(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 300 326 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.06.93**

(51) Int. Cl.[5]: **C08G 73/10**, G03F 7/016, G03F 7/022

(21) Anmeldenummer: **88111088.6**

(22) Anmeldetag: **12.07.88**

(54) **Hydroxypolyimide und daraus hergestellte hochtemperaturbeständige Positivphotoresists.**

(30) Priorität: **21.07.87 US 76098**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.89 Patentblatt 89/04

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 92 524

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 68, Nr. 16, 15. April 1968, Seite 6720, Zusammenfassung Nr. 69434r, Columbus, Ohio, US; V.V. KORSHAK et al.: "Synthesis of aromatic polyimides containing hydroxyl groups", & Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. 1968(1), 226

(73) Patentinhaber: **HOECHST CELANESE CORPORATION**
Route 202-206 North
Somerville, N.J. 08876(US)

(72) Erfinder: **Khanna, Dinesh N.**
39 Musket Avenue
West Warwick, RI 02893(US)
Erfinder: **Müller, Werner H., Dr.**
22 Coveside Court
East Greenwich, RI 02818(US)

(74) Vertreter: **Neubauer, Hans-Joachim, Dr. et al**
c/o Hoechst Aktiengesellschaft, Zentrale Patentabteilung Kalle-Albert, Postfach 3540,
Rheingaustrasse 190-196
W-6200 Wiesbaden (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.6/3.3.1)

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hydroxypolyimide und damit hergestellte wäßrig-alkalisch entwickelbare, hochtemperaturbeständige, positivarbeitende Photoresistgemische.

Positivresistgemische und deren Verwendung sind bekannt. Sie werden im allgemeinen aus alkalilöslichen Phenolformaldehyd-Novolaken und licht- bzw. strahlungsempfindlichen 1,2-Chinondiaziden hergestellt. Solche Positivresists sind z.B. in den US-A-3,666,473, 4,115,128 und 4,173,470 beschrieben.

Die herkömmlichen Positivresists auf der Basis von Novolaken haben eine begrenzte Dimensionsstabilität bei hoher Temperatur und eignen sich deshalb nicht gut für die Anwendung in modernen Hochtemperaturverfahren. Hitzebeständige Negativresists sind aus den US-A-3,957,512; 4,045,223; 4,088,489, der US-B-30,186 (Reissue) und aus der DE-A-34 11 659 bekannt. In den US-A-4,093,461; 4,339,521 und 4,395,482 werden hitzebeständige Positivresists beschrieben. Man kennt auch die Vorteile der Positivresists gegenüber den Negativresists, z.B. die höhere Auflösung und die Belichtungszeitkonstanz in Gegenwart von Sauerstoff.

Die durch Belichten und Enwickeln der Photoresistschicht erzeugte Reliefstruktur eignet sich für verschiedene Verwendungszwecke, beispielsweise als Belichtungsmaske oder Schablone, wie sie bei der Herstellung von miniaturisierten integrierten elektronischen Bauteilen oder bei der Druckplattenherstellung eingesetzt wird.

Zu den für die praktische Anwendung eines Resistgemischs wichtigen Eigenschaften zählen z.B. die Löslichkeit des Resists in dem für das Beschichten verwendeten Lösemittel, die Lichtempfindlichkeit des Resists, der Entwicklungskontrast, die Löslichkeit in einem umweltfreundlichen Enwickler, das Auflösungsvermögen, die Resisthaftung, die Dimensionsstabilität bei hohen Temperaturen und die Abriebfestigkeit.

Die Lichtempfindlichkeit ist wichtig für einen Photoresist, insbesondere dort, wo mehrere Belichtungen erforderlich sind, z.B. wenn mehrfach nebeneinander mit der gleichen Vorlage belichtet wird, oder wo Licht mit verminderter Intensität verwendet wird, z.B. bei der Projektionsbelichtung. Eine richtig bemessene Lichtempfindlichkeit ist für die Herstellung von hochaufgelösten Reliefstrukturen in der Mikroschaltungstechnik von größter Bedeutung; eine zu hohe Lichtempfindlichkeit kann zum Beispiel zu einer Einengung des Verarbeitungsspielraums führen.

Der Begriff Auflösungsgrad bzw. Auflösungsvermögen bezieht sich auf die Fähigkeit eines Resists, die kleinsten, in gleichen Abständen voneinander angeordneten Linienpaare und dazwischenliegenden Gräben einer bei der Belichtung verwendeten Maske mit einem hohen Maß an Flankensteilheit in den entwickelten, freigelegten Gräben wiederzugeben. Bei vielen technischen Anwendungen, insbesondere bei der Herstellung von miniaturisierten elektronischen Bauelementen, muß ein Resist einen hohen Auflösungsgrad (in der Größenordnung von etwa 1 µm) aufweisen.

Die Fähigkeit eines Resists zur Wiedergabe solch kleiner Abmessungen ist äußerst wichtig bei der Herstellung von LSI-Schaltungen auf Siliciumchips und ähnlichen Bauelementen.

Es ist bereits mehrfach versucht worden, hochtemperaturbeständige Positivresists mit den oben beschriebenen erwünschten Eigenschaften herzustellen. Aus der US-A-4,093,461 ist zum Beispiel ein hitzebeständiges Positivresistgemisch aus einem Naphthochinondiazid und dem Polykondensationsprodukt eines aromatischen Dianhydrids (Pyromellithsäureanhydrid) mit einem aromatischen Diamin (4,4'-Diaminodiphenylether) bekannt. Die Eigenschaften des in dieser Patentschrift beschriebenen Positivresists werden in der US-A-4,395,482 (Spalte 1, Zeilen 46-64) kritisch beurteilt. Dort wird darauf hingewiesen, daß das Positivresistgemisch aus der US-A-4,093,461 eine begrenzte Lagerfähigkeit, eine unzureichende Beständigkeit gegen alkalische Ätzlösungen und relativ geringe Löslichkeitsunterschiede zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen des Resists aufweist.

Bisher war der Einsatz von bebilderbaren Polyimid-Resistsystemen durch eine zu geringe Lichtempfindlichkeit, die übermäßige Volumenkontraktion und Probleme mit der Lagerfähigkeit begrenzt. Die außergewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften und die Hochtemperaturbeständigkeit von Polyimiden machten sie an sich besonders geeignet für die Halbleiterfertigung. Sie lassen sich z.B. als dielektrische Schichten, Sperrschichten für α-Teilchen in Speichervorrichtungen, Ionenimplantationsmasken und Passivierungsschichten einsetzen. Ziel vieler Entwicklungsprogramme war die Entwicklung eines einfachen, zuverlässigen und kostengünstigen strahlungsempfindlichen Polyimidsystems, das man mit den üblichen photolithographischen Verfahren verarbeiten könnte. Diesem Ziel galten auch die Arbeiten von R. Rubner, H. Ahne, E. Kuhn und G. Kolodziej in Phot. Sci. & Eng. 23(5), S. 303-309, (1979) und H. Ahne, H. Krüger, E. Pammer and R. Rubner: "Polyimide Synthesis, Characterization and Application", Hrsg. K.L. Mittal, Bd. 2, SS. 905-918, Plenum Press (1984). Die in diesen Veröffentlichungen beschriebenen Grundsysteme bestehen aus Polyamidcarbonsäure-Polymeren mit seitenständigen photoreaktiven Gruppen. Materialien auf der Basis dieser chemischen Struktur wiesen jedoch bisher die Nachteile einer schlechten Lagerfähigkeit, einer

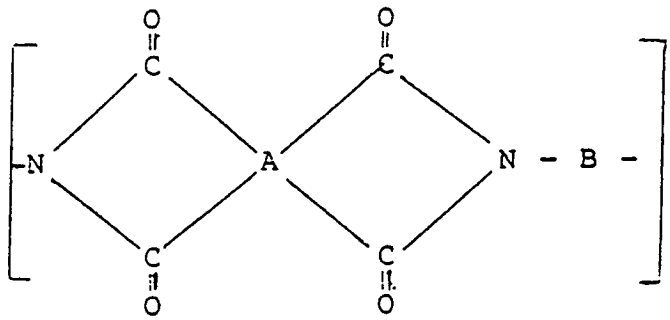
geringen Lichtempfindlichkeit und einer übermäßig starken Strukturkontraktion nach dem Entwickeln bzw. nach dem Aushärten auf. Diese Materialien ergaben zwar hochaufgelöste Strukturen, erforderten jedoch Belichtungszeiten von 10 Minuten oder länger. Auch die Lagerfähigkeit war schlecht, insbesondere bei den für das Aufbringen dicker Schichten benötigten hochkonzentrierten Lösungen; und die beim Aushärten eintretende Kontraktion der ursprünglichen Strukturen betrug bis zu 60 %.

Aromatische Polyimide mit freien Hydroxygruppen, hergestellt durch Umsetzung von Pyromellitsäuredianhydrid mit entweder 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxy-biphenyl, 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-propan oder Bis-(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-methan sind in Chemical Abstracts, Band 68, Nr. 18, Seite 6720, Referat Nr. 69434r, beschrieben.

Ein strahlungsempfindliches Gemisch, das neben einem organischen chromophoren Azid ein Polyimid aus aromatischen Tetracarbonsäuren und aromatischen Diaminen enthält, ist aus der EP-A 0 092 524 bekannt. Das Polyimid ist gekennzeichnet durch einen Mindestgehalt an aliphatischen Gruppen und/oder Brückengruppen, es kann jedoch auch freie Hydroxygruppen aufweisen, da unter den als Ausgangsmaterialien genannten aromatischen Diaminen 5,5'-Oxy-bis-(2-amino- phenol) und 5,5'-Sulfonyl-bis-(2-amino-phenol) aufgeführt sind. Weitere Hinweise auf hydroxygruppenhaltige Polyimide sind der EP-A nicht zu entnehmen.

Aufgabe der Erfindung war es, neue Polyimide zur Verfügung zu stellen, die als Schutz- und Planarisierungsschichten in der Photoresisttechnik sowie als Bindemittel für mit wäßrigen Alkalien entwickelbare Photoresistgemische guter Lagerfähigkeit geeignet sind, die bei der Verarbeitung eine geringe Volumkontraktion, eine hohe Auflösung und Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß wird ein Polyimid mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I



(I)

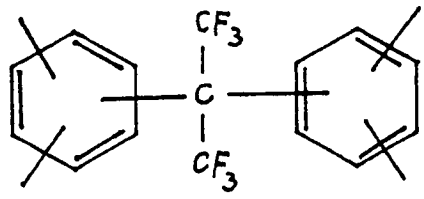
vorgeschlagen, worin

A der Rest einer Verbindung mit mindestens einem aromatischen Sechsring ist, wobei jede der vier Carbonylgruppen an ein anderes aromatisches Kohlenstoffatom von A gebunden ist und wobei jeweils zwei Carbonylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, und

B der Rest einer Verbindung mit mindestens einem aromatischen Sechsring und mindestens einer Hydroxygruppe ist,

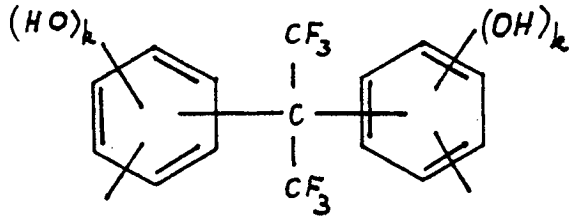
mit der Maßgabe,

daß entweder der Rest A der Formel IIIa



(IIIa)

oder der Rest B der Formel IVa



(IVa)

worin k für eine ganze Zahl von O bis 3 steht,
oder daß der Rest A der Formel IIIa und der Rest B der Formel IVa entspricht.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Photoresistgemisch vorgeschlagen, das als wesentliche Bestandteile eine lichtempfindliche Verbindung und ein Polyimid enthält.

Das erfindungsgemäße Photoresistgemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyimid eine Verbindung der vorstehenden Formel I ist.

Aus den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemischen können hochtemperaturbeständige Reliefstrukturen mit ausgezeichneter Auflösung und Haftung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyimide lassen sich ferner zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Schutzüberzüge verwenden.

Die erfindungsgemäßen Hydroxypolyimide werden im allgemeinen durch Lösungskondensation von z.B. 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-perfluorpropan mit einem Dianhydrid einer Tetracarbonsäure hergestellt. Ein Teil des 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-perfluorpropans kann durch ein anderes Diamin-Comonomeres ersetzt werden, das keine phenolischen Hydroxygruppen enthält, um die Löslichkeit des Polymeren in wäßrig-alkalischen Lösungen in dem für das Beschichten verwendeten Lösemittel zu erhöhen. Die Löslichkeit des Polyimids im Entwickler kann auch dadurch reduziert oder seine Löslichkeit im Lösemittel dadurch erhöht werden, daß man einen Teil der Hydroxygruppen in dem Polymeren umsetzt, z.B. acyliert.

Es hat sich auch gezeigt, daß die Löslichkeit des Polyimids in Lösemitteln und seine Entwickelbarkeit in alkalischen Medien durch die Wahl des Aminophenols und des Dianhydrids gesteuert werden kann.

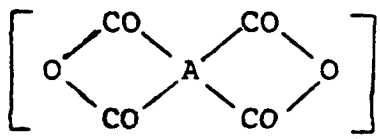
Beispiele für bevorzugte Dianhydride sind 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluorpropan-dianhydrid (6F-Dianhydrid), 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) und Bis-(dicarboxyphenyl)etherdianhydrid.

Die Lichtempfindlichkeit des erfindungsgemäßen Resists kann z.B. auf Werte zwischen etwa 10 mJ/cm^2 und etwa 300 mJ/cm^2 eingestellt werden. Dieses Ergebnis wird durch Steuerung der Zusammensetzung der Polyimidkomponente erreicht.

Die Positivresists dieser Erfindung können nach dem Belichten in herkömmlicher Weise in einem wäßrig-alkalischen Entwickler entwickelt werden und ergeben feine Reliefstrukturen, die sich für die Anwendung in der Mikroelektronik und zur Herstellung von Druckplatten eignen. Diese Resists besitzen eine hohe thermische Stabilität (250 - 350 ° C), eine verbesserte Lichtempfindlichkeit, eine bessere Löslichkeit in den allgemein verwendeten Beschichtungslösemitteln und ein ausgezeichnetes Haftvermögen. Im Vergleich zu bekannten Resists auf Basis von Polyamidcarbonsäuren als Polyimidvorstufen haben die erfindungsgemäßen Resists eine hervorragende Lagerfähigkeit. Die Resistgemische können ohne Gelbildung und ohne Beeinträchtigung der Lichtempfindlichkeit oder Viskosität über längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert werden.

Neben ihrer Verwendung in hochtemperaturbeständigen Positivresists können die erfindungsgemäßen Polyimide auch für die Herstellung von hochhitzebeständigen Schutzüberzügen eingesetzt werden.

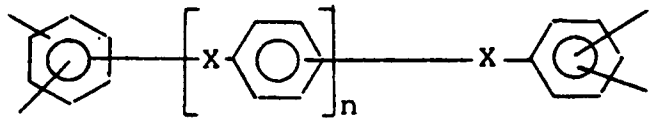
Die erfindungsgemäßen Polyimide werden durch Kondensation mindestens eines hydroxy-substituierten aromatischen Diamins H_2N-B-NH_2 mit mindestens einem aromatischen Dianhydrid



hergestellt.

Die Gruppierungen A und B in der oben angegebenen Formel I können gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy- oder andere inerte Reste substituiert sein.

Die vierwertige Gruppierung A besteht vorzugsweise aus gegebenenfalls substituierten Benzol-, Naphthalin- oder Polyphenylkernen mit bis zu vier, insbesondere zwei Phenylringen bzw. Mischungen daraus. Sie hat insbesondere die Formel III



(III)

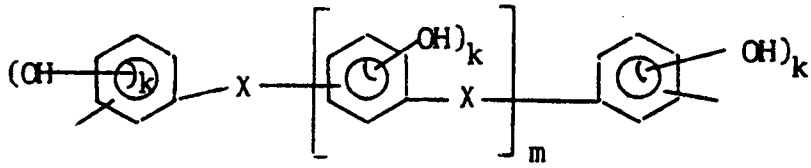
worin

X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2 eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n 0, 1 oder 2 ist.

Beispiele für die Gruppe X sind $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ und CH_3CCF_3; Hexafluorpropyliden-, Carbonyl- und Ethergruppen werden bevorzugt.

Die Gruppierung B besteht vorzugsweise aus Benzol- oder Polyphenylkernen mit bis zu sechs, insbesondere zwei Benzolringen bzw. Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Gruppierungen B der Formel IV



(IV)

worin

X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2, eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

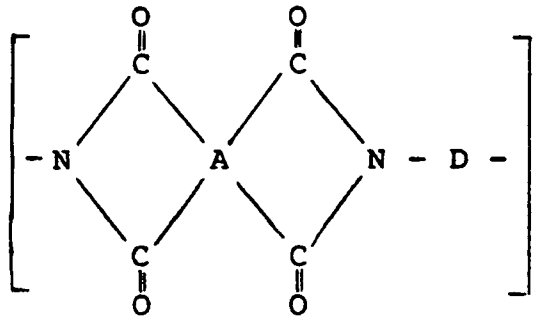
m eine Zahl von 0 bis 4 und

k für jeden Benzolring unabhängig eine Zahl von 0 bis 3 ist,

wobei der Rest B insgesamt mindestens eine OH-Gruppe enthält.

X ist besonders bevorzugt eine Hexafluorpropylidengruppe.

Ein Teil der aromatischen, hydroxy-substituierten Gruppierungen B kann durch aromatische Gruppierungen D ersetzt werden, die keine Hydroxy-Substituenten enthalten, so daß sich ein Copolyimid mit Einheiten der oben angegebenen Formel I und Einheiten der allgemeinen Formel II ergibt:



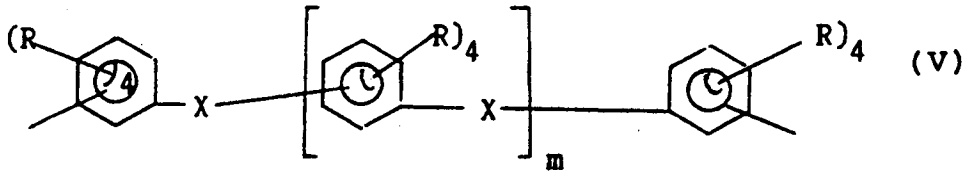
(II)

worin D ein von Hydroxygruppen freier aromatischer Rest mit mindestens einem aromatischen Sechsring ist und A die oben angegebene Bedeutung hat. D besteht aus aromatischen, zweiwertigen Kernen oder Mischungen daraus, die keine Hydroxy-Substituenten enthalten. Das Polyimid enthält bis zu 80, vorzugsweise bis zu 50 und insbesondere bis zu 30 mol-% an Einheiten der Formel II, bezogen auf die Summe der

Einheiten I und II.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Copolyimide durch Anfügen aliphatischer und alicyclischer Gruppen oder Reste an die Polyimidkette weiter modifiziert werden. Die aliphatische und/oder alicyclische Komponente kann hydroxysubstituiert sein, wenn sie als die Diaminkomponente vorliegt. Der Anteil an aliphatischen und alicyclischen Gruppen sollte höchstens 50 mol-%, vorzugsweise höchstens 30 mol-% des Copolyimids betragen.

Die Gruppierung D ist vorzugsweise eine zweiwertige Gruppe entsprechend der Formel V



(V)

worin

X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2, eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R für jeden Fall unabhängig ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und

m eine Zahl von 0 bis 4 ist.

In der Formel V ist m vorzugsweise 0 und X vorzugsweise eine Hexafluorpropylidengruppe.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyimide geeignete aromatische Dianhydride sind zum Beispiel Pyromellithsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalin-tetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,5,6-Naphthalin-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Diphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid, 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluorpropandianhyrid, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfondianhydrid, 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäuredianhydride, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)etherdianhydrid, 2,2-Bis-(2,3-dicarboxyphenyl)propandianhydrid; 1,1-Bis-(2,3-dicarboxyphenyl)ethandianhydrid, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)methandianhydrid, Bis-(2,3-dicarboxyphenyl)-sulfondianhydrid und Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid. Die Verfahren zur Herstellung dieser aromatischen Dianhydride sind bekannt und z.B. in den US-A-3,310,573; 3,408,411; 3,553,282 und 4,030,948 beschrieben.

Beispiele für hydroxy-substituierte aromatische Diamine der Formel NH_2-B-NH_2 sind: 3,3'-Dihydroxybenzidin, 3,4'-Diamino-3',4-dihydroxy-biphenyl, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diamino-diphenyloxid, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diamino-diphenylsulfon, 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)propan, Bis-(3-hydroxy-4-aminophenyl)-methan, 2,4-Diaminophenol, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diamino-benzophenon, 1,1-Bis-(3-hydroxy-4-aminophenyl)-ethan, 1,3-Bis-(3-hydroxy-4-aminophenyl)propan, 2,2-Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propan und 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan.

Ihre Herstellung ist bekannt und zum Beispiel in J. Polymer Sci., Bd. 20, Ss. 2381-2391, (1982), beschrieben.

Ein Teil der hydroxy-substituierten aromatischen Diamine kann, wie oben erwähnt, durch ein Diamin der Formel NH_2-D-NH_2 ersetzt werden, worin D die oben angegebene Bedeutung hat.

Beispiele für aromatische Diamine der Formel NH_2-D-NH_2 sind:

m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3'-Diaminophenylether, 3,4'-Diaminodiphenylether, 1,3-Bis-(aminophenoxy)benzol, 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol, Benzidin, 3,3'-Dimethoxy-benzidin, 3,3'-Dimethyl-benzidin, 3,3'-Diethyl-benzidin, 3,3'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylpropan, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 2,2'-Bis-(4-aminophenyl)perfluorpropan, α,α-Bis-(aminophenyl)-p-diisopropylbenzol, 1,3-Bis-(4-aminophenoxy)benzol, 2,2-Bis-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-hexafluorpropan, 2,2-Bis-(3-aminophenyl)-hexafluorpropan, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, 4,4'-Bis-(p-aminophenoxy)-diphenylsulfid, 4,4'-Bis-(3-aminophenoxy)-diphenylsulfid, 4,4'-Bis-(p-aminophenoxy)-diphenylsulfon, 4,4'-Bis-(3-aminophenyl)-sulfon, 2,2-Bis-(4-aminophenoxy-phenyl)-propan und Gemische dieser Verbindungen.

Für die Herstellung von Copolyimiden geeignete aliphatische und alicyclische Diamine sind z.B.:

1,2-Bis-(3-aminopropoxy)ethan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Decamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, Bis-(3-aminopropyl)sulfid, 3-Hydroxyhexamethylendiamin, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, 2,6-Diaminocyclohexanol.

Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Copolyimiden geeignete aliphatische und alicyclische Dianhydride sind zum Beispiel: Ethylentetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Butan-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentan-tetracarbonsäuredianhydrid und 2,3,5,6-Cyclohexan-tetracarbonsäuredianhydrid.

Von den Polyimiden sind diejenigen besonders bevorzugt, die aus 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-perfluorpropan und 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluorpropandianhydrid erhalten worden sind. Weitere Beispiele für bevorzugte Polyimide sind solche, die aus dem gleichen Diamin und einem der folgenden Dianhydride: Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)ether-dianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid und 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluorpropandianhydrid hergestellt werden. Bevorzugte Diamin-Comonomere sind z.B. 2,2-Bis-(3-aminophenyl)-hexafluorpropan und 2,2-Bis-(4-aminophenyl)-hexafluorpropan.

Es können auch Gemische aus den Diamin- und Dianhydrid-Monomeren verwendet werden, was zu Copolyimiden mit hervorragenden Eigenschaften führt. Besonders bevorzugt werden Polyimide, die mindestens 50 mol-%, insbesondere mindestens 70 mol-%, Einheiten aus 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan enthalten.

Das Polyimid kann auch nach der Polymerisation modifiziert werden, indem man z.B. einen Teil der Hydroxygruppen in dem Polymeren mit einem Acylierungsmittel mit bis zu 10 C-Atomen, z.B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Diketen acyliert.

Die erfindungsgemäßen Polyimide werden nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt; im allgemeinen durch Kondensation in Lösung bei erhöhter Temperatur unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator (siehe z.B. EP-A-0 163 518).

Die Polyimide dieser Erfindung eignen sich für die Herstellung von positiv arbeitenden Photoresistgemischen. Diese Resistgemische enthalten ein Polyimid, wie oben beschrieben, und eine strahlungs- bzw. lichtempfindliche Verbindung.

Die Verwendung von strahlungsempfindlichen Verbindungen, z.B. o-Chinondiaziden ist bekannt, z.B. aus "Light-Sensitive Systems" von J. Kosar, Verlag John Wiley & Sons, New York, 1965, Kapitel 7.4. Als strahlungsempfindiche Verbindungen können substituierte Naphthochinondiazide eingesetzt werden, die normalerweise in Positivresists verwendet werden. Solche strahlungsempfindlichen Verbindungen sind zum Beispiel in den US-A-2,797,213; 3,106,465; 3,148,983; 3,130,047; 3,201,329; 3,785,825 und 3,802,885 beschrieben. Geeignet sind z.B. die Kondensationsprodukte aus 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5- oder -4-sulfonylchlorid mit Phenolen, z.B. Hydroxybenzophenonen.

Im allgemeinen kann jede strahlungsempfindliche Verbindung oder jedes strahlungsempfindliche Gemisch mit den erfindungsgemäßen Hydroxypolyimiden verwendet werden, sofern 1.) die Verbindung oder das Gemisch die Löslichkeit des Polyimids im Entwickler unterbindet und 2.) die Verbindung oder das Gemisch bei der Belichtung mit aktinischer Strahlung direkt oder indirekt in Moleküle mit erhöhter Löslichkeit, Klebrigkeit oder Flüchtigkeit umgewandelt wird. Solche strahlungsempfindlichen Gemische sind aus den US-A-4,247,611 und 4,619,998 bekannt.

Strahlungsempfindliche Gemische, wie sie aus den oben genannten Patenten bekannt sind, bestehen aus einer strahlungsempfindlichen Verbindung, die bei Belichtung Säure bildet und einer zweiten Verbindung mit mindestens einer durch Säure spaltbaren Gruppe.

Beispiele für säurespaltbare Verbindungen sind:

A. Verbindungen mit mindestens einer Orthocarbonsäureester- und/oder Carbonsäureamidacetalgruppe, wobei die Verbindungen auch polymeren Charakter haben können und die oben genannten Gruppen als Bindeglieder in der Hauptkette oder als seitenständige Gruppen anwesend sein können.

B. Polymere Verbindungen mit wiederkehrenden Acetal- und/oder Ketalgruppen, in denen vorzugsweise beide α-Kohlenstoffatome der für die Bildung der Gruppen erforderlichen Alkohole aliphatisch sind.

Säurespaltbare Verbindungen des Typs A als Komponenten von strahlungsempfindlichen Gemischen sind in den US-A-4,101,323 und 4,247,611 ausführlich beschrieben, während Gemische mit Verbindungen des Typs B Gegenstand der US-A-4,189,323 sind.

Zu den geeigneten säurespaltbaren Verbindungen zählen z.B. auch die aus der DE-C-23 06 248 bekannten bestimmten Aryl-alkylacetale und -aminale. Weitere Verbindungen dieser Art sind Enolether und Acyliminocarbonate, wie sie in den EP-A-0 006 626 und 0 006 627 beschrieben sind.

Als strahlungsempfindliche, bei Bestrahlung säurebildende oder säureabspaltende Bestandteile können zahlreiche bekannte Verbindungen und Mischungen verwendet werden, z.B. Diazoniumsalze, Phosphoniumsalze, Sulfoniumsalze und Jodoniumsalze oder Halogenverbindungen, Chinondiazidsulfonsäurechloride und Organometall/Organohalogen-Kombinationen. Geeignete Diazoniumsalze sind die Verbindungen mit einem nutzbaren Absorptionsbereich zwischen 300 und 600 nm. Im allgemeinen werden diese Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodoniumverbindungen in Form ihrer in organischen Lösemitteln löslichen Salze, normalerweise als Abscheidungsprodukte mit komplexen Säuren, z.B. Borfluorwasserstoff-, Hexafluorphosphor-, Hexafluorantimon- oder Hexafluorarsensäure eingesetzt. Auch Derivate von positiv

arbeitenden o-Chinondiaziden können verwendet werden. Aus dieser Gruppe von Verbindungen wird 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurechlorid bevorzugt, weil bei dessen Belichtung drei Säurefunktionen gebildet werden, die bei der Spaltung der Polyacetale und Polyketale ein relativ hohes Maß an Intensivierung bewirken.

Grundsätzlich können alle als Radikalstarter bekannten organischen Halogenverbindungen, z.B. solche, die mehr als ein an ein Kohlenstoffatom oder einen aromatischen Ring gebundenes Halogenatom enthalten, als halogenhaltige, zur Bildung von Halogenwasserstoffsäure befähigte strahlungsempfindliche Verbindungen verwendet werden. Beispiele für solche Verbindungen sind aus den US-A-3,515,552;3,536,489; 3,779,778 und 3,395,475 bekannt. Ferner können bestimmte substituierte Trichlormethylpyrone, wie sie in der US-A-4,101,323 beschrieben sind, und die aus der US-A-4,189,323 bekannten 2-Aryl-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazine als säurebildende Komponenten verwendet werden.

Beispiele für geeignete säurebildende Verbindungen sind:
4-(Di-n-propylamino)-benzoldiazoniumtetrafluoroborat, 4-p-Tolylmercapto-2,5-diethoxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat, 4-p-Tolylmercapto-2,5-diethoxy-benzoldiazonium-tetrafluoroborat, Diphenylamin-4-diazoniumsulfat, 4-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron, 4-(3,4,5-Trimethoxy-styryl)-6-trichlormethyl-2-pyron, 4-(4-Methoxystyryl)-6-(3,3,3-trichlorpropenyl)-2-pyron, 2-Trichlormethyl-benzimidazol, 2-Tribrommethyl-chinolin, 2,4-Dimethyl-1-tribromacetyl-benzol, 3-Nitro-1-tribromacetyl-benzol, 4-Dibromacetylbenzoesäure, 1,4-Bis-dibrommethyl-benzol, Tris-dibrommethyl-s-triazin; 2-(6-Methoxy-naphth-2-yl)-, 2-(Naphth-1-yl)-, 2-(Naphth-2-yl)-, 2-(4-Ethoxyethyl-naphth-1-yl), 2-Benzopyran-3-yl)-, 2-(4-Methoxy-anthrac-1-yl)- und 2-(Phenanthr-9-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin.

Vor dem Aufbringen auf einen Schichtträger können der Lösung aus Polyimid, strahlungsempfindlicher Verbindung und Lösemittel noch Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Farbstoffe, Verlaufmittel, Weichmacher, Haftvermittler, Entwicklungsbeschleuniger, Lösemittel und nichtionische Tenside zugesetzt werden.

Beispiele für Farbstoffe, die den erfindungsgemäßen Photoresistgemischen zugesetzt werden können, sind: Methylviolett 2B (C.I.42 535), Kristallviolett (C.I. 42 555), Malachitgrün (C.I. 42 000), Viktoriablau B (C.I. 44 045) und Neutralrot (C.I. 50 040). Diese Farbstoffe werden in Anteilen von 1-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyimid und lichtempfindlicher Verbindung zugesetzt. Die Farbstoffzusätze verhelfen zu einer hohen Auflösung, indem sie die Reflexion des Lichts am Schichtträger verhindern.

Verlaufmittel können in einem Anteil von bis zu 5 Gew.-% vom gemeinsamen Gewicht von Polyimid und strahlungsempfindlicher Verbindung verwendet werden.

Geeignete Haftvermittler sind z.B. β-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan und γ-Aminopropyltriethoxysilan, die in einem Anteil bis zu 4 Gew.-% des Gesamtgewichts von Polyimid und strahlungsempfindlicher Verbindung eingesetzt werden können.

Als Entwicklungsbeschleuniger können z.B. Pikrinsäure, Nicotinsäure oder Nitrozimtsäure in einem Anteil bis zu 20 Gew.-% vom Geamtgewicht von Polyimid und strahlungsempfindlicher Verbindung zugesetzt werden. Diese Beschleuniger haben die Tendenz, die Löslichkeit der Resistbeschichtung sowohl in den belichteten als auch in den unbelichteten Bereichen zu erhöhen, und sie werden deshalb dort angewendet, wo es vor allem auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ankommt, auch wenn dabei möglicherweise ein gewisses Maß an Kontrast geopfert wird, d.h. der Entwickler löst die belichteten Bereiche der Resistbeschichtung zwar rascher, aber gleichzeitig verursachen die Entwicklungsbeschleuniger auch einen größeren Abtrag der Resistbeschichtung in den unbelichteten Bereichen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Resistgemische können die auf diesem Gebiet verwendeten, normalen im Handel erhältlichen Lösemittel eingesetzt werden. Die bei der Herstellung der Resistlösung verwendete Lösemittelmenge kann bis zu 95 % vom Gewicht der Lösung ausmachen. Die bekannten Polyimide sind in N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid nur begrenzt löslich, während die erfindungsgemäßen Polyimide eine verbesserte Löslichkeit in diesen und weiteren, für den kommerziellen Einsatz geeigneten Lösemitteln aufweisen. Geeignete Lösemittel sind z.B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Propylenglykolmonomethylether, Methylethylketon, Cyclohexanon, Butyrolacton und Mischungen daraus. Die bevorzugten Lösemittel sind N-Methylpyrrolidon und Propylenglykolmonomethylether.

Die Resistlösung kann nach einem in der Resisttechnik üblichen Verfahren auf einen Schichtträger aufgebracht werden, z.B. durch Tauchbeschichten, Sprühen oder Aufschleudern. Beim Aufschleudern kann z.B. der Feststoffgehalt der Resistlösung auf einen bestimmten Wert eingestellt werden, um bei vorgegebener Aufschleudervorrichtung und Zeitspanne für den Aufschleudervorgang eine Beschichtung der gewünschten Dicke zu erhalten. Geeignete Schichtträger sind z.B. Silicium, Aluminium, Polymere, Siliciumdioxid, dotiertes Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Tantal, Kupfer, Polysilicium, Keramik und Aluminium-Kupferlegierungen.

Die erfindungsgemäßen Resistgemische eignen sich insbesondere für das Aufbringen auf Siliciumwafer, die mit thermisch gezüchtetem Siliciumdioxid beschichtet sind, so wie sie für die Herstellung von

Mikroprozessoren und anderen miniaturisierten Bauelementen für integrierte Schaltungen verwendet werden. Ein Schichtträger aus Aluminium/Aluminiumoxid ist ebenfalls geeignet oder auch ein Schichtträger aus verschiedenen Polymeren, besonders aus transparenten Polymeren, z.B. Polyestern.

Bevorzugte Entwicklerlösungen für die strahlungsempfindlichen Gemische dieser Erfindung sind wäßrige Lösungen von anorganischen alkalischen Verbindungen, z.B. wäßrige Lösungen von Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natriumphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniummonohydrogenphosphat, Natriummetasilikat, Natriumbicarbonat, Ammoniak usw., wobei die Konzentration dieser Verbindungen zweckmäßig zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, liegt. Beispiele für solche Entwicklerlösungen sind in den US-A-3,110,596; 3,173,788 und 3,586,504 beschrieben.

Eine alkalische Lösung dieser Art kann je nach Bedarf auch bestimmte organische Lösemittel, wie Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Benzylalkohol usw.), und ein Tensid (z.B. Natrium-alkylnaphthalinsulfonat, Natriumlaurylsulfat usw.) enthalten.

Nachdem die Lösung des Resistgemischs auf den Schichtträger aufgebracht worden ist, wird dieser auf etwa 80 - 105 °C, z.B. auf etwa 90 °C, so lange erwärmt, bis das Lösemittel im wesentlichen vollständig vertrieben ist und nur eine dünne Schicht von etwa 1 µm Dicke aus dem Photoresistgemisch auf dem Schichtträger zurückbleibt. Auf den beschichteten Schichtträger kann dann mit aktinischem Licht jede gewünschte Struktur aufbelichtet werden, die mit Hilfe von geeigneten Masken, Negativen, Schablonen usw. erzeugt wird.

Die belichteten resistbeschichteten Schichtträger werden anschließend in eine Entwicklerlösung eingetaucht, die vorzugsweise, z.B. durch Einblasen von Stickstoff, in Bewegung gehalten wird.

Man beläßt die Schichtträger so lange im Entwickler, bis sich die gesamte oder im wesentlichen die gesamte Resistbeschichtung aus den belichteten Bereichen weggelöst hat.

Nach Entnahme der beschichteten Wafer aus der Entwicklerlösung kann eine Nacherhitzung erfolgen, durch die die Haftung der Beschichtung und ihre chemische Beständigkeit gegen Ätzlösungen und andere Substanzen erhöht werden sollen. Die erfindungsgemäßen Resistgemische weisen eine ausgezeichnete Haftfähigkeit auf Schichtträgern, wie Siliciumwafern, Aluminiumplatten, Glas, Polyesterfolien usw. auf. Zur Verarbeitung der Resists ist kein Haftvermittler erforderlich.

Nach dem Härten kann der entwickelte Schichtträger mit einer gepufferten Fluorwasserstoffsäure- oder alkalischen Ätzlösung behandelt werden. Die erfindungsgemäßen Resistgemische sind beständig gegen saure und alkalische Ätzlösungen und stellen einen wirksamen Schutz für die unbelichteten (resistbeschichteten) Bereiche des Schichtträgers dar. Der entwickelte und gehärtete Photoresist ergibt Reliefstrukturen mit sehr hoher Auflösung und hoher thermischer Stabilität.

Obwohl sich die obige Beschreibung auf ein Naßätzverfahren bezieht, können die erfindungsgemäßen Reliefstrukturen sowohl bei Naß- als auch bei Trockenätzverfahren eingesetzt werden. Die resultierenden Strukturen sind besonders gute Isolierschichten für Anwendungen in der Mikroschaltungstechnik, sie lassen sich als Masken für Aufdampfverfahren und Ionenimplantationsverfahren verwenden. Die erfindungsgemäßen Resists können ebenso bei der Herstellung von Druckplatten, Farbprüffolien, Transferfolien und anderen ähnlichen Anwendungen eingesetzt werden. Die Herstellung von Druckplatten unter Verwendung positiv arbeitender lichtempfindlicher Gemische ist zum Beispiel aus der US-A-3,493,371 bekannt.

Die Gemische können auch als normale Schutzüberzüge für viele Anwendungszwecke eingesetzt werden. So sind die erfindungsgemäßen Polyimide durch ihre hohe Löslichkeit zum Beispiel für hochtemperaturbeständige Schutzüberzüge an sich sowie für Resistanwendungen besonders geeignet. Bei einem typischen Beschichtungsvorgang wird ein Beschichtungsgemisch, das etwa 5 - 30 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polyimids in Lösung enthält, auf einen Träger aufgebracht. Das Beschichtungsgemisch kann gegebenenfalls noch Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Farbstoffe, Pigmente, flammenhemmende Stoffe, Füllstoffe und andere Hilfsstoffe in Anteilen bis zu 20 Gew.-% enthalten. Das Lösemittel wird bei einer Temperatur von im allgemeinen 90 - 150 °C vertrieben, wobei auch mit Unterdruck gearbeitet werden kann, um das Lösemittel leichter zu entfernen. Anschließend kann der polyimidbeschichtete Träger zur Härtung der Beschichtung weiter wärmebehandelt werden.

In den folgenden Beispielen werden die Verfahren zur Herstellung und Anwendung von erfindungsgemäßen Gemischen näher erläutert. In den Beispielen ist der Begriff Dunkelabtragsrate der Schicht auf Abtragsrate abgekürzt.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Hydroxypolyimids mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I mit A = 2,2-Diphenyl-perfluorpropan-3',3'',4',4''-tetrayl und B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-

phenyl)perfluorpropan-3',3''-diyl.

In einem 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Kühler, Wasserabscheider, mechanischem Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 7,32 g (0,02 mol) 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan (6F-Aminophenol) zusammen mit 128 ml Monochlorbenzol (MCB) (80%-ig) und 32 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) (20%ig) eingefüllt. Die Mischung wurde gerührt, bis man eine klare Lösung erhielt, und dann wurden 8,88 g (0,02 mol) 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluorpropan-dianhydrid zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde auf 90 ° C erhitzt, mit 0,04 g Paratoluolsulfonsäure (PTSA) versetzt und anschließend zum Rückfluß erhitzt (etwa 142 ° C). In der ersten Stunde wurden etwa 100 ml des Wasser-Chlorbenzol-Azeotrops im Wasserabscheider aufgefangen. In den Kolben wurden dann 100 ml frisches Chlorbenzol gegeben und der Inhalt 10 Stunden bei 142 - 145 ° C am Rückfluß sieden gelassen.

Danach wurden 100 ml NMP zugegeben und das Monochlorbenzol bei 160 - 165 ° C abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und in einem Eis-Wasser-Methanol-Gemisch langsam ausgefällt. Es resultierte ein weißer Niederschlag, der mit heißem Wasser gründlich gewaschen wurde. Das Polymere wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 125 ° C getrocknet.

Das Polymere hatte eine Viskosität (inherent viscosity) von 0,50 dl/g in Dimethylacetamid bei 25 ° C und war in den üblichen organischen Lösemitteln, wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylactamid, Tetrahydrofuran, Diethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether (PGME) und Ethylenglykolmonomethylether löslich. Die durch Differenz-Thermoanalyse (DTA) ermittelte Glastemperatur (Tg) des Polymeren betrug 306 ° C.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Hydroxypolyimids mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I, in denen A eine Diphenylether-3,3',4,4'-tetraylgruppe ist und B die gleiche Bedeutung wie in Beispiel 1 hat.

In einen 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Kühler, Wasserabscheider, mechanischem Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden unter Stickstoff 7,32 g (0,02 mol) 6F-Aminophenol zusammen mit 128 ml Monochlorbenzol (80%ig) und 32 ml N-Methylpyrrolidon (20%ig) gegeben. Die Mischung wurde gerührt, bis man eine klare Lösung erhielt und dann 6,2 g (0,02 mol) Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)ether-dianhydrid zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde auf 90 ° C erhitzt, mit 0,04 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und anschließend zum Rückfluß erhitzt (etwa 142 ° C). In der ersten Stunde wurden etwa 100 ml des Wasser-Chlorbenzol-Azeotrops im Wasserabscheider abgeschieden. In den Kolben wurden dann 100 ml frisches Chlorbenzol gegeben und der Inhalt 10 Stunden auf 142 - 145 ° C am Rückfluß erhitzt.

Danach wurden 100 ml NMP in den Kolben gegeben und überschüssiges Monochlorbenzol bei 160 - 165 ° C abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und in einem Eis-Wasser-Methanol-Gemisch langsam ausgefällt. Es resultierte ein weißer Niederschlag, der mit heißem Wasser gründlich gewaschen wurde. Das Polymere wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 125 ° C getrocknet.

Das Polymere hatte eine Viskosität von 0,50 dl/g in Dimethylacetamid bei 25 ° C und war in den üblichen organischen Lösemitteln, wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Tetrahydrofuran, Diethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether, löslich. Die Glastemperatur (Tg) des Polymeren betrug 251 ° C.

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Hydroxypolyimids mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I, in denen A eine Benzophenon-3,3',4,4'-tetraylgruppe ist und B die gleiche Bedeutung wie in Beispiel 1 hat.

In einen 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Kühler, Wasserabscheider, mechanischem Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 7,32 g (0,02 mol) 6F-Aminophenol zusammen mit 128 ml Monochlorbenzol (80%ig) und 32 ml N-Methylpyrrolidon (20%ig) gegeben. Die Mischung wurde gerührt, bis man eine klare Lösung erhielt und dann 6,48 g (0,02 mol) 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde auf 90 ° C erhitzt, mit 0,04 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und anschließend zum Rückfluß erhitzt (etwa 142 ° C). In der ersten Stunde wurden etwa 100 ml des Wasser-Chlorbenzol-Azeotrops im Wasserabscheider abgetrennt. In den Kolben wurden dann 100 ml frisches Chlorbenzol gegeben und der Inhalt 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt.

Danach wurden 100 ml NMP in den Kolben gegeben und überschüssiges Monochlorbenzol bei 160 - 165 ° C abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und in einem Eis-Wasser-Methanol-Gemisch langsam ausgefällt. Es resultierte ein weißer Niederschlag, der mit heißem Wasser gründlich gewaschen

wurde. Das Polymere wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 125 ° C getrocknet.

Das Polymere hatte eine Viskosität von 0,51 dl/g in Dimethylacetamid bei 25 ° C und war in den üblichen organischen Lösemitteln, wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Tetrahydrofuran, Diethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether und Ethylenglykolmonomethylether löslich.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Copolyimiden mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und II, worin A in beiden Fällen die gleiche Bedeutung wie in Beispiel 1 hat, B ebenfalls die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung hat und D eine 2,2-Diphenyl-perfluorpropan-4',4''-diylgruppe ist. Das Polymere enthält 80 mol-% Einheiten der Formel I und 20 mol-% Einheiten der Formel II.

In einen 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Kühler, Wasserabscheider, mechanischem Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden unter Stickstoff 5,856 g (0,016 mol) 6F-Aminophenol und 1,336 g (0,004 mol) 2,2-Bis-(4-aminophenyl)-hexafluorpropan zusammen mit 128 ml Monochlorbenzol (MCB) (80%ig) und 32 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) (20%ig) gegeben. Die Mischung wurde gerührt, bis man eine klare Lösung erhielt und dann 8,88 g (0,01 mol) des in Beispiel 1 angegebenen Dianhydrids zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde auf 90 ° C erhitzt, mit 0,04 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und anschließend zum Rückfluß erhitzt (etwa 142 ° C). In der ersten Stunde wurden etwa 100 ml des Wasser-Chlorbenzol-Azeotrops im Wasserabscheider abgetrennt. In den Kolben wurden dann 100 ml frisches Chlorbenzol gegeben und der Inhalt 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt.

Danach wurden 100 ml NMP in den Kolben gegeben und überschüssiges Monochlorbenzol bei 160 - 165 ° C abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und langsam in ein Eis-Wasser-Methanol-Gemisch gegeben. Es resultierte ein weißer Niederschlag, der mit heißem Wasser gründlich gewaschen wurde. Das Polymere wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 125 ° C getrocknet.

Das Polymere hatte eine Viskosität von 0,65 dl/g in Dimethylacetamid bei 25 ° C und war in den üblichen organischen Lösemitteln löslich.

Beispiel 5

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 10 Gew.-teile des Hydroxypolyimids aus Beispiel 1, 0,5 Gew.-teile 2,3,4-Trihydroxybenzophenon-tris-1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonsäureester und 0,08 Gew.-teile roter Farbstoff in 10 Gew.-teilen N-Methylpyrrolidon und 10 Gew.-teilen Propylenglykolmonomethylether gelöst. Die Lösung wurde filtriert und dann durch Walzenbeschichtung auf eine anodisierte Aluminiumplatte aufgebracht. Nach 30 Minuten Trocknen bei 90 ° C erhielt man eine 2 - 3 µm dicke Resistschicht. Diese Schicht wurde mit einer Photomaske mit Linienstruktur so abgedeckt, daß sich Schicht und Maske in engem Kontakt miteinander befanden. Dann wurde mit einer Quecksilberdampflampe von 200 W Leistung 60 s mit UV-Licht bestrahlt. Die UV-Lichtintensität an der Schichtoberfläche betrug 5 mW/cm^2 bei 365 nm. Nach der Bestrahlung wurde die Beschichtung mit einer Lösung von

1,08 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,

0,06 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und

0,68 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O

in vollentsalztem Wasser entwickelt. Die entwickelte Platte wurde mit Wasser abgespült und ergab eine feine, gleichmäßige Reliefstruktur mit einer kleinsten Linienbreite von 2 µm.

Beispiel 6

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 1 Gew.-teil des Hydroxypolyimids aus Beispiel 2, 0,5 Gew.-teile des in Beispiel 5 angegebenen Naphthochinondiazids und 0,08 Gew.-teile roter Farbstoff (Disperse Red 179) in 10 Gew.-teilen N-Methylpyrrolidon und 10 Gew.-teilen Propylenglykolmonomethylether gelöst. Die Lösung wurde filtriert und dann durch Walzenbeschichtung auf eine anodisierte Aluminiumplatte aufgebracht. Nach 30 Minuten Trocknen der beschichteten Platte bei 90 ° C erhielt man eine 2 - 3 µm dicke Resistschicht. Diese Schicht wurde mit einer Photomaske abgedeckt. Dann wurde mit einer Quecksilberdampflampe von 200 W Leistung 60 s mit UV-Licht bestrahlt. Die UV-Lichtintensität an der Schichtoberfläche betrug 5 mW/cm^2 bei 365 nm. Anschließend wurde der Photoresist mit dem in Beispiel 5 angegebenen Entwickler entwickelt und mit Wasser abgespült, so daß sich eine Reliefstruktur mit einer kleinsten Linienbreite von 2 µm ergab.

Beispiel 7

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 10 Gew.-teile des Hydroxypolyimids aus Beispiel 3, 0,5 Gew.-teile des in Beispiel 5 angegebenen Naphthochinondiazids und 0,08 Gew.-teile roter Farbstoff in 10 Gew.-teilen N-Methylpyrrolidon und 10 Gew.-teilen Propylenglykolmonomethylether gelöst. Die Lösung wurde filtriert und dann durch Walzenbeschichtung auf eine anodisierte Aluminiumplatte aufgebracht. Nach 30 Minuten Trocknen bei 90 ° C erhielt man eine 2 - 3 µm dicke Resistschicht. Diese Schicht wurde mit einer Photomaske abgedeckt. Dann wurde mit einer Quecksilberdampflampe von 200 W Leistung 60 s mit UV-Licht bestrahlt. Die UV-Lichtintensität an der Schichtoberfläche betrug 5 mW/cm^2 bei 365 nm. Nach der Bestrahlung wurde die Beschichtung mit dem in Beispiel 5 angegebenen Entwickler entwickelt. Die entwickelte Platte wurde mit Wasser abgespült und ergabe eine feine, gleichmäßige Reliefstruktur mit einer geringsten Linienbreite von 2 µm.

Beispiel 8

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 10 Gew.-teile des Hydroxycopolyimids aus Beispiel 4, 0,5 Gew.-teile des in Beispiel 5 angegebenen Naphthochinondiazids und 0,08 Gew.-teile roter Farbstoff in 10 Gew.-teilen N-Methylpyrrolidon und 10 Gew.teilen Propylenglykolmonomethylether gelöst. Die Lösung wurde filtriert und dann durch Walzenbeschichtung auf eine anodisierte Aluminiumplatte aufgebracht. Nach 30 Minuten Trocknen bei 90 ° C erhielt man eine 2 - 3 µm dicke Resistschicht. Diese Schicht wurde mit einer Photomaske mit Linienstruktur abgedeckt. Dann wurde mit einer Quecksilberdampflampe von 200 W Leistung 60 s mit UV-Licht bestrahlt. Die UV-Lichtintensität an der Schichtoberfläche betrug 5 mW/cm^2 bei 365 nm. Nach der Bestrahlung wurde die Beschichtung mit einer Lösung von
2,7 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,
0,15 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und
1,7 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O
in vollentsalztem Wasser entwickelt. Die entwickelte Platte wurde mit Wasser abgespült und ergab eine feine, gleichmäßige Reliefstruktur mit einer geringsten Linienbreite von 2 µm.

Die folgenden Beispiele wurden durchgeführt, um die gegenüber Photoresists auf der Basis von Polyamidcarbonsäuren als Vorstufen von Polyimiden verbesserten, mit den erfindungsgemäßen Hydroxypolyimiden erhaltenen positiven Photoresistgemische näher zu kennzeichnen.

Es wurden Photoresistgemische aus den erfindungsgemäßen Polyimiden bereitet, die im wesentlichen gemäß den Beispielen 1 - 4 hergestellt worden waren.

Die Lichtempfindlichkeit jedes Resistgemisches wurde nach dem unten beschriebenen allgemeinen Verfahren ermittelt. Die Trocknungszeit, die Aufschleudergeschwindigkeit und andere Versuchsbedingungen und -ergebnisse für jeden Versuch sind unten angegeben. Die Photoresistlösung wurde mit einer konstanten, vorgegebenen Schleudergeschwindigkeit zwischen 500 und 1.500 Umdrehungen je Minute (Upm) auf Siliciumwafer aufgeschleudert. Das Lösemittel wurde dann durch 30 - 45 Minuten Trocknen vertrieben. Die Schichtdicken der Resistschichten wurden mit einem Rudolf-Schichtdickenmeßgerät gemessen. Zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit wurde eine Kontrastkurve erstellt, wie es in C.G. Willson: "Introduction to Microlithography", Kapitel 3, S. 105, American Chemical Society, Washington, (1983) beschrieben ist. Der Schichtdickenverlust nach 1 Minute Entwickeln wurde über den Logarithmus (1n) der UV-Belichtungsdosis aufgetragen. Die Schichtdicke wurde durch Laser-Interferenzmessungen ermittelt. Der Resist wurde dann mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler bei 25 ± 5 ° C entwickelt. Durch Extrapolieren der Kurve auf den gesamten Schichtdickenverlust erhält man den Wert für die Lichtempfindlichkeit (mJ/cm^2).

Bei diesen Versuchen wurden die folgenden strahlungsempfindlichen Verbindungen eingesetzt, die mit folgenden Abkürzungen bezeichnet sind:

a) Z-2000 = ein Trihydroxybenzophenon-1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonsäure-Estergemisch
b) TOOL = 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonsäuretrisester von Trihydroxyoctanophenon

Beispiel 9

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 13 Gew.-teile des Polyimids aus Beispiel 1 und 13 Gew.-teile Z-2000 in 74 Gew.-teilen eines Lösemittelgemischs gelöst, das zu gleichen Gew.-teilen aus Propylenglykolmonomethylether und N-Methylpyrrolidon bestand. Diese Lösung wurde auf den Wafer aufgeschleudert, getrocknet und mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle belichtet. Der Entwickler bestand aus einer Lösung von
0,8 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,

0,04 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und
0,5 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O
in vollentsalztem Wasser. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lichtempfindlichkeit:	97 mJ/cm^2
Abtragsrate:	15 nm/min
Kontrast:	1,5

Beispiel 10

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 13 Gew.-teile des Polyimids aus Beispiel 2 und 13 Gew.-teile Z-2000 in 74 Gew.-teilen des in Beispiel 9 angegebenen Lösemittelgemischs gelöst. Diese Lösung wurde auf den Wafer aufgeschleudert, getrocknet und mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle belichtet. Der Entwickler bestand aus einer Lösung von
0,6 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,
0,03 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und
0,4 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O
in vollentsalztem Wasser. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lichtempfindlichkeit:	82 mJ/cm^2
Abtragsrate:	20 nm/min
Kontrast:	1,3

Beispiel 11

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 13 Gew.-teile des Polyimids aus Beispiel 3 und 13 Gew.-teile Z-2000 in 74 Gew.-teilen des in Beispiel 9 angegebenen Lösemittelgemischs gelöst. Diese Lösung wurde auf den Wafer aufgeschleudert, getrocknet und mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle belichtet. Der Entwickler bestand aus einer Lösung von
0,5 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,
0,03 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und
0,3 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O
in vollentsalztem Wasser. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lichtempfindlichkeit:	96 mJ/cm^2
Abtragsrate:	22 nm/min
Kontrast:	1,42

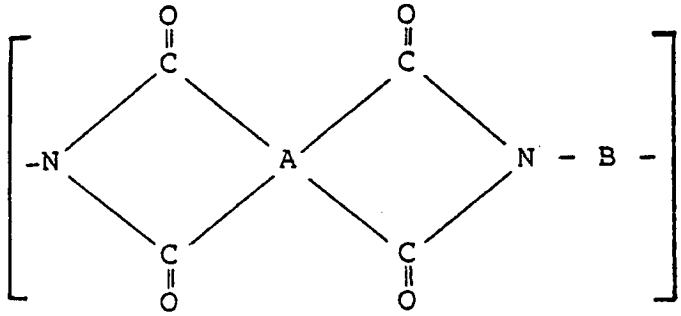
Beispiel 12

Zur Herstellung einer Photoresistlösung wurden 13 Gew.-teile des Copolyimids aus Beispiel 4 und 13 Gew.-teile Z-2000 in 74 Gew.-teilen des in Beispiel 9 angegebenen Lösemittelgemischs gelöst. Diese Lösung wurde auf den Wafer aufgeschleudert, getrocknet und mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle belichtet. Der Entwickler bestand aus einer Lösung von
1,8 Gew.-% Natriummetasilikat x 9 H_2O,
0,1 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat und
1,1 Gew.-% Trinatriumphosphat x 12 H_2O
in vollentsalztem Wasser. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lichtempfindlichkeit:	242 mJ/cm²
Abtragsrate:	16 nm/min
Kontrast:	1,6

Patentansprüche

1. Polyimid mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I

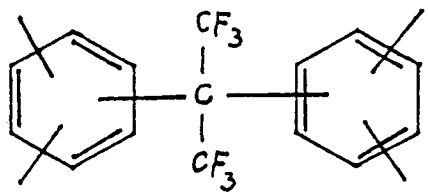


(I)

enthält, worin

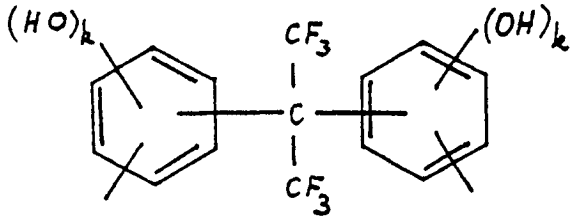
A der Rest einer Verbindung mit mindestens einem aromatischen Sechsring ist, wobei jede der vier Carbonylgruppen an ein anderes aromatisches Kohlenstoffatom von A gebunden ist und wobei jeweils zwei Carbonylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, und

B der Rest einer Verbindung mit mindestens einem aromatischen Sechsring und mindestens einer Hydroxygruppe ist, mit der Maßgabe,
daß entweder der Rest A der Formel IIIa



(IIIa)

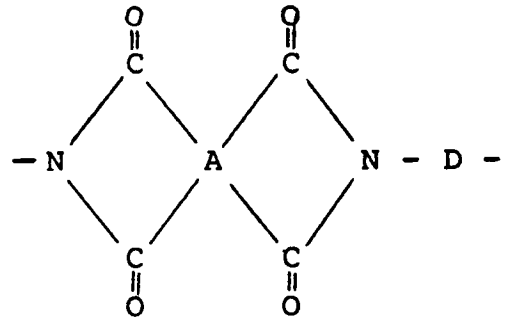
oder der Rest B der Formel IVa



(IVa)

worin k für eine ganze Zahl von O bis 3 steht,
oder daß der Rest A der Formel IIIa und der Rest B der Formel IVa entspricht.

2. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben Einheiten der allgemeinen Formel I bis zu 80 mol-% Einheiten der allgemeinen Formel II



(II)

bezogen auf die Summe der Einheiten I und II enthält, wobei

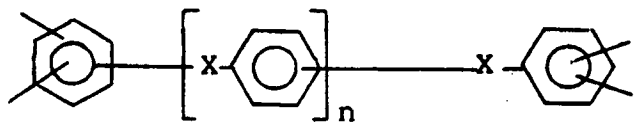
D ein von Hydroxygruppen freier aromatischer Rest mit mindestens einem aromatischen Sechsring

ist und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A mindestens zwei aromatische Sechsringe enthält.

4. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B mindestens zwei aromatische Sechsringe enthält.

5. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A ein Rest der Formel III



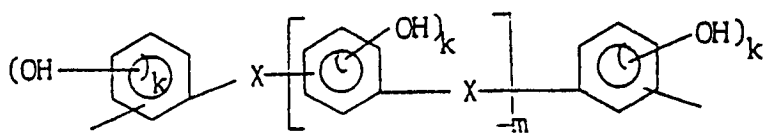
(III)

ist, worin

X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2, eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n 0, 1 oder 2 ist.

6. Polyimid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B ein Rest der Formel IV



(IV)

ist, worin

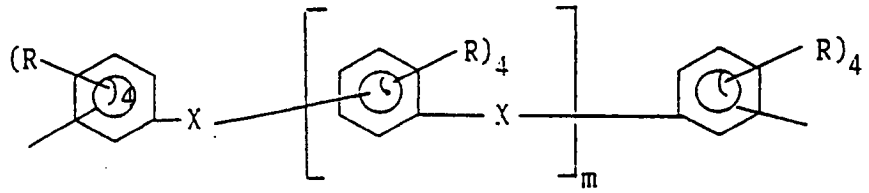
X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2, eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m eine Zahl von 0 bis 4 und

k für jeden Benzolring unabhängig eine Zahl von 0 bis 3 ist,

wobei der Rest B insgesamt mindestens eine OH-Gruppe enthält.

7. Polyimid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß D ein Rest der Formel V



(V)

ist, worin

X eine Einfachbindung, O, CO, SO_2, eine Alkylengruppe oder eine fluorierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

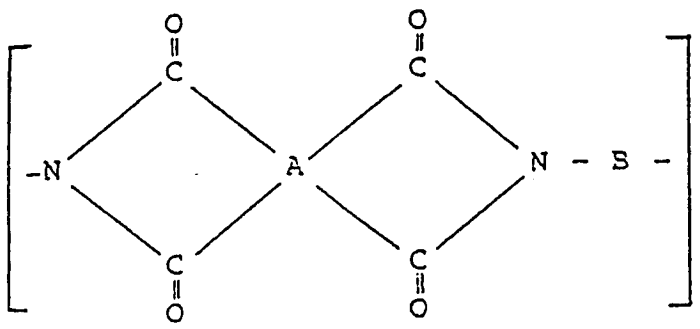
R für jeden Fall unabhängig ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und

m eine Zahl von 0 bis 4 ist.

8. Photoresistgemisch, das als wesentliche Bestandteile eine lichtempfindliche Verbindung und ein Polyimid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyimid eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 ist.

Claims

1. Polyimide having recurring units of the general formula I



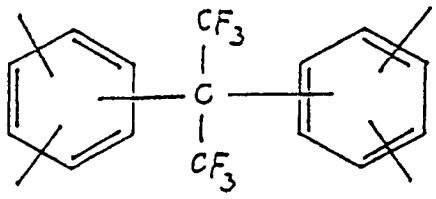
(I)

where

A is the radical of a compound having at least one aromatic six ring, each of the four carbonyl groups being attached to a different aromatic carbon atom of A and each pair of carbonyl groups being situated on adjacent carbon atoms, and

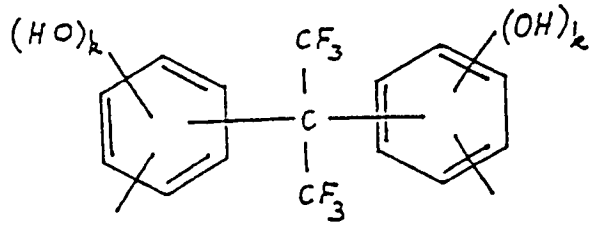
B is the radical of a compound having at least one aromatic six ring and at least one hydroxyl group,

with the proviso that either the radical A conforms to the formula IIIa



(IIIa)

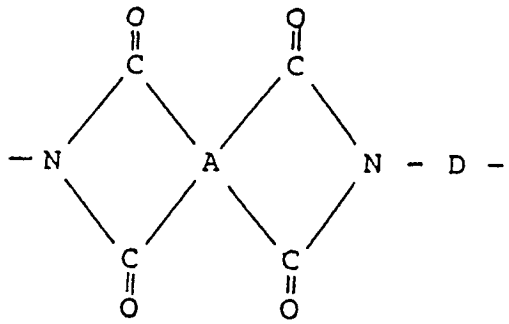
or the radical B to the formula IVa



(IVa)

where k is an integer from 0 to 3, or that the radical A conforms to the formula IIIa and the radical B to the formula IVa.

2. Polyimide according to Claim 1, characterised in that in addition to units of the general formula I it contains up to 80 mol% of units of the general formula II



(II)

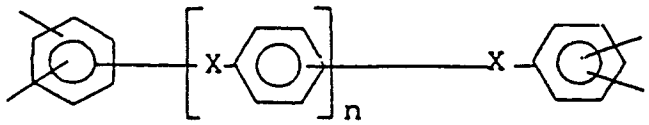
based on the sum total of units I and II, wherein

D is a hydroxyl-devoid aromatic radical having at least one aromatic six ring and A is as defined in Claim 1.

3. Polyimide according to Claim 1, characterised in that A contains at least two aromatic six rings.

4. Polyimide according to Claim 1, characterised in that B contains at least two aromatic six rings.

5. Polyimide according to Claim 1, characterised in that A is a radical of the formula III



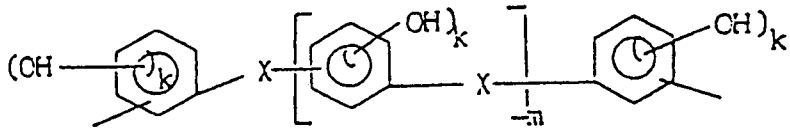
(III)

where

X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms, and

n is 0, 1 or 2.

6. Polyimide according to Claim 1, characterised in that B is a radical of the formula IV



(IV)

where

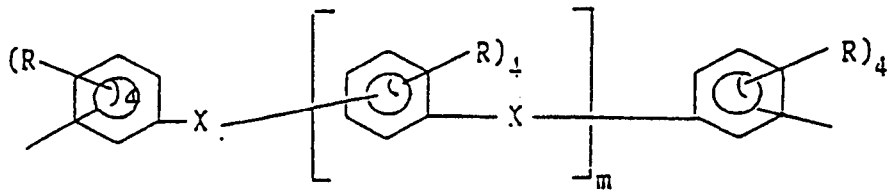
X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms,

m is from 0 to 4, and

k is a number independently selected from 0 to 3 for each benzene ring,

the radical B containing in total at least one OH group.

7. Polyimide according to Claim 2, characterised in that D is a radical of the formula V



(V)

where

X is a single bond O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms,

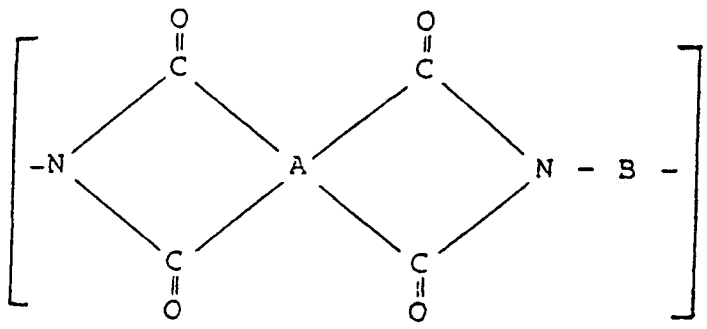
R is in each case independently selected from hydrogen, halogen, alkyl or alkoxy having 1 to 6 carbon atoms and acyl having 2 to 10 carbon atoms, and

m is from 0 to 4.

8. Photoresist mixture containing as essential constituents a light-sensitive compound and a polyimide, characterised in that the polyimide is a compound according to any one of Claims 1 to 7.

Revendications

1. Polyimide à motifs répétitifs de formule générale I



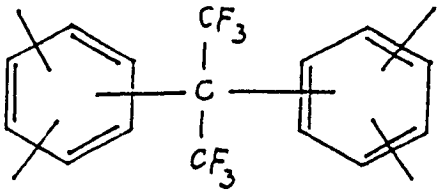
(I)

dans laquelle

A est le reste d'un composé comportant au moins un cycle hexagonal aromatique, chacun des quatre groupes carbonyle étant lié à un atome de carbone aromatique de A différent et deux groupes carbonyle de chaque paire se trouvant sur des atomes de carbone voisins, et

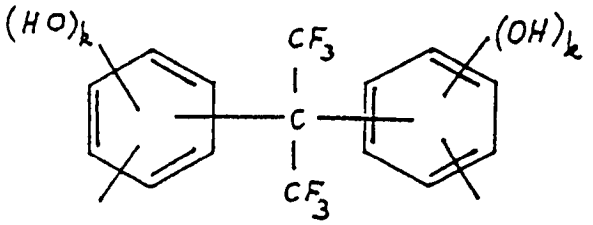
B est le reste d'un composé comportant au moins un cycle hexagonal aromatique et au moins

un groupe hydroxy,
étant entendu que soit le reste A correspond à la formule IIIa



(IIIa)

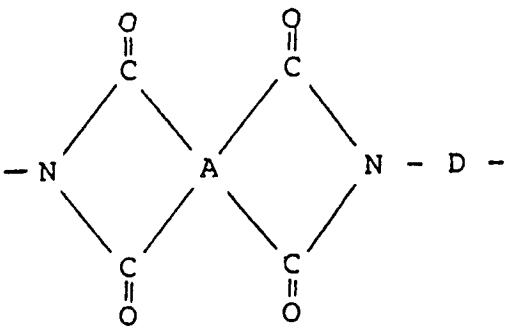
soit le reste B correspond à la formule IVa



(IVa)

dans laquelle k représente un nombre entier allant de 0 à 3, ou que le reste A correspond à la formule IIIa et le reste B correspond à la formule IV a.

2. Polyimide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en plus de motifs de formule générale I, jusqu'à 80 % en moles de motifs de formule générale II



(II)

par rapport à la somme des motifs I et II,

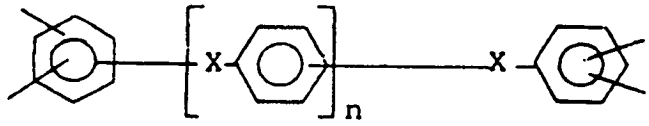
D étant un radical aromatique comportant au moins un cycle hexagonal aromatique et exempt de groupes hydroxy, et

A ayant la signification donnée dans la revendication 1.

3. Polyimide selon la revendication 1, caractérisé en ce que A contient au moins deux cycles hexagonaux aromatiques.

4. Polyimide selon la revendication 1, caractérisé en ce que B contient au moins deux cycles hexagonaux aromatiques.

5. Polyimide selon la revendication 1, caractérisé en ce que A est un reste de formule III



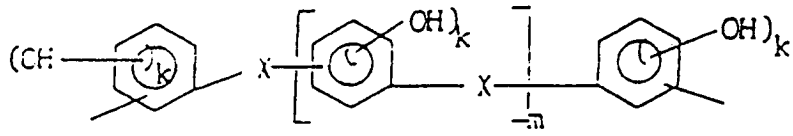
(III)

dans laquelle

X est une simple liaison, O, CO, SO_2, un groupe alkylène ou un groupe alkylène fluoré ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et

n est 0, 1 ou 2.

6. Polyimide selon la revendication 1, caractérisé en ce que B est un reste de formule IV



(IV)

dans laquelle

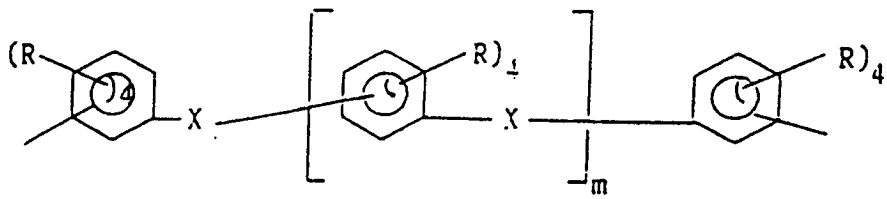
X est une simple liaison, O, CO, SO_2, un groupe alkylène ou un groupe alkylène fluoré ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

m est un nombre entier allant de 0 à 4, et

k est, indépendamment pour chaque cycle benzénique, un nombre allant de 0 à 3,

le reste B contenant au total au moins un groupe OH.

7. Polyimide selon la revendication 2, caractérisé en ce que D est un reste de formule V



(V)

dans laquelle

X est une simple liaison, O, CO, SO_2, un groupe alkylène ou un groupe alkylène fluoré ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

R est, indépendamment pour chaque cas, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe acyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et

m est un nombre allant de 0 à 4.

8. Composition de photorésist contenant, en tant que composants essentiels, un composé photosensible et un polyimide, caractérisée en ce que le polyimide est un composé selon l'une des revendications 1 à 7.

THE PATENT OFFICE
17 MAY 1993
RECEIVED BY HAND

For official use only

THE PATENT OFFICE

PATENTS ACT 1977 PATENTS FORM NO. 54/77

18MAY '93 N00286922 PAT 54 77 UC 35.00

FILING OF TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK) UNDER SECTION 77(6)(a)

Please write or type in BLOCK LETTERS using dark ink. For details of current fees please contact the Patent Office

Enter the name and address of the proprietor(s) of the European Patent (UK). If you do not have enough space please continue on a separate sheet

Enter the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin, or, if it has not yet been published, the date on which it will be published

A UK Address for Service MUST be provided to which all communications from the Patent Office will be sent

Please sign here ▶

Attention is drawn to rules 90 and 106 of the Patents Rules 1982

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English in duplicate of:

1) **the whole description**
2) **those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)**
3) **all drawings, whether or not these contain any textual matter**

but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the comptroller as corresponding to the original text

1. European Patent Number: 0 300 326

2. Name: HOECHST CELANESE CORPORATION

Address: 1041 Route 202-206 North
Somerville
New Jersey 08876
U S A

3. European Patent Bulletin Date: 16 (Day) 06 (Month) 1993 (Year)

4. Name of Agent (if any)

Agent's Patent Office ADP number (if known)

5. Address for Service
HOECHST UK LIMITED
Hoechst House
Salisbury Road
Hounslow, Middx. Postcode TW4 6JH

6. Signature: HOECHST CELANESE CORPORATION

Date: 14 (Day) 05 (Month) 1993 (Year)

Kenneth A. Genoni

Kenneth A. Genoni, Assistant Secretary

Reminder

Have you attached

One duplicate copy of this form	X
Two copies of the Translation	X
Any continuation sheets (if appropriate)	X

crossed cheque

Hoe 87/K 098

088-K-JR

PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, Andrew Victor KING, B.Sc., B.D.Ü.,
translator to Randall Woolcott Services plc of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying document is a true translation of the text on which the European Patent Office intends to grant or has granted European Patent No. 0,300,326
in the name of HOECHST CELANESE CORPORATION

Signed this 12th day of May 1993

A. V. KING

The present invention relates to novel hydroxy-polyimides and to high-temperature-resistant, positive-working photoresist mixtures prepared therefrom that are developable with aqueous alkali.

Positive resist mixtures and the use thereof are known. They are in general prepared from alkali-soluble, phenol-formaldehyde novolaks and light- or radiation-sensitive 1,2-quinonediazides. Examples of such positive resists are described in US-A-3,666,473; 4,115,128 and 4,173,470.

Conventional positive novolak resists have limited temperature dimensional stability and therefore are not well suited for modern high temperature processes and applications. Heat resistant, negative resists are known in the art and disclosed in US-A-3,957,512; 4,045,223; 4,088,489, US-B-30,186 (reissue) and DE-A-34 11 659. US-A-4,093,461; 4,339,521 and 4,395,482 describe heat resistant positive resists. The advantages of positive resists over negative resists are also known in the art, which include higher resolution and exposure time stability in the presence of oxygen.

The relief structure produced by exposing and developing the photoresist layer is suitable for various purposes, for example as an exposure mask or a pattern such as is employed in the manufacture of miniaturised integrated electronic components or the manufacture of a printing plate.

The properties of a resist composition which are important in commercial practice include for example the solubility of the resist in the application solvent, the photospeed of the resist, development contrast, environmentally acceptable developer solubility, resist resolution, resist adhesion, dimensional stability at elevated temperatures and abrasion resistance.

Photospeed is important for a resist, particular in applications where a number of exposures are needed, for example in generating multiple patterns by a repeated process, or where light of reduced intensity is employed,

for example in projection exposure. Control of the photospeed is extremely important in order to produce high resolution relief patterns in microcircuitry; too high a photospeed can for example result in narrowing the processing conditions.

Resist resolution refers to the capability of a resist system to reproduce the smallest equally spaced line pairs and intervening spaces of a mask which is utilised during exposure with a high degree of image edge acuity in the developed exposed spaces. In many industrial applications, particularly in the manufacture of miniaturised electronic components, a resist must possess a high degree of resolution (of the order of about 1 μm).

The ability of a resist to reproduce very small dimensions is extremely important in the production of large scale integrated circuits on silicon chips and similar components.

Various attempts have been made in the prior art to produce high temperature positive resists possessing the above-described desired properties. For example, US-A-4,093,461 discloses a heat resistant, positive resist composition comprising a naphthoquinonediazide and the polycondensation product of an aromatic dianhydride (pyromellitic anhydride) and an aromatic diamine (4,4'-diaminodiphenyl ether). The properties of the positive resist of the patent are discussed in US-A-4,395,482 (column 1, lines 46-64). There it is pointed out that the positive resist composition of US-A-4,093,461 has limited storage life, insufficient stability to alkaline etching solutions and relatively small differences in solubility between the exposed and unexposed portion of the resist.

To date, the use of imageable polyimide resist systems has been limited by too slow a photospeed, excessive volume contraction and shelf life problems. The exceptional dielectric and high temperature resistance properties of polyimides made them particularly useful in the semiconductor industry. They can be used, for

example, as dielectric layers, alpha particle barriers in memory devices, ion implantation masks and passivation layers. The goal of numerous development programs has been the development of a simple, reliable and cost-effective radiation-sensitive polyimide system that could be processed using the common photolithographic processes. This was the goal of the work of R. Rubner, H. Ahne, E. Kuhn and G. Kolodziej in Phot. Sci. & Eng. 23(5), 303-309, (1979), and H. Ahne, H. Krüger, E. Pammer and R. Rubner: "Polyimide Synthesis, Characterization and Application", ed. K.L. Mittal, vol. 2, 905-918, Plenum Press (1984). The basic systems described in these publications consist of polyamidecarboxylic acid polymers bearing photoreactive side groups. To date, however, materials based on this chemistry have been plagued by poor shelf life, extraordinarily low photospeed and excessive post-development/post-cure structure contraction. Although materials based on this chemistry have yielded high resolution structures, they required exposures of 10 minutes or longer. Shelf life was also poor, particularly in highly concentrated solutions required for thick film applications and contraction of original structures upon cure was as much as 60%.

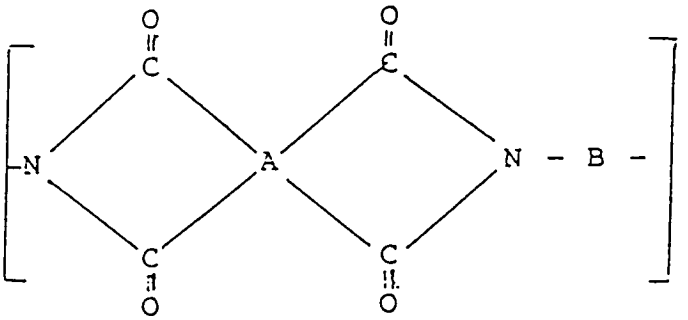
Aromatic polyimides with free hydroxyl groups, prepared by reacting pyromellitic dianhydride with either 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane or bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-methane, are described in Chemical Abstracts, volume 68, No. 18, 6720, No. 69434r.

A radiation-sensitive mixture which in addition to an organic chromophoric azide contains a polyimide from aromatic tetracarboxylic acids and aromatic diamines is disclosed in EP-A-0 092 524. The polyimide is characterised by a minimum content of aliphatic groups and/or bridge groups, but it may also have free hydroxyl groups, since the aromatic diamines mentioned as starting materials include 5,5'-oxybis(2-aminophenol) and 5,5'-sulphonylbis(2-aminophenol). Said EP-A contains no

further mention of hydroxyl-containing polyimides.

It was the object of the invention to provide novel polyimides suitable for use as protective and planarising layers in photoresist technology and also as binders for alkali-developable photoresist mixtures having a long shelf life, which on processing exhibit minimal volume contraction, high resolution and photospeed.

The invention provides a polyimide with recurring units of the general formula I



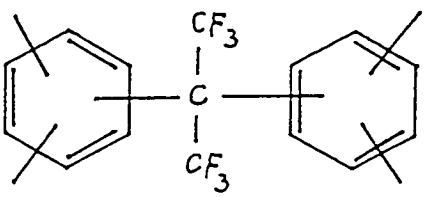
(I)

where

A is the radical of a compound having at least one aromatic six ring, each of the four carbonyl groups being attached to a different aromatic carbon atom of A and each pair of carbonyl groups being situated on adjacent carbon atoms, and

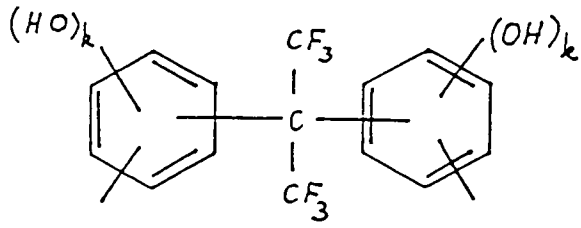
B is the radical of a compound having at least one aromatic six ring and at least one hydroxyl group,

with the proviso that either the radical A conforms to the formula IIIa



(IIIa)

or the radical B to the formula IVa



(IVa)

where k is an integer from 0 to 3, or that the radical A conforms to the formula IIIa and the radical B to the formula IVa.

The invention further provides a photoresist mixture containing as essential constituents a light-sensitive compound and a polyimide.

The photoresist mixture of the invention is characterised in that the polyimide is a compound of the foregoing formula I.

The light-sensitive mixtures of the invention can be used for preparing high temperature resistant relief structures possessing excellent resolution and adhesion.

The polyimides of the invention can also be used for preparing high temperature resistant protective coatings.

The hydroxypolyimides of the invention are in general prepared by solution condensation of, for example, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)perfluoropropane with a dianhydride of a tetracarboxylic acid. A portion of the 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)perfluoropropane may be replaced with another diamine comonomer containing no phenolic hydroxyl groups to increase the solubility of the polymer in the aqueous alkaline solutions in the coating solvent. The solubility of the polyimide in the developer can also be reduced or its solubility in the solvent increased by reacting, for example acylating, some of the hydroxyl groups in the polymer.

It has also been found that the solubility of the polyimide in solvents and its developability in alkaline media can be controlled by the selection of the aminophenol and dianhydride.

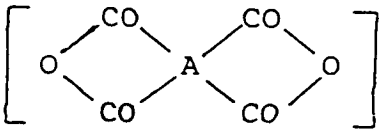
Examples of preferred dianhydrides are 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6F-dianhydride), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic-dianhydride (BTDA) and bis(dicarboxyphenyl) ether dianhydride.

The photospeed of the resists of the invention can be controlled for example to values between about 10 mJ/cm^2 and about 300 mJ/cm^2. This result is achieved by controlling the polyimide component's composition.

The positive resists of this invention after exposure in the conventional manner can be developed in an aqueous alkaline developer to provide fine relief structures suitable for use in microelectronics and for producing printing plates. These resists have high thermal stability (250 - 350°C), improved photospeed, improved solubility in the commonly used coating solvents and excellent adhesion. The resists of the invention have superior shelf storage stability over existing resists based on polyamidecarboxylic acids as polyimide precursors. The resist mixtures can be stored without gel formation for an extended period of time at room temperature without affecting the photospeed or viscosity.

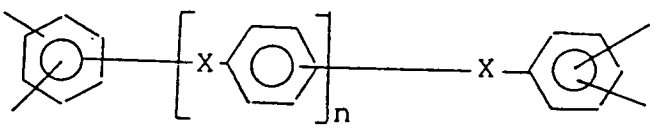
Aside from their use in high temperature resistant positive resists the polyimides of the invention can also be used for producing high heat resistant protective coatings.

The polyimides of the invention are prepared by condensation of at least one hydroxyl-substituted aromatic diamine $H_2N\text{-}B\text{-}NH_2$ with at least one aromatic dianhydride:



The groupings A and B in the above-indicated formula I may be substituted by alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy or other inert radicals.

The four-valent grouping A preferably consists of substituted or unsubstituted benzene, naphthalene or polyphenyl nuclei having up to four, in particular two, phenyl rings and mixtures thereof. It has in particular the formula III



(III)

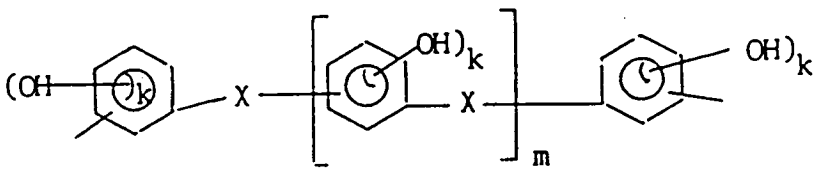
where

X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms, and

n is 0, 1 or 2.

Examples of the group X are $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ and CH_3CCF_3; hexafluoropropylidene, carbonyl and ether groups are preferred.

The grouping B preferably consists of benzene or polyphenyl nuclei having up to six, in particular two, benzene rings and mixtures thereof. Particular preference is given to groupings B of the formula IV



(IV)

where

X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon

atoms,

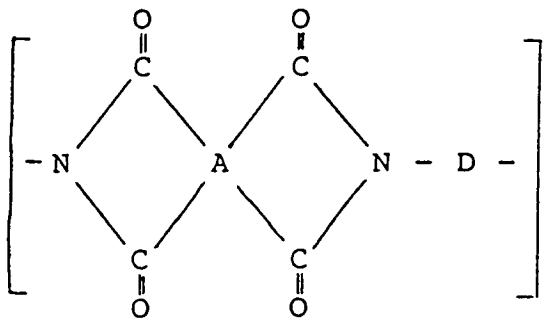
m is from 0 to 4, and

k is a number independently selected from 0 to 3 for each benzene ring,

the radical B containing in total at least one OH group.

X is particularly preferably a hexafluoropropylidene group.

A portion of the aromatic, hydroxyl-substituted groupings B may be replaced with aromatic groupings D containing no hydroxyl substituents to give a copolyimide containing units of the above-indicated formula I and units of the general formula II:

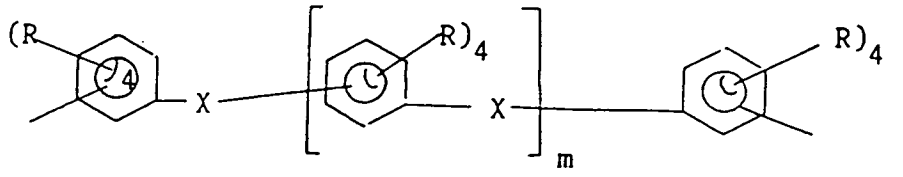


(II)

where D is a hydroxyl-devoid aromatic radical that has at least one aromatic six ring and A is as defined above. D consists of aromatic, divalent nuclei or mixtures thereof containing no hydroxyl substituents. The polyimide contains up to 80, preferably 50, in particular up to 30, mol% of units of the formula II, based on the sum total of units I and II.

In addition the copolyimides of the invention may be further modified by the addition of aliphatic and alicyclic groups or radicals to the polyimide chain. The aliphatic and/or alicyclic component may be hydroxyl-substituted when present as the diamino component. The amount of aliphatic and alicyclic groups should not exceed 50 mol%, preferably not in excess of 30 mol%, of the copolyimide.

The grouping D is preferably a divalent group conforming to the formula V



(V)

where

X is a single bond O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms,

R is in each case independently selected from hydrogen, halogen, alkyl or alkoxy having 1 to 6 carbon atoms and acyl having 2 to 10 carbon atoms, and

m is from 0 to 4.

In the formula V m is preferably 0 and X is preferably a hexafluoropropylidene group.

Illustrative of the aromatic dianhydrides suitable for use in the preparation of the polyimides of the invention are pyromellitic dianhydride, 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 1,2,5,6-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl) sulphone dianhydride, 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride, bis-(3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride, 2,2-bis-(2,3-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 1,1-bis-(2,3-dicarboxyphenyl)ethane dianhydride, bis-(3,4-dicarboxyphenyl)methane dianhydride, bis-(2,3-dicarboxyphenyl) sulphone dianhydride and benzo-phenonetetracarboxylic dianhydride. The methods for preparing these aromatic dianhydrides are known, see for example US-A-3,310,573; 3,408,411; 3,553,282 and 4,030,948.

Examples of hydroxyl-substituted aromatic diamines of the formula NH_2-B-NH_2 are

3,3'-dihydroxybenzidine, 3,4'-diamino-3',4-dihydroxybiphenyl, 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminodiphenyl oxide, 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminodiphenyl sulphone, 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane, bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)methane, 2,4-diaminophenol, 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobenzophenone, 1,1-bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)ethane, 1,3-bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propane, 2,2-bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propane and 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane.

Their preparation is known; see for example J. Polymer Sci., vol. 20, 2381-2391 (1982).

A portion of the hydroxyl-substituted aromatic diamines may as mentioned earlier be replaced with a diamine of the formula NH_2-D-NH_2 wherein D is as previously defined.

Examples of aromatic diamines of the formula NH_2-D-NH_2 are m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,3'-diaminophenyl ether, 3,4'-diaminodiphenyl ether, 1,3-bis(aminophenoxy)benzene, 1,4-bis(aminophenoxy)benzene, benzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-diethylbenzidine, 3,3'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylpropane, 3,3'-diaminodiphenyl sulphone, 4,4'-diaminodiphenyl sulphone, 4,4'-diaminodiphenyl sulphide, 2,2'-bis(4-aminophenyl)perfluoropropane, α,α-bis(aminophenyl)-p-diisopropylbenzene, 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane, 2,2-bis(3-aminophenyl)-hexafluoropropane, m-xylylenediamine, p-xylylenediamine, 4,4'-bis(p-aminophenoxy)diphenyl sulphide, 4,4'-bis-(3-aminophenoxy)diphenyl sulphide, 4,4'-bis(p-aminophenoxy)diphenyl sulphone, 4,4'-bis(3-aminophenyl) sulphone, 2,2-bis(4-aminophenoxyphenyl)propane and mixtures thereof.

Examples of aliphatic and alicyclic diamines suitable for preparing copolyimides are 1,2-bis(3-aminopropoxy)ethane, bis(4-aminocyclohexyl)methane, hexamethylenediamine, octamethylenediamine,

1,4-cyclohexanediamine, decamethylenediamine, dodecamethylenediamine, bis(3-aminopropyl) sulphide, 3-hydroxyhexamethylenediamine, 1,3-diamino-2-hydroxypropane, 2,6-diaminocyclohexanol.

Examples of aliphatic and alicyclic dianhydrides suitable for preparing copolyimides of the invention are ethylenetetracarboxylic dianhydride, 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride, 1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride and 2,3,5,6-cyclohexanetetracarboxylic dianhydride.

Of the polyimides, particularly preferred ones are those that have been obtained from 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)perfluoropropane and 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride. Further examples of preferred polyimides are those prepared from the same diamine and one of the following dianhydrides: bis(3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride. Preferred diamine comonomers are for example 2,2-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane and 2,2-bis-(4-aminophenyl)hexafluoropropane.

It is also possible to use mixtures of the diamine and dianhydride monomers to produce copolyimides having superior properties. Particularly preferred polyimides are those containing at least 50 mol%, in particular at least 70 mol%, of units of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane.

The polyimide can also be modified after polymerisation, for example by acylating a portion of the hydroxyl groups in the polymer with an acylating agent having up to 10 carbon atoms, e.g. acetic anhydride, propionic anhydride, benzoyl chloride or diketene.

The polyimides of the invention are prepared by known polymerisation techniques, typically by the high-temperature solution condensation method using p-toluenesulphonic acid as catalyst (see for example EP-A-0 163 518).

The polyimides of this invention are useful in the preparation of positive-working photoresist mixtures. These resist mixtures contain a polyimide as heretofore described and a radiation- or light-sensitive compound.

The use of radiation-sensitive compounds, for example o-quinonediazides, is known, for example from "Light-Sensitive Systems" by J. Kosar, John Wiley & Sons, New York, 1965, chapter 7.4. The radiation-sensitive compounds used can be substituted naphthoquinonediazides which are conventionally used in the art in positive resist formulations. Such radiation-sensitive compounds are described for example in US-A-2,797,213; 3,106,465; 3,148,983; 3,130,047; 3,201,329; 3,785,825 and 3,802,885. Useful ones include the condensation products of 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5- or -4-sulphonyl chloride with phenols, e.g. hydroxybenzophenones.

In general, any radiation-sensitive compounds or composition may be used with the hydroxypolyimides of the invention provided that: 1) the compound or composition has a developer solubility inhibiting effect on the polyimide and 2) the compound or composition upon exposure to actinic radiation is directly or indirectly converted into molecules possessing enhanced solubility, tackiness or volatility. Such radiation-sensitive compositions are disclosed in US-A-4,247,611 and 4,619,998.

Radiation-sensitive compositions such as those disclosed in the above-referenced patents comprise a radiation-sensitive compound which upon exposure to radiation generates an acid and a second compound containing at least one acid-cleavable group.

Examples of acid-cleavable compounds are:

A. compounds containing at least one orthocarboxylic acid ester and/or carboxylic acid amide acetal group, which compounds also have a polymeric character and may contain the abovementioned groups as connecting members in the main chain or as side groups; and

B. polymeric compounds with recurrent acetal and/or ketal groups in which preferably both α-carbon atoms of the alcohols required forming the groups are aliphatic.

Acid-cleavable compounds of type A are described in detail as components of radiation-sensitive mixtures in US-A-4,101,323 and 4,247,611, while compositions containing compounds of type B are the subject of US-A-4,189,323.

Suitable acid-cleavable compounds also include for example the aryl-alkyl acetals and aminals disclosed in DE-C-23 06 248. Other compounds of this type are enolic ethers and acyliminocarbonates, as disclosed in EP-A-0 006 626 and 0 006 627.

A large number of known compounds and mixtures may be used as radiation-sensitive constituents forming or splitting off acids on irradiation, for example diazonium salts, phosphonium salts, sulphonium salts and iodonium salts or halogen compounds, quinonediazide-sulphonyl chlorides and organometal/organohalogen combinations. Suitable diazonium salts are the compounds with a useful absorption range between 300 and 600 nm. Generally these diazonium, phosphonium, sulphonium and iodonium compounds are used in the form of salts soluble in organic solvents, normally as the separation products with complex acids, for example hydrofluoboric acid, hexafluophosphoric acid, hexafluoantimonic acid or hexafluoarsenic acid. Alternatively, derivatives of positive-working o-quinonediazides can be used. Of this group of compounds, 1,2-naphthoquinonediazide-4-sulphonyl chloride is preferred, since on exposure it forms three acid functions which bring about a relatively high degree of intensification during splitting of the polyacetals and polyketals.

In principle, the halogen-containing radiation-sensitive compounds used as capable of forming a hydrohalic acid can be any organic halogen compound known as a free radical initiator, for example an organic halogen

compound which contains more than one halogen atom bonded to a carbon atom or to an aromatic ring. Examples of such compounds are disclosed in US-A-3,515,552; 3,536,489; 3,779,778 and 3,395,475. In addition, certain substituted trichloromethylpyrones such as described in US-A-4,101,323 and the 2-aryl-4,6-bistrichloromethyl-s-triazines disclosed in US-A-4,189,323 may be used as acid generating components.

Examples of suitable acid forming compounds are 4-(di-n-propylamino)benzenediazonium tetrafluoroborate, 4-p-tolylmercapto-2,5-diethoxybenzenediazonium hexafluorophosphate, 4-p-tolylmercapto-2,5-diethoxybenzenediazonium tetrafluoroborate, diphenylamine-4-diazonium sulphate, 4-methyl-6-trichloromethyl-2-pyrone, 4-(3,4,5-trimethoxystyryl)-6-trichloromethyl-2-pyrone, 4-(4-methoxystyryl)-6-(3,3,3-trichloropropenyl)-2-pyrone, 2-trichloromethylbenzimidazole, 2-tribromomethylquinoline, 2,4-dimethyl-1-tribromoacetylbenzene, 3-nitro-1-tribromoacetylbenzene, 4-dibromoacetylbenzoic acid, 1,4-bisdibromomethylbenzene, trisdibromomethyl-s-triazine, 2-(6-methoxynaphth-2-yl)-, 2-(naphth-1-yl)-, 2-(naphth-2-yl)-, 2-(4-ethoxyethylnaphth-1-yl)-, 2-benzopyran-3-yl)-, 2-(4-methoxyanthrac-1-yl)- and 2-(phenanthr-9-yl)-4,6-bistrichloromethyl-s-triazine.

Additives such as pigments, dyes, anti-striation agents, plasticisers, adhesion promoters, speed enhancers, solvents and nonionic surfactants may be added to the solution of polyimide, radiation-sensitive compound and solvent before the solution is coated onto a substrate.

Examples of dyes which can be added to the photoresist compositions of the invention are Methyl Violet 2B (C.I.42 535), Crystal Violet (C.I.42 555), Malachite Green (C.I. 42 000), Victoria Blue B (C.I. 44 045) and Neutral Red (C.I. 50 040). These dyes are added in proportions of 1-10% by weight, based on the combined weight of polyimide and light-sensitive compound. The dye additives help provide increased

resolution by inhibiting back scattering of light off the substrate.

Anti-striation agents may be used up to a 5% by weight level, based on the combined weight of polyimide and radiation-sensitive compound.

Suitable adhesion promoters are for example β-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, vinyltrichlorosilane and γ-aminopropyltriethoxysilane, which can be used in a proportion of up to 4% by weight, based on the combined weight of polyimide and radiation-sensitive compound.

Development accelerants that may be used include for example picric acid, nicotinic acid or nitrocinnamic acid at a weight level of up to 20% by weight, based on the combined weight of polyimide and radiation-sensitive compound. These accelerants tend to increase the solubility of the resist coating in both the exposed and the unexposed areas, and thus they are used in applications where speed of development is the overriding consideration even though some degree of contrast may be sacrificed; i.e. while the exposed areas of the resist coating will be dissolved more quickly by the developer, the development accelerants will equally cause a larger loss of resist coating from the unexposed areas.

Typical commercial solvents employed in the art may be used in preparing the resist compositions of this invention. The amount of solvent used in the preparation of the resist solution may range up to 95% by weight of the solution. The known polyimides have only limited solubility in N-methylpyrrolidone and dimethylacetamide, whereas the polyimides of the present invention have enhanced solubility in those solvents and additional solvents acceptable for commercial use. Suitable solvents are for example N-methylpyrrolidone, dimethylacetamide, propylene glycol monomethyl ether, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, butyrolactone and mixtures thereof. The preferred solvents are N-methylpyrrolidone and propylene glycol methyl ether.

The resist solution can be applied to a substrate by any conventional method used in the resist art, for example by dipping, spraying or spincoating. If spincoating is employed, the solids content of the resist solution can for example be adjusted to a certain value in order to obtain a coating of the desired thickness for a given spincoating apparatus and spincoating time. Suitable substrates include for example silicon, aluminium, polymers, silicon dioxide, doped silicon dioxide, silicon nitride, tantalum, copper, polysilicon, ceramics and aluminium-copper alloys.

The resist compositions of the invention are particularly suitable for application to silicon wafers coated with thermally grown silicon dioxide, as are utilised in the production of microprocessors and other miniaturised integrated circuit components. It is similarly possible to use an aluminium/aluminium oxide substrate or else a substrate composed of various polymers, in particular of transparent polymers, for example polyesters.

Preferred developers for the radiation-sensitive compositions of this invention are aqueous solutions of inorganic alkaline compounds, for example aqueous solutions of sodium silicate, potassium silicate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, sodium phosphate, sodium monohydrogenphosphate, ammonium phosphate, ammonium monohydrogenphosphate, sodium metasilicate, sodium bicarbonate, ammonia, etc., with the suitable concentration of these compounds being between 0.1 and 10% by weight, preferably between 0.5 and 5% by weight. Examples of such developers are described in US-A-3,110,596; 3,173,788 and 3,586,504.

An alkaline solution of this type can also contain certain organic solvents, such as alcohols (e.g. methanol, ethanol, benzyl alcohol, etc.), and a surfactant (e.g. sodium alkylnaphthalenesulphonate, sodium laurylsulphate, etc.), depending on the requirements.

After the solution of the resist composition has been applied to the substrate, the substrate is heated to about 80-105°C, for example to about 90°C, until substantially all the solvent has been expelled and only a thin coating of the photoresist mixture about 1 μm in thickness remains behind on the substrate. The coated substrate can then be structured with actinic light in any desired pattern produced per use of suitable masks, negatives, stencils, etc.

The exposed resist-coated substrates are then immersed in a developer, which is preferably agitated, for example by blowing in nitrogen.

The substrates are allowed to remain in the developer until the entire or essentially the entire resist coating has been dissolved away from the exposed areas.

After removal of the coated wafers from the developer, a post-development heat treatment may be employed to increase the adhesion of the coating and its chemical resistance to etching solutions and other substances. The resist compositions of the invention have excellent adhesion to substrates such as silicon wafers, aluminium plates, glass, polyesters films, etc. No adhesion promoter is necessary for processing the resists.

After curing, the developed substrate may be treated with a buffered hydrofluoric acid or alkaline etching solution. The resist compositions of the invention are resistant to acid and alkaline etching solutions and provide effective protection for the unexposed (resist-coated) areas of the substrate. The developed and cured photoresist gives relief structures of excellent resolution and high thermal stability.

Although the above description relates to a wet-etching process, the relief patterns of the invention can be used not only in wet- but also in dry-etching processes. The resulting structures are particularly good insulating layers for microcircuitry applications, and as

masks for vapour deposition processes and ion implantation processes. The resists of the invention can similarly be used in the production of printing plates, lithographic proofing applications, lithographic transfer foils and other similar applications. The production of printing plates using positive-working light-sensitive mixtures is known for example from US-A-3,493,371.

The mixtures can also be used as normal protective coatings for many applications. For instance, owing to their high solubility the polyimides of the invention are particularly suitable for example for high temperature protective coatings per se as well as for resist applications. In a typical coating process, a coating mixture which contains about 5-30% by weight of the polyimide of the invention in solution is applied to a substrate. The coating mixture may additionally contain antioxidants, UV stabilisers, adhesion promoters, dyes, pigments, flame retardants, fillers and other auxiliaries at up to 20% by weight. The solvent is driven off at a temperature of in general 90-150°C with or without the use of reduced pressure to facilitate removal of the solvent. The polyimide-coated substrate can then be further heat treated to harden the coating.

In the examples which follow the processes for preparing and using the mixtures of the invention are more particularly described. In the examples the term dark film erosion rate has been abbreviated to erosion rate.

Example 1

This example describes the preparation of a hydroxypolyimide having recurring structural units of the formula I where A = 2,2-diphenylperfluoropropane-3',3",4',4"-tetrayl and B = 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-perfluoropropane-3',3"-diyl.

A 500 ml four necked flask equipped with a thermometer, a condenser, a water trap, a mechanical stirrer and a nitrogen inlet tube was charged with 7.32 g (0.02 mol) of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoro-

propane (6F-aminophenol) under a nitrogen atmosphere together with 128 ml of monochlorobenzene (MCB) (80%) and 32 ml of N-methylpyrrolidone (NMP) (20%). The mixture was stirred until a clear solution was obtained, at which point 8.88 g (0.02 mol) of 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride were added. The contents of the flask were heated to 90°C, admixed with 0.04 g of paratoluenesulphonic acid (PTSA) and then heated to the reflux temperature (about 142°C). In the first hour about 100 ml of the water-chlorobenzene azeotrope were collected in the water trap. 100 ml of fresh chlorobenzene were then added to the flask and the contents were refluxed at 142-145°C for 10 hours.

100 ml of NMP were then added and the monochlorobenzene was distilled off at 160-165°C. The reaction mixture was cooled down and slowly precipitated in an ice-water-methanol mixture. The result was a white precipitate, which was thoroughly washed with hot water. The polymer was dried overnight at 125°C in a vacuum drying cabinet.

The polymer had an inherent viscosity of 0.50 dl/g in dimethylacetamide at 25°C and was soluble in common organic solvents such as N-methylpyrrolidone, dimethylacetamide, tetrahydrofuran, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether (PGME) and ethylene glycol monomethyl ether. The glass transition temperature (Tg) of the polymer as determined by differential thermoanalysis (DTA) was 306°C.

Example 2

This example describes the preparation of a hydroxypolyimide having recurring structural units of the formula I in which A is an oxydiphenyl-3,3',4,4'-tetrayl group and B has the same meaning as in Example 1.

A 500 ml four necked flask equipped with a thermometer, a condenser, a water trap, a mechanical stirrer and a nitrogen inlet tube was charged with 7.32 g (0.02 mol) of 6F-aminophenol under nitrogen together with 128 ml of monochlorobenzene (80%) and 32 ml of

N-methylpyrrolidone (20%). The mixture was stirred until a clear solution was obtained, at which point 6.2 g (0.02 mol) of bis(3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride were added. The contents of the flask were heated to 90°C, admixed with 0.04 g of p-toluenesulphonic acid and then heated to the reflux temperature (about 142°C). In the first hour about 100 ml of water-chlorobenzene azeotrope were collected in the water trap. 100 ml of fresh chlorobenzene were then added to the flask and the contents were refluxed at 142-145°C for 10 hours.

100 ml of NMP were then added to the flask and excess monochlorobenzene was distilled off at 160-165°C. The reaction mixture was cooled down and slowly precipitated in an ice-water-methanol mixture. The result was a white precipitate, which was thoroughly washed with hot water. The polymer was dried overnight at 125°C in a vacuum drying cabinet.

The polymer had a viscosity of 0.50 dl/g in dimethylacetamide at 25°C and was soluble in common organic solvents such as N-methylpyrrolidone, dimethylacetamide, tetrahydrofuran, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether. The glass transition temperature (Tg) of the polymer was 251°C.

Example 3

This example describes the preparation of a hydroxypolyimide containing recurring structural units of the formula I in which A is a benzophenone-3,3',4,4'-tetrayl group and B has the same meaning as in Example 1.

A 500 ml four necked flask equipped with a thermometer, a condenser, a water trap, a mechanical stirrer and a nitrogen inlet tube was charged with 7.32 g (0.02 mol) of 6F-aminophenol under nitrogen together with 128 ml of monochlorobenzene (80%) and 32 ml of N-methylpyrrolidone (20%). The mixture was stirred until a clear solution was obtained, at which point 6.48 g (0.02 mol) of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) were added. The contents of the flask were heated

to 90°C, admixed with 0.04 g of p-toluenesulphonic acid and then heated to the reflux temperature (about 142°C). In the first hour about 100 ml of the water-chlorobenzene azeotrope were collected in the water trap. 100 ml of fresh chlorobenzene were then added to the flask and the contents were refluxed for 10 hours.

100 ml of NMP were then added to the flask and excess monochlorobenzene was distilled off at 160-165°C. The reaction mixture was cooled down and slowly precipitated in an ice-water-methanol mixture. The result was a white precipitate, which was thoroughly washed with hot water. The polymer was dried overnight at 125°C in a vacuum drying cabinet.

The polymer had a viscosity of 0.51 dl/g in dimethylacetamide at 25°C and was soluble in common organic solvents such as N-methylpyrrolidone, dimethylacetamide, tetrahydrofuran, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether and ethylene glycol monomethyl ether.

Example 4

This example describes the preparation of copolyimides having recurring structural units of the formulae I and II wherein A has in both cases the same meaning as in Example 1, B likewise has the meaning indicated in Example 1, and D is a 2,2-diphenylperfluoropropane-4',4"-diyl group. The polymer contains 80 mol% of units of the formula I and 20 mol% of units of the formula II.

A 500 ml four-necked flask equipped with a thermometer, a condenser, a water trap, a mechanical stirrer and a nitrogen inlet tube was charged under nitrogen with 5.856 g (0.016 mol) of 6F-aminophenol and 1.336 g (0.004 mol) of 2,2-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane together with 128 ml of monochlorobenzene (MCB) (80%) and 32 ml of N-methylpyrrolidone (NMP) (20%). The mixture was stirred until a clear solution was obtained and then 8.88 g (0.01 mol) of the dianhydride specified in Example 1 were added. The contents of the flask were heated to 90°C, admixed with 0.04 g of p-toluenesulphonic

acid and then heated to the reflux temperature (about 142°C). In the first hour about 100 ml of water-chlorobenzene azeotrope were collected in the water trap. 100 ml of fresh chlorobenzene were then added to the flask and the contents were refluxed for 10 hours.

Then 100 ml of NMP were added to the flask and excess monochlorobenzene was distilled off at 160-165°C. The reaction mixture was cooled down and slowly added to an ice-water-methanol mixture. The result was a white precipitate, which was thoroughly washed with hot water. The polymer was dried overnight at 125°C in a vacuum drying cabinet.

The polymer had a viscosity of 0.65 dl/g in dimethylacetamide at 25°C and was soluble in common organic solvents.

Example 5

A photoresist solution was prepared by dissolving 10 parts by weight of the hydroxypolyimide of Example 1, 0.5 parts by weight of 2,3,4-trihydroxybenzophenone tris-1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulphonic acid ester and 0.08 part by weight of red dye in 10 parts by weight of N-methylpyrrolidone and 10 parts by weight of propylene glycol monomethyl ether. The solution was filtered and then applied to an anodised aluminium plate by roller coating. Drying at 90°C for 30 minutes left a 2-3 μm thick resist layer. This layer was covered with a photomask having a line structure in such a way that the layer and photomask were in close contact. Then UV light was radiated thereon for 60 s by the use of a 200 W mercury vapour lamp. The intensity of the UV light at the surface of the resist layer was 5 mW/cm^2 at 365 nm. After the radiation, the coating was developed with a solution of

1.08% by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.06% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

0.68% by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The developed plate was washed with water to obtain a fine, uniform relief pattern having a narrowest line width of 2 μm.

Example 6

A photoresist solution was prepared by dissolving 1 part by weight of the hydroxypolyimide of Example 2, 0.5 part by weight of the naphthoquinonediazide specified in Example 5 and 0.08 part by weight of red dye (Disperse Red 179) in 10 parts by weight of N-methylpyrrolidone and 10 parts by weight of propylene glycol monomethyl ether. The solution was filtered and then applied to an anodised aluminium plate by roller coating. The coated plate was dried at 90°C for 30 minutes to obtain a 2-3 μm thick resist layer. This layer was covered with a photomask. Then UV light was radiated thereon for 60 s by use of a 200 W mercury vapour lamp. The UV light intensity at the surface of the layer was 5 mW/cm^2 at 365 nm. Then the photoresist was developed with the developer specified in Example 5 and rinsed with water to obtain a relief structure having a narrowest line width of 2 μm.

Example 7

A photoresist solution was prepared by dissolving 10 parts by weight of the hydroxypolyimide of Example 3, 0.5 part by weight of the naphthoquinonediazide specified in Example 5 and 0.08 part by weight of red dye in 10 parts by weight of N-methylpyrrolidine and 10 parts by weight of propylene glycol monomethyl ether. The solution was filtered and then applied to an anodised aluminium plate by roller coating. Drying at 90°C for 30 minutes left a 2-3 μm thick resist layer. This layer was covered with a photomask. Then UV light was radiated thereon for 60 s by use of a 200 W mercury vapour lamp. The UV light intensity at the surface of the layer was 5 mW/cm^2 at 365 nm. After irradiation, the coating was developed with the developer indicated in Example 5. The developed plate was rinsed with water to obtain a fine, uniform relief pattern having a narrowest line width of 2 μm.

Example 8

A photoresist solution was prepared by dissolving 10 parts by weight of the hydroxycopolyimide of Example 4, 0.5 part by weight of the naphthoquinonediazide

specified in Example 5 and 0.08 part by weight of red dye in 10 parts by weight of N-methylpyrrolidone and 10 parts by weight of propylene glycol monomethyl ether. The solution was filtered and then applied to an anodised aluminium plate by roller coating. Drying at 90°C for 30 minutes left a 2-3 μm thick resist layer. This layer was covered with a photomask having a line structure. Then UV light was radiated thereon for 60 s by use of a 200 W mercury vapour lamp. The UV light intensity at the surface of the layer was 5 mW/cm^2 at 365 nm. After irradiation, the coating was developed with a solution of

2.7 % by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.15% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

1.7 % by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The developed plate was rinsed with water to obtain a fine, uniform relief pattern having a narrowest line width of 2 μm.

The following examples were carried out to particularly characterise the superiority of the positive photoresist mixtures obtained with the hydroxypolyimides of the invention compared with photoresists based on polyamidecarboxylic acids as polyimide precursors.

Photoresist mixtures were prepared from the polyimides of the invention which have been prepared substantially in accordance with Examples 1-4.

The photosensitivity of each resist mixture was evaluated by the general procedure described hereinafter. The drying time, the spincoating speed and other experimental conditions and results for each experiment are reported below.

The photoresist solution was spincoated onto silicon wafers at a constant, predetermined spin speed between 500 and 1500 revolutions per minute (rpm). The solvent was then driven off by drying for 30-45 minutes. The thicknesses of the resist layers were measured with a Rudolf film thickness monitor. Photosensitivity was measured by generating a contrast curve as described in C.G., Willson: "Introduction to Microlithography",

chapter 3, 105, American Chemical Society, Washington, (1983). The layer thickness after developing for 1 minute was plotted against the logarithm (ln) of the UV exposure dose. The layer thickness was determined by laser interference measurements. The resist was then developed at 25 ± 5°C using an aqueous alkaline developer. Extrapolation of the plot to the total film thickness loss gives the photosensitivity (mJ/cm^2).

These experiments were carried out using the following radiation-sensitive compounds, which are identified by the following abbreviations:

a) Z-2000 = a trihydroxybenzophenone 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulphonic acid ester mixture

b) TOOL = 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulphonic acid tris ester of trihydroxyoctanophenone

Example 9

A photoresist solution was prepared by dissolving 13 parts by weight of the polyimide of Example 1 and 13 parts by weight of Z-2000 in 74 parts by weight of a solvent mixture consisting of equal parts by weight of propylene glycol monomethyl ether and N-methylpyrrolidone. This solution was spincoated onto the wafer, dried and exposed to the light source specified in Example 5. The developer consisted of a solution of

0.8 % by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.04% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

0.5 % by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The following results were obtained:

photosensitivity:	97 mJ/cm^2
erosion rate:	15 nm/min
contrast:	1.5

Example 10

A photoresist solution was prepared by dissolving 13 parts by weight of the polyimide of Example 2 and 13 parts by weight of Z-2000 in 74 parts by weight of the solvent mixture specified in Example 9. This solution was

spincoated onto a wafer, dried and exposed to the light source specified in Example 5. The developer consisted of a solution of

0.6 % by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.03% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

0.4 % by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The following results were obtained:

photosensitivity:	82 mJ/cm^2
erosion rate:	20 nm/min
contrast:	1.3

Example 11

A photoresist solution was prepared by dissolving 13 parts by weight of the polyimide of Example 3 and 13 parts by weight of Z-2000 in 74 parts by weight of the solvent mixture specified in Example 9. This solution was spincoated onto the wafer, dried and exposed to the light source specified in Example 5. The developer consisted of a solution of

0.5 % by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.03% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

0.3 % by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The following results were obtained:

photosensitivity:	96 mJ/cm^2
erosion rate:	22 nm/min
contrast:	1.42

Example 12

A photoresist solution was prepared by dissolving 13 parts by weight of the copolyimide of Example 4 and 13 parts by weight of Z-2000 in 74 parts by weight of the solvent mixture specified in Example 9. This solution was spincoated onto the wafer, dried and exposed to the light source specified in Example 5. The developer consisted of a solution of

1.8% by weight of sodium metasilicate × 9 H_2O,

0.1% by weight of sodium dihydrogenphosphate, and

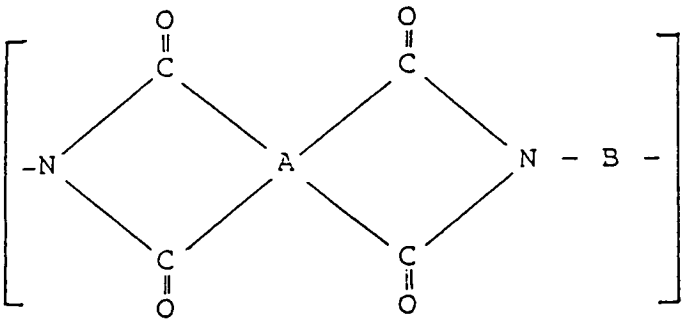
1.1% by weight of trisodium phosphate × 12 H_2O

in fully demineralised water. The following results were obtained:

photosensitivity:	242 mJ/cm^2
erosion rate:	16 nm/min
contrast:	1.6

Claims

1. Polyimide having recurring units of the general formula I



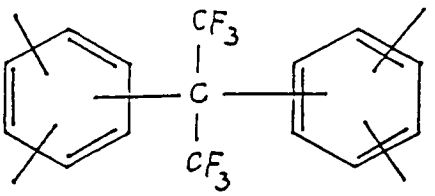
(I)

where

A is the radical of a compound having at least one aromatic six ring, each of the four carbonyl groups being attached to a different aromatic carbon atom of A and each pair of carbonyl groups being situated on adjacent carbon atoms, and

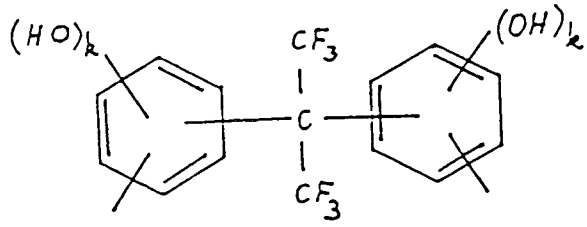
B is the radical of a compound having at least one aromatic six ring and at least one hydroxyl group,

with the proviso that either the radical A conforms to the formula IIIa



(IIIa)

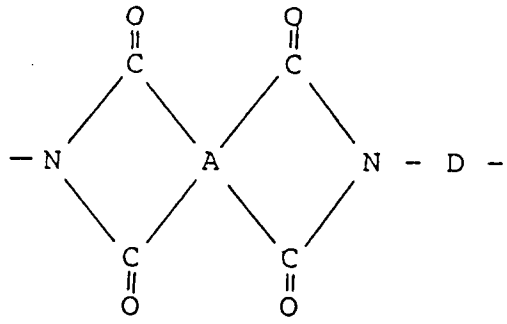
or the radical B to the formula IVa



(IVa)

where k is an integer from 0 to 3, or that the radical A conforms to the formula IIIa and the radical B to the formula IVa.

2. Polyimide according to Claim 1, characterised in that in addition to units of the general formula I it contains up to 80 mol% of units of the general formula II



(II)

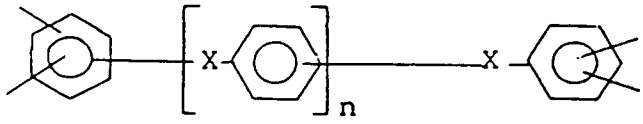
based on the sum total of units I and II, wherein

D is a hydroxyl-devoid aromatic radical having at least one aromatic six ring and A is as defined in Claim 1.

3. Polyimide according to Claim 1, characterised in that A contains at least two aromatic six rings.

4. Polyimide according to Claim 1, characterised in that B contains at least two aromatic six rings.

5. Polyimide according to Claim 1, characterised in that A is a radical of the formula III



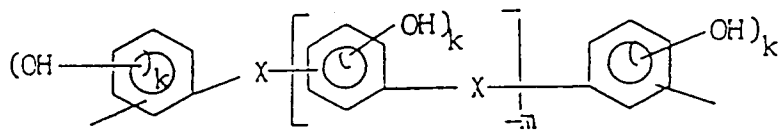
(III)

where

X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms, and

n is 0, 1 or 2.

6. Polyimide according to Claim 1, characterised in that B is a radical of the formula IV



(IV)

where

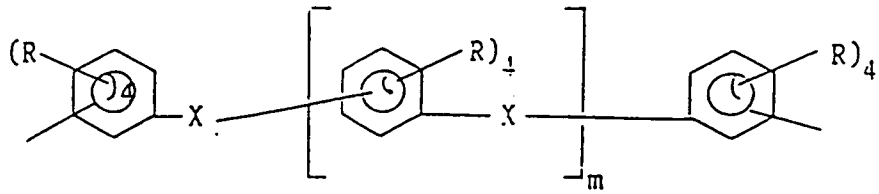
X is a single bond, O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms,

m is from 0 to 4, and

k is a number independently selected from 0 to 3 for each benzene ring,

the radical B containing in total at least one OH group.

7. Polyimide according to Claim 2, characterised in that D is a radical of the formula V



(V)

where

X is a single bond O, CO, SO_2, an alkylene group or a fluorinated alkylene group having 1 to 6 carbon atoms,

R is in each case independently selected from hydrogen, halogen, alkyl or alkoxy having 1 to 6 carbon

atoms and acyl having 2 to 10 carbon atoms, and

m is from 0 to 4.

8. Photoresist mixture containing as essential constituents a light-sensitive compound and a polyimide, characterised in that the polyimide is a compound according to any one of Claims 1 to 7.

REGISTER ENTRY FOR EP0300326

European Application No EP88111088.6 filing date 12.07.1988

Application in German

Priority claimed:
21.07.1987 in United States of America - doc: 76098

Designated States BE CH DE FR GB IT LI NL AT

Title HYDROXYPOLYIMIDES AND HIGH TEMPERATURE RESISTANT POSITIVE PHOTORESISTS.

Applicant/Proprietor
HOECHST CELANESE CORPORATION, Route 202-206 North, Somerville, N.J. 08876, United States of America [ADP No. 50876291001]

Inventors
DINESH N. KHANNA, 39 Musket Avenue, West Warwick, RI 02893, United States of America [ADP No. 55618102001]

DR. WERNER H. MÜLLER, 22 Coveside Court, East Greenwich, RI 02818, United States of America [ADP No. 55618086001]

Classified to
C08G G03F

Address for Service
HOECHST UK LIMITED, Hoechst House, Salisbury Road, HOUNSLOW, Middlesex, TW4 6JH, United Kingdom [ADP No. 00500322001]

EPO Representative
DR. KURT EMIL EULER, HOECHST AG - Werk KALLE Patentabteilung Postfach 3540 Rheingaustrasse 190, D-6200 Wiesbaden, Federal Republic of Germany [ADP No. 50864693001]

Publication No EP0300326 dated 25.01.1989 and granted by EPO 16.06.1993.
Publication in German

Examination requested 08.02.1989

Patent Granted with effect from 16.06.1993 (Section 25(1)) with title
HYDROXYPOLYIMIDES AND HIGH TEMPERATURE RESISTANT POSITIVE PHOTORESISTS..
Translation filed 17.05.1993

16.11.1992 Notification from EPO of change of EPO Representative details from
DR. KURT EMIL EULER, HOECHST AG - Werk KALLE Patentabteilung Postfach 3540 Rheingaustrasse 190, D-6200 Wiesbaden, Federal Republic of Germany [ADP No. 50864693001]
to
DR. HANS-JOACHIM NEUBAUER, c/o Hoechst Aktiengesellschaft, Zentrale Patentabteilung Kalle-Albert, Postfach 3540, Rheingaustrasse 190-196, W-6200 Wiesbaden, Federal Republic of Germany [ADP No. 59408583001]
Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

18.05.1993 FILE RAISED.
Entry Type 10.1 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

28.06.1993 HOECHST UK LIMITED, Hoechst House, Salisbury Road, HOUNSLOW,
Middlesex, TW4 6JH, United Kingdom [ADP No. 00500322001]
registered as address for service
Entry Type 8.11 Staff ID. LM2 Auth ID. F54

**** END OF REGISTER ENTRY ****

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0300326

PROPRIETOR(S)

HOECHST CELANESE CORPORATION, Route 202-206 North, Somerville, N.J. 08876, United States of America

DATE FILED	12.07.1988
DATE GRANTED	16.06.1993
DATE NEXT RENEWAL DUE	12.07.1994
DATE NOT IN FORCE	
DATE OF LAST RENEWAL	28.06.1993
YEAR OF LAST RENEWAL	06
STATUS	PATENT IN FORCE