zuurstofplasma's.

Een volgend doel is het realiseren van resisten die  
35 afhankelijk van de polariteit van de ontwikkelaar een positieve en/of negatieve toon hebben.

De onderhavige uitvinding is meer in het bijzonder gericht op de lithografische werking van nieuwe siliciumhoudende resistsystemen voor microfabricage. Dit zijn zowel resistsystemen met een positieve toon als met een  
5 negatieve toon of een combinatie van beide.

Volgens een eerste variant van de uitvinding betreft deze een werkwijze voor het aanbrengen van een microstructuur in elektrische geleiders, halfgeleiders en isolatoren onder toepassing van een meerlaagsresistsysteem, waarbij in de  
10 afbeeldingslaag een siliciumhoudend polymeer, dat voorzien is van chemisch labiele zijgroepen, en een initiator worden toegepast, welke initiator onder invloed van bestraling een katalysator genereert, die op zijn beurt genoemde zijgroepen chemisch modificeert en waarbij het siliciumgehalte van  
15 genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling met zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxide gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer.

Volgens een tweede variant van de uitvinding betreft deze een meerlaagsresistsysteem met positieve en/of negatieve  
20 toon, voor het vervaardigen van microstructuren, dat gekenmerkt wordt doordat de afbeeldingslaag een siliciumhoudend polymeer voorzien van chemisch labiele zijgroepen, en een initiator bevat, welke initiator onder invloed van bestraling een katalysator genereert, die op zijn  
25 beurt genoemde zijgroepen chemisch modificeert en waarbij het siliciumgehalte van genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling met zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxide gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer.

Volgens een derde variant van de uitvinding betreft  
30 deze een drietal groepen nieuwe polymeren die geschikt zijn voor toepassing bij de eerste twee aspecten van de uitvinding.

De uitvinding berust onder meer op de toepassing van de specifieke polymeren bij microlithografie, waarbij één van de essentiële aspecten daarin gelegen is, dat in het  
35 siliciumhoudende polymeer onder invloed van een gekatalyseerde belichtingsreactie één of meer groepen chemisch gemodificeerd wordt, waarna met behulp van een geschikte ontwikkelaar het

belichte of juist het niet belichte gedeelte verwijderd kan worden.

Een ander belangrijk aspect van het siliciumhoudende polymeer is, dat het siliciumgehalte zodanig hoog is, dat bij  
5 behandeling met zuurstofplasma, zoals ook gebruikt wordt voor het etsen, een in hoofdzaak gesloten netwerk van siliciumoxide gevormd wordt.

Als gevolg hiervan wordt bij de gebruikelijke etsing met zuurstofplasma in eerste instantie een laag siliciumoxide  
10 gevormd aan het oppervlak van het masker. Daardoor is het mogelijk de afbeelding met zeer grote nauwkeurigheid over te brengen op de daaronder liggende lagen.

In het polymeer dat voor de bovenlaag gebruikt wordt dienen derhalve chemisch labiele zijgroepen aanwezig te zijn,  
15 welke onder invloed van een door een initiator gegenereerde katalysator, veelal een proton, chemisch omgezet worden met een hoge efficiency, dat wil zeggen die chemisch amplificeerbaar zijn.

De polymeren die deze zijgroepen bevatten kunnen  
20 verschillende structuren bezitten. Een eerste groep bestaat uit de polymeren met een SiO hoofdketen, met daaraan aangebracht de chemisch labiele zijgroepen (formule 3), waarin

A een  $\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH-CH}_3 \\ \diagup \end{array}$  of een  $\text{---CH}_2\text{-CH}_2\text{---}$  groep voorstelt.

Een tweede groep heeft ook een op SiO gebaseerde  
25 structuur, maar dan in de vorm van een zogenaamd ladderpolymeer (formule 13), waarin R een dihydroxy- of een methoxy-dihydroxygroep voorstelt.

Een derde groep bestaat uit organisch-chemische copolymeren, met chemisch labiele zijgroepen en daarop geënte  
30 siloxaan-macromeren. Onder siloxaan-macromeren of siliciumhoudende macromeren verstaat men in dit verband siloxaanpolymeren die geënt kunnen worden op de hoofdketen. Een voorbeeld daarvan is de verbinding met de formule 8 van het formuleblad, waarin n een geheel getal is dat de  
35 polymerisatiegraad van het siloxaan aanduidt. De hoeveelheid

silicium in het polymeer is van belang voor de eigenschappen ervan.

Geschikte monomeren die labiele zijgroepen bevatten zijn de monomeren zoals de gemodificeerde styrenen  
5 (4-t-butoxycarboxyloxy-styreen, of 4-t-butoxystyreen), of t-butylmethacrylaat, maar men kan bij voorbeeld ook een glycidyl-groep bevattend monomeer toepassen, zoals glycidylmethacrylaat. Voorbeelden van geschikte combinaties van van monomeren in een polymeer van deze derde groep zijn  
10 gegeven in de formules 9-12 van het formuleblad.

De aangegeven componenten in de copolymeren zullen in het algemeen random aanwezig zijn in het copolymeer, waarbij v, x en y de molaire aandelen van elk monomeer in het copolymeer aanduiden.

15 In formule 9 is m gelijk aan 0 of 1, dat wil zeggen dat de formule betrekking heeft op zowel 4-t-butoxycarboxyloxy- als op 4-t-butoxystyreen.

Essentiëel is, dat uit het polymeer na belichting en ontwikkeling, bij behandeling in zuurstofplasma een sluitend  
20 netwerk van siliciumoxide gevormd wordt. Daarmee bereikt men, dat in de eerste seconden van de behandeling met zuurstofplasma in de bovenste nanometers van het materiaal een netwerk van siliciumoxide gevormd wordt, dat de bovenlaag afsluit voor verdere oxidatie, zodat een zeer goede en scherpe  
25 overdracht van het beeld verkregen wordt.

Volgens de uitvinding is het onder meer van belang voor alle polymeren, dat de zijketens voorzien zijn van labiele chemische groepen, zoals b.v. t-butoxygroepen, dan wel t-butoxycarboxyloxygroepen of epoxygroepen, welke op basis van  
30 een gekatalyseerde belichtingsreactie een positieve en/of negatieve toon opleveren.

De inbouw van deze chemisch labiele zijgroepen kan op diverse manieren geschieden. Bij de polymeren die gebaseerd zijn op siloxanen kan men dit bij voorbeeld doen door  
35 hydrosilylering van een polyhydrosiloxaan met een geschikte  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigde verbinding, bij voorbeeld 4-t-butoxycarboxyloxy-styreen, 4-t-butoxystyreen of t-butylmethacrylaat.

De additie van genoemde  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigde verbinding kan zowel geschieden via de  $\alpha$  als via de  $\beta$  koolstof, hetgeen resulteert in de twee geven betekenissen van de term A in bij voorbeeld formule 3.

5 Bij de polymeren gebaseerd op een organisch-chemische 'backbone' kan men de chemisch labiele groep later aanbrengen aan de hoofdketen, of, en dit heeft de voorkeur, kan men een monomeer dat de chemisch labiele zijgroep bevat in de hoofdketen inpolymeriseren. De silicium-macromeer (of  
10 siliciumhoudend macromonomeer) houdende zijgroep kan tegelijk ingebouwd worden als comonomeer, maar het is ook mogelijk het macromeer later te enten op de hoofdketen.

In deze polymeren kan men naast de twee reeds besproken componenten eventueel ook andere in hoofdzaak niet  
15 reactieve monomeren opnemen, ter verbetering van de eigenschappen van het polymeer. Geschikte monomeren zijn bij voorbeeld styreen,  $\alpha$ -methylstyreen, broomstyreen, acrylaten methacrylaten en andere  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigde verbindingen.

Een andere component van de bovenlaag is de  
20 initiator. Deze initiator dient onder invloed van bestraling een katalysator te genereren, welke een veelvoud van omzettingen in het polymeer katalyseert. Dergelijke katalysatoren zijn op zich bekend, bij voorbeeld voor de toepassing in één-laags maskers met volledig organisch-  
25 chemische polymeren. Volgens de uitvinding wordt bij voorkeur een initiator toegepast die een katalysator voor de zuur gekatalyseerde chemische amplificatie genereert. Voorbeelden van dergelijke initiatoren zijn sulfoniumzouten, of  
iodoniumzouten.

30

De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden.

## Voorbeelden

### *Algemene procedures en materialen*

- 5 Alle reacties worden uitgevoerd onder droge, zuurstofvrije stikstof onder gebruikmaking van standaard Schlenk technieken. Tetrahydrofuraan (THF) (Janssen) wordt gedroogd op molecular sieves (4Å) en vervolgens vanaf natrium/benzofenon onder stikstof gedestilleerd. Toluëen
- 10 (Janssen) wordt gedroogd op natrium en vanaf dit droogmiddel onder stikstof gedestilleerd. Diethylether wordt gedroogd met watervrij calciumchloride en vervolgens vanaf natrium onder stikstof gedestilleerd. n-Hexaan (Merck) wordt gedroogd op natrium en vervolgens vanaf natrium onder stikstof
- 15 gedestilleerd. De p.a. oplosmiddelen 2-propanol (Merck), methanol (Merck), chloroform (Merck) en dichloormethaan (Merck) worden gebruikt zoals ontvangen.
- 4-t-Butoxycarbonyloxystyreen (TBCS, formule 2) wordt gesynthetiseerd volgens de methode van J.M.J. Fréchet, E.
- 20 Eichler, H. Ito en C.G. Willson, Polymer 24 (1983) 995 en extra gezuiverd over een aluminiumoxidekolom (Merck II-III, 70-230 mesh, ASTM), waarbij hexaan als eluens wordt gebruikt. 4-t-Butoxystyreen (formule 4) wordt gesynthetiseerd volgens de methode van D.A. Coulon, J.V. Crivello, J.L. Lee en M.J.
- 25 O'Brien, Macromolecules 22(1989) 509. p-Broomstyreen (Janssen) wordt gebruikt zoals verkregen. t-Butylmethacrylaat (TBMA, formule 5) (Tokyo Kasei Kogyo Co.) wordt in vacuum gedestilleerd over calciumhydride en onder stikstof bij -20 °C bewaard. Glycidylmethacrylaat (GMA) (Janssen) wordt in vacuum
- 30 gedestilleerd over calciumhydride. Benzoylperoxide (BPO) (Aldrich) wordt gebruikt zoals verkregen. De vloeistoffen 3,4 dihydro-2H-pyraan (Janssen) en 3,4-dihydro-2-methoxy-2H-pyraan (Janssen) worden gedestilleerd over calciumhydride en bewaard onder droge stikstof. Hexamethyl-cyclotrisiloxane (D<sub>3</sub>,
- 35 formule 6) (Hüls-Petrarch) wordt gesublimeerd onder vacuum en bewaard onder stikstof bij -20 °C. De polymethylhydrosiloxanen PMHS<sub>35</sub> (Merck) en PMHS<sub>80</sub> (Petrarch) worden voor gebruik

gedroogd onder vacuum bij 40 °C. Polyfenylsilsesquioxaan ( $M_n=9500$ ,  $D=3,5$ ) (Petrarch), fenyltriethoxysilaan (Petrarch) en 3-(methacryloxy)propyl-dimethylchlorosilaan (Petrarch) worden gebruikt zoals ontvangen. Karstedt katalysator  
5 (Petrarch) wordt gebruikt zoals verkregen. Azobis(isobutyronitril) (AIBN, Janssen) wordt omgekristalliseerd uit methanol en bewaard bij 10 °C.

#### Voorbeeld 1

10

#### *Hydrosilylering van PMHS<sub>35</sub> met TBCS*

##### *synthese*

In een uitgestookt schlenkvat wordt 0,51 g (0,23 mmol) PMHS<sub>35</sub>, 3,6 g (16,8 mmol) TBCS en 10 ml toluen  
15 gebracht. Aan de kleurloze oplossing worden 3 druppels Karstedt-katalysator toegevoegd. Na 24 uur roeren bij 32 °C wordt de lichtgele oplossing geprecipiteerd in 150 ml methanol. De methanol wordt van de gele vaste stof gedecanteerd waarna het product 3 maal gewassen wordt met 10  
20 ml methanol. Vervolgens wordt het product opgelost in 10 ml toluen en 3 uur geroerd met enkele spatelpuntjes actieve kool. De actieve kool wordt afgefiltreerd waarna de toluen-oplossing geprecipiteerd wordt in 150 ml methanol. De methanol wordt gedecanteerd en vervolgens wordt het witte vaste  
25 polymeer gedroogd onder hoog vacuum bij kamertemperatuur. De totale opbrengst is 0,95 g (53%).

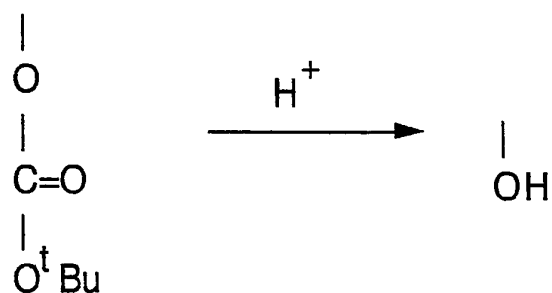
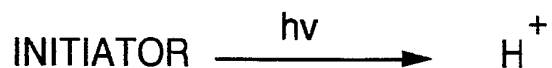
Op dezelfde wijze, ook weer met een ongeveer tweevoudige overmaat TBCS, wordt de hydrosilylering van PMHS<sub>80</sub>  
30 uitgevoerd. Opbrengst 55%.

Gelijk aan de bovenstaande syntheses worden ook hydrosilyleringsreacties uitgevoerd met 4-t-butoxystyreen (TBS) en t-butylmethacrylaat (TBMA). Opbrengst voor combinatie  
35 van TBS met PMHS<sub>35</sub> 40%; voor PMHS<sub>80</sub> 50%. Opbrengst voor combinatie van TBMA met PMHS<sub>35</sub> 30%; voor PMHS<sub>80</sub> 40%.

9201996

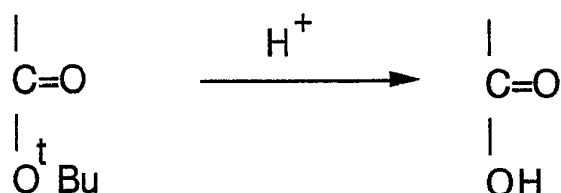
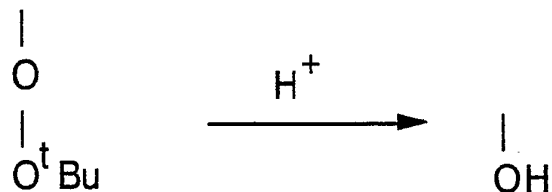
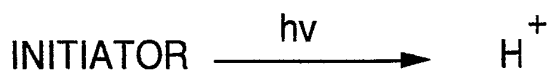
*Lithografische werking*

De carbonyloxy-groep in elke zijketen wordt o.i.v. de toegevoegde initiator omgezet in een OH-groep:



5

Afhankelijk van de polariteit van de ontwikkelaar lost of het oorspronkelijke carbonyloxy-product (apolair) of de gevormde alcohol (polair) op. Het resistsysteem heeft dus een positieve of negatieve toon. Volgens een vergelijkbaar  
 10 mechanisme gaan de t-butoxy-ether en t-butoxy-estergroepen in de verbindingen van polysiloxanen met TBS en TBMA over in respectievelijk het overeenkomstige alcohol en carbonzuur:



### Voorbeeld 2

#### 5 *Poly(4-t-butoxycarbonyloxystyreen) -g- poly(dimethylsiloxaan)*

##### *Synthese*

Een 50% (gewicht) oplossing van D<sub>3</sub> in THF wordt grondig ontgast, gevolgd door toevoeging van een  
 10 stoichiometrische hoeveelheid (1,5 M) t-butyllithium in pentaan, onder stikstofatmosfeer en magnetisch roeren. Na 3 uur wordt het reactiemengsel gekoeld tot 0 °C gevolgd door toevoeging van [3-(methacryloxy)propyl]dimethylchlorosilaan. Het reactiemengsel wordt gedurende 1 uur krachtig geroerd bij  
 15 kamertemperatuur. Het macromeer wordt nu neergeslagen in methanol. Het LiCl wordt verwijderd door het macromeer over een kolom van aluminiumoxide met diethylether als eluens te zuiveren. Onder vacuüm wordt het product, dat nagenoeg in kwantitatieve opbrengst wordt verkregen, gedroogd bij  
 20 kamertemperatuur.

Vervolgens wordt het macromeer in een 20% (gewicht) oplossing in toluen via een vrij radicaal mechanisme

gepolymeriseerd met TBCS met 2 mol % (gebaseerd op comonomeer) azo-bis(isobutyronitril) als initiator. De oplossing werd ontgast en gedurende 3 dagen bij 60°C geroerd, gevolgd door toevoeging van een kleine hoeveelheid CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Het copolymeer met TBCS wordt neergeslagen in 2-propanol en vervolgens intensief gewassen met 2-propanol. Het copolymeer wordt gedroogd in vacuüm. Opbrengst 70%.

*Lithografische werking*

10 Het mechanisme is zoals in voorbeeld 1 aangegeven. Afhankelijk van de polariteit van de ontwikkelaar heeft het resistsysteem dus een positieve of negatieve toon.

Voorbeeld 3

15

*Poly(t-butylmethacrylaat)-g-poly(dimethylsiloxaan)*

*synthese*

20 Het macromeer (zie voorbeeld 2) wordt in een 20% (gewicht) oplossing in toluen via een vrij radicaal mechanisme gepolymeriseerd met TBMA met 2 mol % (gebaseerd op comonomeer) azo-bis(isobutyronitril) als initiator. Het copolymeer met TBCS wordt neergeslagen in 2-propanol. De ruwe copolymeer oplossing wordt gezuiverd via dialyse. Het gedialyseerde product wordt opgelost in chloroform en neergeslagen in methanol/water (3:1). Het gezuiverde copolymeer eindproduct wordt gedroogd in vacuüm. Opbrengst 90%.

30

*Lithografische werking*

Het mechanisme is zoals in voorbeeld 1 aangegeven. Afhankelijk van de polariteit van de ontwikkelaar heeft het resistsysteem dus een positieve of negatieve toon.

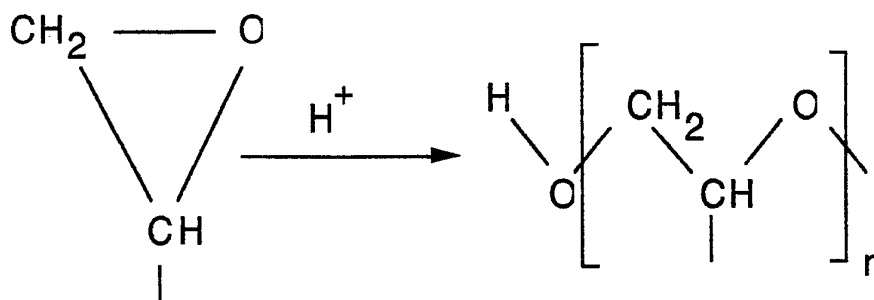
Voorbeeld 4*Poly(glycidylmethacrylaat) -g- poly(dimethylsiloxaan)*

5                    In een uitgestookte tweehalskolf uitgerust met  
 sceptum wordt 1,04 g GMA, 0,15 g macromeer, 2,5 ml butanon,  
 1,5 ml benzeen en 30 mg BPO gebracht. Dit wordt 3 maal ontgast  
 en vervolgens 3 uur bij 64 °C geroerd. Dan wordt aan het  
 visceuze reactiemengsel 1 ml dichloormethaan toegevoegd en nog  
 10 15 minuten geroerd. Het polymeer wordt in 120 ml 2-propanol  
 geprecipiteerd. Het witte, vlokkige polymeer wordt  
 afgefiltreerd en 3 maal gewassen met 2-propanol. Tenslotte  
 wordt het polymeer bij 50 °C onder vacuum gedroogd. Opbrengst  
 45%.

15

*Lithografische werking*

Het initiator molecuul genereert onder invloed van de  
 belichting een zuur wat vervolgens katalytisch de onderstaande  
 condensatiereactie doet verlopen. Het product is onoplosbaar.  
 20 Het resistsysteem heeft een negatieve toon.



25

Voorbeeld 5

*Copolymeer van p-broomstyreen, glycidylmethacrylaat en het siliciumhoudende macromeer.*

5

Dezelfde procedure als bij voorbeeld 4 wordt toegepast met dien verstande dat daarbij 1,04 g GMA, 0,15 g macromeer en 0,16 g p-broomstyreen wordt gebruikt. Na 18,5 uur wordt aan de visceuze oplossing 1 ml dichloormethaan  
10 toegevoegd en nog 15 minuten geroerd. Het polymeer wordt geprecipiteerd in 150 ml 2-propanol waarna het witte neergeslagen polymeer wordt afgefiltreerd en 3 maal gewassen met 15 ml 2-propanol. Tenslotte wordt het polymeer gedroogd bij 50 °C onder vacuum. Opbrengst aan wit vast polymeer  
15 bedroeg 89%.

*Lithografische werking*

Het mechanisme is zoals in voorbeeld 4 aangegeven. Het resistsysteem heeft een negatieve toon.

20

Voorbeeld 6

*Tetrahydropyranyl protected polysilsesquioxaan*

25

*synthese*

Een oplossing van 3,16 mmol polyfenylsilsesquioxaan ( $M_n=9500$ ) en 7,43 mmol 3,4-dihydro-2H-pyraan of 3,4-dihydro-2-methoxy-2H-pyraan in 20 ml THF wordt bij 0 °C druppelsgewijs toegevoegd aan 6 ml met HCl ververzadigde diethylether. Na  
30 roeren van dit mengsel gedurende 3 dagen bij kamertemperatuur wordt de witte oplossing twee keer geextraheerd met 3% KOH oplossing. De organische laag wordt gedroogd over watervrij  $MgSO_4$ , gefiltreerd en ingedampt onder verlaagde druk. Het vaste witgekleurde polymeer wordt gedroogd onder hoog vacuum  
35 bij 60 °C. Opbrengst 86% (met 3,4-dihydro-2H-pyraan) en 84% (met 3,4-dihydro-2-methoxy-2H-pyraan).

*Lithografische werking*

- De initiator genereert onder invloed van de belichting een zuur wat vervolgens katalytisch een condensatiereactie doet verlopen. Het product is onoplosbaar.
- 5 Het resistsysteem heeft een negatieve toon.

VO 5290

CONCLUSIES

1.           Werkwijze voor het aanbrengen van een microstructuur in elektrische geleiders, halfgeleiders en isolatoren onder toepassing van een meerlaagsresistsysteem, waarbij in de afbeeldingslaag een siliciumhoudend polymeer voorzien van  
5 chemisch labiele zijgroepen, en een initiator worden toegepast, welke initiator onder invloed van bestraling een katalysator genereert, die op zijn beurt genoemde zijgroepen chemisch modificeert en waarbij het siliciumgehalte van genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling met  
10 zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxide gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer.
2.           Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd siliciumhoudend polymeer voorzien van chemisch labiele zijgroepen, gekozen is uit de groep bestaande uit polymeren  
15 waarvan de hoofdketen silicium en zuurstof atomen bevat, polymeren waarvan de hoofdketen gebaseerd is op koolstofatomen, welke polymeren tevens silicium bevattende macromere zijgroepen bevatten, en Si-O-Si ladderpolymeren.
3.           Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat  
20 als genoemd siliciumhoudend polymeer een polymeer toegepast wordt met een hoofdketen op basis van  $(-\text{SiO}-)_n$ , welke keten één of meer substituenten bevat met een labiele chemische groep.
4.           Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat  
25 de labiele chemische groep gekozen is uit t-butoxy-styreen, t-butoxycarbonyloxy-styreen, t-butylmethacrylaat en epoxy.
5.           Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat genoemd siliciumhoudend polymeer een homo- of copolymeer is van een  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigd monomeer met een chemisch labiele  
30 zijgroep en een  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigd monomeer met een siliciumhoudende zijgroep.

9201996

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat een van de polymeren met de formules 9-12 van het formuleblad wordt toegepast.
7. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat  
5 genoemd Si-O-Si ladderpolymeer voldoet aan formule 13 van het formule blad.
8. Meerlaagsresistsysteem met positieve en/of negatieve toon, voor het vervaardigen van microstructuren, met het kenmerk, dat de afbeeldingslaag een siliciumhoudend polymeer  
10 voorzien van chemisch labiele zijgroepen, en een initiator bevat, welke initiator onder invloed van bestraling een katalysator genereert, die op zijn beurt genoemde zijgroepen chemisch modificeert en waarbij het siliciumgehalte van genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling met  
15 zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxide gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer.
9. Meerlaagsresistsysteem volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat genoemd siliciumhoudend polymeer gekozen is uit de groep bestaande uit polymeren waarvan de hoofdketen  
20 silicium en zuurstof atomen bevat, polymeren waarvan de hoofdketen gebaseerd is op koolstofatomen, welke polymeren tevens silicium bevattende macromere zijgroepen bevatten, en Si-O-Si ladderpolymeren.
10. Siliciumhoudend polymeer geschikt voor toepassing  
25 bij de werkwijze volgens conclusie 1-7, of het systeem volgens conclusies 8 of 9, waarvan de hoofdketen silicium en zuurstof atomen bevat, terwijl de chemisch labiele zijgroep een groep bevat die onder invloed van een gekatalyseerde belichtingsreactie amplificerbaar is en waarbij het  
30 siliciumgehalte van genoemd polymeer zodanig is, dat bij behandeling met zuurstofplasma een sluitend netwerk van siliciumoxide gevormd wordt op het oppervlak van het polymeer.
11. Siliciumhoudend polymeer volgens conclusie 10, gekenmerkt door formule 3 van het formuleblad.
- 35 12. Siliciumhoudend polymeer geschikt voor toepassing bij de werkwijze volgens conclusie 1-9, waarvan de hoofdketen

gebaseerd is op koolstofatomen, welk polymeer chemisch labiele zijgroepen en silicium bevattende zijgroepen bevat.

13. Siliciumhoudend polymeer volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het een homo- of copolymeer is van een  $\alpha$ ,  $\beta$ -  
5 onverzadigd monomeer met een chemisch labiele zijgroep en een  $\alpha$ ,  $\beta$ -onverzadigd monomeer met een siliciumhoudende zijgroep.
14. Siliciumhoudend polymeer volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het voldoet aan een van de formules 9-12 van het formuleblad.
- 10 15. Siliciumhoudend polymeer volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het voldoet aan de formule 13 van het formuleblad

9201996

