



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000597
Data Deposito	19/11/1982
Data Pubblicazione	19/05/1984

Priorità	323332
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	20-NOV-81
Priorità	323333
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	20-NOV-81

Titolo

PROCEDIMENTO DI RIDUZIONE A BASSA TEMPERATURA PER FOTOMASCHERE
--

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

"PROCEDIMENTO DI RIDUZIONE A BASSA TEMPERATURA PER FOTO-
MASCHERE."

PPG INDUSTRIES, INC.,

a Pittsburgh, Pennsylvania (U.S.A.)

Inventore designato: Fred Martin ERNSBERGER

Depositata il 19 NOV. 1982

al n. 24 35 1 A/82

o.o.o.o.o.

RIASSUNTO

Fotomaschere di vetro aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono realizzate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione. Fotomaschere di vetro di grandi dimensioni, aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono preparate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione.

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda generalmente la tecnica

di produrre configurazione a macchie nel vetro, e, più particolarmente, le condizioni per ridurre e far agglomerare i cationi produttori tali macchie in un tipo di fotomaschera ad elevata risoluzione.

Le fotomaschere sono impiegate in processi fotolitografici per stampare configurazioni o disegni di cablaggio di circuiti elettrici e altre parti fotofabbricate di precisione. In un tipico processo fotolitografico, un substrato viene coperto con uno strato di materiale di fotoriserva, sul quale è sovrapposta una fotomaschera. La fotomaschera ha una configurazione di aree opache e trasparenti, chiamate nel presente contesto "macchie", rispetto alla radiazione attinica, tipicamente luce ultravioletta, che è fatta passare attraverso la fotomaschera per riprodurre la configurazione nel materiale di fotoriserva. La configurazione viene sviluppata come una immagine in rilievo nel materiale della fotoriserva, sfruttando le diverse solubilità delle porzioni esposte e non esposte del materiale della fotoriserva.

Poiché la preparazione di una fotomaschera richiede una quantità di tempo, manodopera e materiale sostanziale, è desiderabile che una fotomaschera abbia durata sufficiente per l'impiego ripetuto nella fabbricazione di articoli fotofabbricati. E' pure desiderabile massimizzare la risoluzione della configurazione portata da una fotomaschera al fine di migliorare la precisione dell'immagine da essa trasferita agli

articoli fotofabbricati.

I procedimenti fotolitografici hanno impiegato fotomaschere comprendenti un foglio di vetro portante un rivestimento modellato di cromo, ossido di ferro o emulsione fotografica. Benché le pellicole di ossido di ferro e di cromo siano di durata notevolmente maggiore di quella delle emulsioni fotografiche, tutte le fotomaschere ricoperte o rivestite sono suscettibili di graffiatura e altri danni meccanici, che riducono la loro durata utile. In aggiunta, l'incisione richiesta per produrre un disegno desiderato nelle pellicole o film di cromo o ossido di ferro determina perdita di risoluzione in conseguenza del fattore di attacco chimico o incisione, cioè per il fatto che una scanalatura incisa tende ad allargarsi quando diventa più profonda.

Fotomaschere di durata migliorata comprendenti una configurazione di macchie o zone opache e trasparenti entro un substrato di vetro sono descritte nel brevetto statunitense n. 3.573.948 a nome Tarnopol e nel brevetto statunitense n. 3.732.792 a nome Tarnopol e altri. Benché queste fotomaschere di vetro a macchie abbiano durata migliorata, la fase di attaccare chimicamente una configurazione attraverso uno strato a macchie del vetro nel primo o la fase di attacco chimico attraverso un rivestimento d'ossido di stagno nel secondo, determina insufficiente risoluzione per talune applicazioni. Il brevetto statunitense N. 3.561.963 a nome Kiba descrive una

fotomaschera di vetro a macchie , in cui la configurazione desiderata è incisa in una pellicola di rame su un substrato di vetro, e in cui ioni rame sono successivamente fatti migrare nel vetro mediante riscaldamento. Sebbene il tipo di fotomaschera a macchie sia più durevole di un rivestimento, in questo processo la risoluzione subisce deterioramento, in conseguenza dell'incisione o attacco chimico della pellicola e della fase di migrazione, che determina diffusione laterale delle aree a macchie nelle aree non a macchie adiacenti.

Il brevetto statunitense n. 2.927.042 a nome Hall e altri e il brevetto statunitense n. 3.620.795 a nome Kiba illustrano procedimenti previsti per minimizzare la diffusione laterale degli ioni formanti macchie nei summenzionati processi. Il brevetto a nome Hall descrive il depositare una pellicola di metallo produttore macchie su vetro e la rimozione di porzioni della pellicola tramite fotoincisione. Un campo elettrico è quindi fatto passare attraverso il vetro in modo tale che la pellicola a configurazione o a disegno migra nel substrato di vetro. Il brevetto a nome Kiba illustra il formare tramite incisione o attacco chimico una configurazione in una pellicola metallica e il far migrare ioni produttori macchie attraverso aperture nella pellicola metallica mediante riscaldamento in un campo elettrico. Entrambi tali metodi risentono di perdita di risoluzione in conseguenza della fase di incisione.

I brevetti statunitensi n. 2.732.298 e n. 2.911.749 entrambi a nome Stookey illustrano la produzione di una immagine a macchie entro una lastra di vetro tramite riscaldamento di una emulsione fotografica contenente argento sviluppata sul vetro. Tuttavia, l'impiego di temperature relativamente elevate da 400 a 650°C determina perdita di risoluzione della configurazione o disegno a macchie, e la densità ottica ottenibile non è alta come quella che può essere necessaria.

Il brevetto statunitense n. 4.155.735 a nome Ernsberger descrive un metodo migliorato per realizzare fotomaschere di vetro a macchie. Tale metodo comprende lo sviluppare uno strato di fotoriserva a configurazione su un substrato di vetro e applicare un campo elettrico per migliorare la migrazione di ioni formatori di macchie attraverso aperture nella configurazione di fotoriserva nella superficie del substrato di vetro. Gli ioni formatori di macchie vengono quindi ridotti e agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro tramite riscaldamento del vetro in presenza di un agente riducente come ad esempio ioni stagno o rame, oppure in una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore, preferibilmente a temperature comprese tra 400 e 500°C.

Nel brevetto statunitense n. 4.309.495, Ernsberger descrive la produzione di tipi di fotomaschera di vetro a macchie tramite esposizione e sviluppo di una emul-

sione fotografica su una lastra di vetro e facendo migrare ioni argento dall'emulsione nella superficie del vetro sotto l'influenza di un campo elettrico e di temperature moderatamente elevate. Questi ioni argento sono quindi ridotti ed agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, mantenendo il vetro ad una temperatura elevata in presenza di un agente riducente. L'agente riducente può essere costituito da ioni riducenti come ad esempio ioni rameosi fatti migrare nel vetro, oppure ioni stannosi intrinsecamente presenti in prossimità della superficie del vetro, prodotti tramite il processo a "galleggiamento", nel qual caso una velocità ottimizzata può essere ottenuta a temperature comprese a 475 e 525°C. In una forma di realizzazione alternativa, l'agente riducente può essere costituito da una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore nella camera di riscaldamento durante il trattamento di riduzione e agglomerazione con calore, nel qual caso possono essere ottenute velocità pratiche a temperature più basse nell'intervallo da 350 a 400°.

L'esame microscopico di configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate in conformità con i metodi summenzionati evidenzia che i bordi della configurazione sono leggermente indistinti. Un microdensitometro può evidenziare che il profilo di densità ottica di un simile bordo è inclinato, richiedendo sino a 15 micron (circa 0,006 pollici) per passare da densità massima a densità minima. Questo profilo inclinato

è noto come la "regione di arrotondamento". Il profilo di densità ottica ideale di un bordo, che potrebbe essere descritto come definizione perfetta dei bordi, sarebbe rettangolare. Per taluni scopi, come ad esempio fotomaschere previste per l'impiego nell'industria dei circuiti integrati di silicio, sono necessarie linee di configurazione o disegno della larghezza di solo da 5 a 10 micron. Perciò, la definizione dei bordi deve essere molto buona. Una "regione di arrotondamento" della larghezza di 1 micron può costituire il limite tollerabile superiore.

Esame microscopico delle configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate secondo i metodi summenzionati, evidenzia pure che quando la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie vengono attuate in una atmosfera di gas formatore ad alte temperature, la configurazione a macchie contiene una porzione significativa degli ioni produttori macchie ridotte, in una forma sovra agglomerata; in altre parole come particelle tipicamente sferiche di dimensioni microscopicamente risolvibili. Questo metodo di produrre una configurazione o disegno a macchie è perciò alquanto inefficiente, poiché particelle di macchie di tali dimensioni contribuiscono molto poco alla banda di assorbimento della radiazione ultravioletta, che è prodotta predominantemente dall'assorbimento di luce di risonanza di particelle di dimensioni colloidali submicroscopiche. L'entità di tale inefficienza può essere valutata

dal fatto che una particella sferica di 1 micron di diametro conterrebbe, ad esempio, una quantità d'argento sufficiente a fornire un milione di particelle del diametro preferito, ossia 0,01 micron. Perciò, una data quantità d'argento per area unitaria fornirà un potere di assorbimento (densità ottica) molto maggiore nella regione spettrale desiderata di radiazione ultravioletta se l'agglomerazione viene effettuata in condizioni tali da fornire particelle submicroscopiche.

La presente invenzione riguarda quindi la produzione di configurazioni o disegni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro. Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatti elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200 °C) come in procedimenti precedenti. Tuttavia, invece che ridurre e agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro a pressione sopra-atmosferica. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, ad esempio da 150 a 200°C sono sufficienti a produrre configurazioni a macchie ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di

quella atmosferica ad esempio da 10 a 100 atmosfere, in un periodo di tempo pratico.

Queste pressioni possono essere facilmente e sicuramente ottenute solo per substrati relativamente piccoli. La presente invenzione riguarda pure la produzione di configurazioni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro di grandi dimensioni.

Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatte elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200°C) come in metodi noti. Tuttavia, invece che ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in un recipiente a pressione contenente un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, tipicamente da 150 a 200°C , sono sufficienti a produrre configurazioni di macchie ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in un liquido inerte in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente pressioni sino a circa 10 atmosfere.

I brevetti citati illustrano lo sviluppo di metodi

per produrre configurazioni a macchie durevoli in fotomaschere di vetro. Tuttavia, taluni processi fotolitografici richiedono configurazioni ad alta risoluzione, con linee delle configurazioni aventi una larghezza di solo da 5 a 10 micron e con definizione dei bordi molto nitida.

Si è scoperto che, benché la configurazione di ioni formanti macchie iniettati sia inizialmente molto nitida, la definizione dei bordi subisce deterioramento durante la riduzione e l'agglomerazione ad alta temperatura degli ioni formanti macchie per produrre la configurazione della fotomaschera. Si è scoperto che la ragione principale di tale deterioramento della definizione dei bordi della configurazione è la diffusione casuale degli ioni produttori macchie durante gli stadi preliminari del trattamento di riduzione. Gli ioni produttori macchie che non sono ancora ridotti e inclusi in una configurazione di particelle colloidali diffondono in tutte le direzioni compresa quella laterale, ossia in un piano parallelo alla superficie. Perciò una porzione degli ioni produttori macchie diffondono all'esterno dei limiti previsti della configurazione prima di incontrare un agente riducente e essere convertiti in particelle di macchie relativamente immobili.

Un altro fattore che può influenzare nocivamente la definizione dei bordi è l'iniezione di una quantità eccessiva di ioni produttori macchie durante la fase di elettromigrazione. L'intenso campo elettrico entro il vetro tende a sopprimere il

movimento laterale degli ioni produttori macchie quando essi vengono iniettati nel vetro. Tuttavia, il campo elettrico non è effettivamente unidirezionale in ogni momento dopo che l'iniezione di ioni produttori macchie è iniziata, poiché la regione del vetro in cui ioni sodio sono stati sostituiti da ioni produttori macchie a una resistenza sostanzialmente maggiore del resto, il che determina lo sviluppo di un campo "frangia" divergente in corrispondenza dei bordi della configurazione. In conseguenza di tale campo "frangia" o di contorno, il profilo della iniezione di ioni produttori macchie è presumibilmente trapezoidale. L'angolo caratteristico di questo trapezoide non è noto, ma potrebbe arrivare sino a 135° . In questo caso, il bordo della configurazione sarebbe spostato di 1 micron per ciascun micron di profondità di iniezione. Perciò, la definizione dei bordi può essere migliorata limitando la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie, preferibilmente a meno di 1 micron.

Lo spargimento a diffusione degli ioni produttori macchie può essere ridotto attuando le fasi di riduzione e agglomerazione a temperature più basse. Tuttavia, la velocità di riduzione risulterebbe similmente ridotta. L'aumento compensativo di tempo richiesto per la riduzione consentirebbe un tempo maggiore per lo spargimento diffusivo, annullando così il vantaggio della più bassa temperatura. In effetti, si rileva che tale conseguenza logica esiste in pratica quando gli

ioni produttori macchie vengono ridotti mediante ioni riducenti come ad esempio ioni stagno o rame nello strato superficiale di vetro. Tuttavia, secondo la presente invenzione, si è scoperto che quando l'agente riducente è costituito da idrogeno puro, allora vi è un vantaggio risultante sostanziale nel ridurre la temperatura dell'operazione, in particolare ad una pressione aumentata.

La spiegazione di tale vantaggio relativamente all'impiego di idrogeno puro in qualità di agente riducente a temperature più basse può essere giustificata dalla natura della diffusione dell'idrogeno nel vetro. L'energia di attivazione per la permeazione dell'idrogeno in silice vetrosa è, come è noto, compresa fra 7 e 8 chilocalorie per grammoatomo, mentre l'energia di attivazione per gli ioni argento, ad esempio, è di almeno 35 chilocalorie per grammo atomo. Un principio della chimica fisica è che il coefficiente di temperatura di un processo attivato è correlato in modo esponenziale all'energia di attivazione di tale processo. Perciò, la velocità di diffusione dell'argento diminuisce bruscamente con la diminuzione della temperatura, divenendo pressoché trascurabile a 150°C, mentre la diffusione dell'idrogeno diminuisce relativamente di poco.

Nonostante la bassa energia di attivazione, il trasporto dell'idrogeno nel vetro è intrinsecamente lento a causa della bassa solubilità dell'idrogeno nel vetro stesso. La concen-

trazione dell'idrogeno disciolto può essere aumentata a livelli utili per la riduzione di ioni produttori macchie per formare tipi di fotomaschere secondo la presente invenzione impiegando idrogeno puro a pressioni maggiori di quella atmosferica. Inoltre, l'utilizzazione di ioni produttori macchie secondo la presente invenzione è talmente efficiente che la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie può essere limitata ad un micron o meno. Benché vi sia una sostanziale libertà nella scelta delle variabili di processo suscettibili di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in substrati di vetro secondo la presente invenzione, condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica, preferibilmente maggiori di 10 atmosfere, e più preferibilmente maggiori di 1000 libbre per pollice quadrato (circa 70 atmosfere).

Vi è una libertà sostanziale nella scelta delle variabili di processo in grado di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in grandi substrati di vetro secondo la presente invenzione. Condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica. Benché pressioni comprese fra 10 e 100 atmosfere possano essere facilmente e sicuramente ottenute per substrati relativamente piccoli, i problemi relativi al realizzare una grande autocla-

ve in grado di sopportare queste pressioni, come pure al trattare in modo sicuro grandi quantità di idrogeno a tali pressioni, sono rilevanti. La presente invenzione evita tali problemi, ottenendo al tempo stesso una efficiente riduzione e agglomerazione di ioni produttori macchie impiegando idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente. Secondo il metodo della presente invenzione, grandi substrati sono disposti in un grande recipiente a pressione il quale è riempito con un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. La riduzione e l'agglomerazione di ioni produttori macchie può essere efficientemente attuata a temperature moderate, al di sotto di 300°C e preferibilmente al di sotto di 200°C , a pressioni sino a circa 10 atmosfere.

Composizioni di vetro utili per substrati di fotomasschere secondo la presente invenzione sono quelle contenenti cationi mobili in grado di esser fatti elettromigrare a tensioni moderate per fornire siti in cui i cationi produttori macchie possano essere iniettati. Ioni di metalli alcalini come ad esempio sodio, potassio e litio hanno una mobilità relativamente elevata nel vetro. Perciò, sono particolarmente utili vetri aventi almeno quantità minori di ossidi di metalli alcalini. Ad esempio, composizioni di vetro di soda-calce-silice convenzionali contengono tipicamente da circa al 10 al 13% in peso di ossido di sodio e una traccia di ossido di potassio, il che rappresenta una alimentazione più che ade-

guata di cationi mobili. Altre composizioni di vetro aventi concentrazioni di ossidi di metalli alcalini più basse possono anch'esse essere impiegate con la presente invenzione, essendo solo limitate dalla capacità di sviluppare una configurazione di macchie con densità sufficiente a mascherare la radiazione attinica da impiegare in un processo di fotofabbricazione successivo.

Materiali fotoriserva utili secondo la presente invenzione sono definiti come materiali polimerici i quali, in seguito a esposizione alla radiazione attinica, tipicamente alla luce ultravioletta, sviluppano aree che sono solubili in un solvente particolare e altre aree che sono insolubili. Quando esposte al solvente particolare, le aree solubili vengono rimosse, lasciando una configurazione di aperture nello strato di fotoriserva attraverso le quali gli ioni produttori macchie possono esser fatti migrare. Esempi specifici di fotoriserve commercialmente disponibili che possono essere impiegate secondo la presente invenzione includono la fotoriserva LSI-195 venduta dalla Philip A. Hunt Company, le fotoriserve KPR e KFTR vendute dalla Eastman Kodak Company e le fotoriserve AZ-111 e AZ-1350J vendute dalla Shipley Company.

Lo strato di ioni produttori macchie può essere applicato sotto forma di un composto di uno o più dei cationi produttori macchie aventi conduttività elettrica relativamente bassa oppure sotto forma di una pellicola metallica impiegando

tecniche di rivestimento convenzionali come ad esempio evaporazione, rivestimento a polverizzazione deposizione tipica a umido e altre tecniche note.

Preferibilmente, la migrazione degli ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata applicando strati elettricamente conduttori su entrambi i lati del substrato e applicando un potenziale elettrico attraverso di esso. Gli strati elettricamente conduttori comprendono preferibilmente grafite colloidale, che può essere applicata al substrato in forma di impasto acquoso o alcoolico oppure come uno spruzzo di aerosol.

L'applicazione di un campo elettrico fra gli strati elettrodici sposta cationi di metalli alcalini mobili più profondamente nel substrato di vetro, facendo al tempo stesso sì che gli ioni produttori macchie abbiano ad essere iniettati nel vetro negli spazi lasciati liberi dai cationi dei metalli alcalini spostati. La velocità di migrazione degli ioni è determinata dalla tensione applicata e dalla temperatura. A temperature ambiente, la velocità di migrazione degli ioni è relativamente bassa; perciò, sono preferite temperature elevate preferibilmente superiori a circa 100°C , al fine di ottenere tempi ragionevoli di migrazione degli ioni per un potenziale elettrico di poche centinaia di volt.

Dopo che gli ioni produttori macchie sono stati fatti elettromigrare nel vetro sino alla profondità desiderata,

preferibilmente di 1 micron o meno, è ottenuto sviluppo della densità ottica nelle zone ove gli ioni sono migrati riscaldando il substrato di vetro in presenza di un agente riducente per ridurre gli ioni produttori macchie al loro stato elementare, e per agglomerare quindi gli atomi metallici in una forma cristallina submicroscopica. Queste fasi sono attuate con piccoli substrati, secondo la presente invenzione, in una atmosfera di idrogeno puro a temperature relativamente basse, preferibilmente minori di 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 10 a 100 atmosfere. Queste fasi sono attuate con grandi substrati, secondo la presente invenzione, in presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno a temperature relativamente basse, preferibilmente inferiori a 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 2 a 10 atmosfere.

Numerose configurazioni di ioni produttori macchie e materiali di fotoriserva sono utili secondo la presente invenzione. Ad esempio, un materiale di fotoriserva può essere applicato direttamente sul substrato di vetro, una configurazione può essere sviluppata nella fotoriserva, e quindi uno strato di ioni produttori macchie può essere applicato sul materiale della fotoriserva. Alternativamente, uno strato di ioni produttori macchie può essere depositato sulla superfi-

cie del vetro, e su di esso può essere sviluppata una configurazione di materiale di fotoriserva. Varie configurazioni sono descritte dettagliatamente nel brevetto statunitense n. 4.155.735, che è qui incluso a titolo di riferimento.

In una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, viene preparata una fotomaschera di vetro a macchie ad alta risoluzione sviluppando una emulsione fotografica contenente argento su un substrato di vetro e facendo migrare argento dall'emulsione fotografica sviluppata nel vetro. Ioni argento migrano nel vetro, spostando cationi mobili che migrano più profondamente nel substrato di vetro. Gli ioni d'argento migrati vengono quindi ridotti allo stato elementare e agglomerati in cristalli submicroscopici entro il vetro per produrre una configurazione di macchie mediante riscaldamento in presenza di idrogeno sotto pressione, secondo la presente invenzione. Emulsioni fotografiche utili nel produrre tipi di fotomaschere di vetro a macchie in questa forma di realizzazione dell'invenzione sono quelle in grado di essere sviluppate per produrre uno strato residuo di emulsione e di argento o di alogenuro d'argento, avente una conduttività elettrica sufficiente a consentire elettromigrazione di ioni argento dall'emulsione nel substrato di vetro. L'emulsione dovrà pure avere capacità di alta risoluzione al fine di produrre un tipo di fotomaschera di alte risoluzione.

Tecniche fotografiche standard sono impiegate per espor-

re e sviluppare l'emulsione fotografica. Il substrato di vetro recante una pellicola di emulsione fotografica viene esposto a radiazione attinica attraverso una configurazione matrice al fine di formare un'immagine latente, la quale viene successivamente sviluppata nell'emulsione fotografica tramite esposizione a soluzioni di sviluppo appropriate. O una immagine positiva oppure un'immagine negativa può essere sviluppata sul substrato in dipendenza dal tipo dell'emulsione fotografica impiegato nel processo di sviluppo.

Il campo elettrico impiegato per far migrare ioni argento dall'emulsione fotografica sviluppata nella superficie del vetro soggiacente è preferibilmente sufficientemente elevato da far migrare la necessaria quantità di ioni argento entro un tempo ragionevole e al tempo stesso sufficientemente basso da evitare arcuazione attorno ai bordi del substrato di vetro tra gli strati anodico e catodico. Tipicamente, sono sufficienti, a temperature di circa 100-300°C, tensioni da 50 a 1000 volt preferibilmente da 200 a 700 volt. Al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione secondo la presente invenzione, la profondità di migrazione degli ioni argento è preferibilmente limitata a 1 micron o meno, che è sufficiente in vista della efficienza di riduzione e di agglomerazione degli ioni producenti macchie in presenza di idrogeno puro, o di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione secondo la presente invenzione. Il liqui-

do inerte, cioè chimicamente inerte per l'idrogeno molecolare nelle condizioni di temperatura e pressione della presente invenzione, è preferibilmente un idrocarburo o un fluorocarburo avente una pressione di vapore minore di una atmosfera alle temperature di riduzione e agglomerazione della presente invenzione.

Una volta che una sufficiente quantità di argento ionico è stata fatta elettromigrare nel substrato di vetro sino alla profondità desiderata, la configurazione di macchie viene sviluppata mediante riduzione degli ioni argento allo stato elementare e agglomerazione in cristalli submicroscopici tramite riscaldamento in presenza di idrogeno puro sotto pressione. Benché temperature maggiori a circa 400°C siano generalmente richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera ambiente, e temperature da circa 350 a 400°C siano richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera di gas formatore, l'impiego di idrogeno puro sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomaschera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere otte-

nuta in un periodo da circa 2 a 12 ore. Per substrati di grandi dimensioni, la presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomàschera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere ottenuta in da circa 4 a 16 ore.

La presente invenzione sarà ulteriormente compresa dalla descrizione seguente di esempi specifici di essa.

ESEMPIO I

Una fotomaschera prodotta commercialmente, generata su una lastra di emulsione ad alta risoluzione della Kodak da 2,5 pollici quadrati (circa 6,35 cm) e spessore di 0,060 pollici (circa 1,5 mm) è stata rivestita a immersione in una sospensione di materiali solidi al 7% della Achenson DAG[®] 115 (grafite colloidale in 1,1,1 tricloroetano) e essiccata per 5 ore a 260°C .

I rivestimenti della faccia anteriore e posteriore erano separati elettricamente rimuovendo detti rivestimenti dai quattro bordi, e la piastra è stata disposta in un forno a circolazione d'aria forzata a 181°C . Con il rivestimento sulla superficie modellata collegato come anodo e con il rivestimento sulla superficie opposta collega-

to come catodo, è stato attuato trattamento elettrico, con la tensione applicata iniziante a 200 volt e salente con una velocità costante, in modo da raggiungere 290 volt al termine del trattamento 70 minuti dopo. I rivestimenti sono stati rimossi dalla piastra con soluzione alcalina acquosa diluita calda. Le macchie sono state sviluppate trattando la piastra in un recipiente a pressione riempito sino a 600 libbre/pollice² (a temperatura ambiente) con idrogeno puro per 14 ore a 182°C. La densità ottica della configurazione risultante era compresa tra 2,84 e 2,94, come misurata con un microdensitometro TD 504 della Macbeth impiegando un filtro ultravioletto M18 (Corning Glass Works). L'acuità dei bordi era tale che gli elementi più piccoli della configurazione, linee e spazi della larghezza di 8 micron, erano risolti senza che fosse percettibile alcuna regione di arrotondamento con ingrandimento ottico di 200 volte (risoluzione di approssimativamente 1 micron).

ESEMPIO II

Una configurazione viene sviluppata in uno strato di materiale di fotoriserva su un substrato di vetro. La superficie rivestita con fotoriserva del substrato di vetro è posta a contatto ad una temperatura di circa 160°C con una massa di sale fuso che è costituita da una miscela eutettica di nitrato d'argento e nitrato di potassio. Circa 0,04 mg di ioni argento per cm² della superficie del vetro sono iniettati sino ad una profondità di circa 0,4 micron tramite elettromigrazione.

Gli ioni argento sono ridotti agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro mediante trattamento in idrogeno puro a 800 libbre per pollice² per 4 ore a 160°C.

La configurazione a macchie ha una densità ottica di circa 2,5 rispetto alla radiazione ultravioletta di lunghezza d'onda di circa 400 nanometri. La configurazione a macchie ha un colore ambra rossastro, colore caratteristico di una stretta banda di assorbimento associata con piccole particelle di argento (inferiori a 100 Angstrom).

ESEMPIO III

Un campione di prova tagliato a una fotomaschera di produzione da 22 x 28 x 0,190 pollici (circa 56 x 71 x 0,5 cm) dopo trattamento a elettromigrazione ma prima della riduzione, viene disposto in una bottiglia di vetro a collo ampio da 4 once e viene aggiunto un fluido DXE[®] della Gulf (fluido di trasferimento di calore commerciale, consistente in di-ortosilil-etano) finché metà della lunghezza del campione risulta immersa nel liquido. La bottiglia aperta contenente il campione e il liquido viene disposta in un recipiente a pressione da 1 l (No. 4611 della Parr Instrument Company). Aria viene spurgata dal recipiente riempiendo due volte a 500 libbre per pollice² (35 kg/cm²) con gas formatore e rilasciando due volte la pressione a pressione ambiente; il recipiente è quindi pressurizzato a 360 libbre per pollice² (25,2 kg/cm²), con idrogeno

puro e chiuso a tenuta. Il recipiente è quindi riscaldato a 180°C per 14 ore. La pressione all'interno del recipiente aumenta a 460 libbre per pollice² ($32,2 \text{ kg/cm}^2$) in conseguenza del riscaldamento. Misurazioni sul campione dopo la conclusione di questo trattamento evidenziano una densità ottica ultravioletta di 3,21 nella porzione della superficie che è stata immersa in olio, e 3,05 nella porzione contattata solo dall'idrogeno gassoso. La densità ottica nella regione visiva dello spettro (definita da un filtro 106 della Weatten) risulta di 0,95 nella porzione immersa e di 0,90 nel resto. Il colore è un colore ambra rossastro scuro. Un esame microscopico della configurazione a macchie con ingrandimento di 200 volte, con una risoluzione di circa 1 micron, non rivela alcuna regione di arrotondamento osservabile. Le proprietà del fluido rimangono invariate. Un campione identico, trattato in gas formatore per 3 ore a 343°C , ha una densità ottica ultravioletta di solo 2,30 e un aspetto visivo verde oliva. Un esame degli spettri di assorbimento completi per entrambe le macchie evidenzia che entrambe hanno un massimo di assorbimento nella regione attorno ai 400 nanometri, ma la banda di assorbimento per la macchia prodotta a temperatura più alta è più ampia, coerentemente col fatto che è presente un'ampia varietà di dimensioni di particelle d'argento.

ESEMPIO IV

Substrati di vetro contenenti un'immagine latente for-

mata tramite elettromigrazione di ioni argento vengono disposti in un autoclave saldato da acciaio dolce ordinario. La maggior parte dello spazio rimanente nell'autoclave è riempita con olio paraffinico. Viene aggiunto idrogeno per produrre una pressione di circa 10 atmosfere a 180°C. Dopo 12 ore la fotomaschera di vetro porta un'immagine a macchie con una densità maggiore di 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta. Questa densità è paragonabile con quella ottenuta dopo 3 ore di riduzione e agglomerazione in gas formatore a 400°C, alla quale temperatura la definizione dei bordi risulta alterata dalla diffusione laterale degli ioni argento formanti macchie.

Gli esempi precedenti sono stati forniti per illustrare la presente invenzione. Possono essere impiegati vari ioni produttori macchie, vari materiali di fotoriserva, varie temperature e pressioni. Possono essere impiegati vari altri liquidi inerti come ad esempio 1,1-di(ortoxilil)etano, olio minerale e fluorocarburi. Possono essere impiegati altri ioni produttori macchie, e può essere impiegata un'ampia gamma di tempi di trattamento, temperature e pressioni, essendo limitati solo dalla resistenza del recipiente di pressione e dalla richiesta risoluzione della configurazione a macchie. l'ambito protettivo della presente invenzione è definito nelle rivendicazioni seguenti.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per produrre una configurazione a mac-

chie o a zone opache e trasparenti in un substrato di vetro comprendente le fasi di iniettare cationi produttori macchie in una superficie di un substrato di vetro e riscaldare il vetro in presenza di un agente riducente per ridurre e far agglomerare i cationi produttori macchie per produrre una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, caratterizzato dal fatto di comprendere l'utilizzazione di idrogeno puro sotto pressione in qualità di agente riducente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i cationi produttori macchie sono scelti dal gruppo costituito d'argento, rame, oro e tallio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fase di iniettare ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata a temperatura da 100 a 200°C in presenza di un campo elettrico.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli ioni produttori macchie sono iniettati nella superficie del vetro sino alla profondità non maggiore di 1 micron.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata in presenza di idrogeno puro ad una pressione maggiore di 10 atmosfere ed una temperatura minore di 300°C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata in presenza di idrogeno puro ad una pressione mag-

giore di 1000 libbre per pollice² (circa 70 kg/cm²) e ad una temperatura inferiore a 200°C.

7. Manufatto preparato con il procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la configurazione a macchie ha una densità ottica di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta.

8. Manufatto comprendente un substrato di vetro trasparente e, entro detto substrato di vetro, una configurazione di metallo produttore macchie, in cui la regione di arrotondamento dei bordi della configurazione ha una larghezza non superiore ad 1 micron.

9. Manufatto secondo la rivendicazione 8, in cui il metallo produttore macchie è argento e in cui la profondità di penetrazione dell'argento dalla superficie del vetro più vicina non è superiore a 1 micron.

10. Manufatto secondo la rivendicazione 9 in cui la densità ottica dell'argento è di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta.

11. Procedimento per produrre una configurazione a macchie in un substrato di vetro comprendente le fasi di iniettare cationi produttori macchie in una superficie di un substrato di vetro e riscaldare il vetro in presenza di un agente riducente per ridurre e far agglomerare i cationi produttori macchie per produrre una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, caratterizzato dal

fatto di comprendere il riscaldare il vetro in un recipiente a pressione contenente un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui i cationi produttori macchie sono scelti dal gruppo costituito da argento, rame, oro e tallio.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la fase di iniettare ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata applicando un campo elettrico ad una temperatura da circa 100 a circa 200°C.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui gli ioni produttori macchie vengono iniettati nella superficie del vetro sino ad una profondità non superiore ad 1 micron.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata ad una temperatura minore di 300°C e ad una pressione da circa 2 a 10 atmosfere.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il liquido inerte è scelto dal gruppo costituito da idrocarburi e fluorocarburi aventi una tensione di vapore inferiore ad una atmosfera a temperature sino a circa 300°C.

17. Manufatto preparato con il procedimento secondo la rivendicazione 11.

18. Manufatto preparato con il procedimento secondo

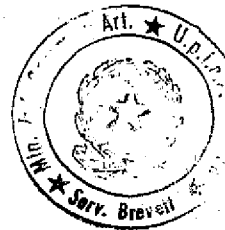
la rivendicazione 14.

19. Manufatto secondo la rivendicazione 18, in cui
lo ione produttore macchie è argento.

20. Manufatto secondo la rivendicazione 19 in cui la
configurazione a macchie ha una densità ottica di almeno 2,0
rispetto alla radiazione ultravioletta.

Il Mandatario

~~dr. ing. Guido Modiano~~



L'Ufficiale Rogante
Piero Massimo

"PROCEDIMENTO DI RIDUZIONE A BASSA TEMPERATURA PER FOTO-
MASCHERE."

PPG INDUSTRIES, INC.,

a Pittsburgh, Pennsylvania (U.S.A.)

Inventore designato: Fred Martin ERNSBERGER

Depositata il

al n.

o.o.o.o.o.

RIASSUNTO

Fotomaschere di vetro aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono realizzate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione. Fotomaschere di vetro di grandi dimensioni, aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono preparate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione.

DESCRIZIONE

Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda generalmente la tecnica

di produrre configurazione a macchie nel vetro, e, più particolarmente, le condizioni per ridurre e far agglomerare i cationi produttori tali macchie in un tipo di fotomaschera ad elevata risoluzione.

Base dell'invenzione

Le fotomaschere sono impiegate in processi fotolitografici per stampare configurazioni o disegni di cablaggio di circuiti elettrici e altre parti fotofabbricate di precisione. In un tipico processo fotolitografico, un substrato viene coperto con uno strato di materiale di fotoriserva, sul quale è sovrapposta una fotomaschera. La fotomaschera ha una configurazione di aree opache e trasparenti, chiamate nel presente contesto "macchie", rispetto alla radiazione attinica, tipicamente luce ultravioletta, che è fatta passare attraverso la fotomaschera per riprodurre la configurazione nel materiale di fotoriserva. La configurazione viene sviluppata come una immagine in rilievo nel materiale della fotoriserva, sfruttando le diverse solubilità delle porzioni esposte e non esposte del materiale della fotoriserva.

Poiché la preparazione di una fotomaschera richiede una quantità di tempo, manodopera e materiale sostanziale, è desiderabile che una fotomaschera abbia durata sufficiente per l'impiego ripetuto nella fabbricazione di articoli fotofabbricati. E' pure desiderabile massimizzare la risoluzione della configurazione portata da una fotomaschera al fine di migliorare la precisione dell'immagine da essa trasferita agli

articoli fotofabbricati.

I procedimenti fotolitografici hanno impiegato fotomaschere comprendenti un foglio di vetro portante un rivestimento modellato di cromo, ossido di ferro o emulsione fotografica. Benché le pellicole di ossido di ferro e di cromo siano di durata notevolmente maggiore di quella delle emulsioni fotografiche, tutte le fotomaschere ricoperte o rivestite sono suscettibili di graffiatura e altri danni meccanici, che riducono la loro durata utile. In aggiunta, l'incisione richiesta per produrre un disegno desiderato nelle pellicole o film di cromo o ossido di ferro determina perdita di risoluzione in conseguenza del fattore di attacco chimico o incisione, cioè per il fatto che una scanalatura incisa tende ad allargarsi quando diventa più profonda.

Fotomaschere di durata migliorata comprendenti una configurazione di macchie o zone opache e trasparenti entro un substrato di vetro sono descritte nel brevetto statunitense n. 3.573.948 a nome Tarnopol e nel brevetto statunitense n. 3.732.792 a nome Tarnopol e altri. Benché queste fotomaschere di vetro a macchie abbiano durata migliorata, la fase di attaccare chimicamente una configurazione attraverso uno strato a macchie del vetro nel primo o la fase di attacco chimico attraverso un rivestimento d'ossido di stagno nel secondo, determina insufficiente risoluzione per talune applicazioni. Il brevetto statunitense N. 3.561.963 a nome Kiba descrive una

fotomaschera di vetro a macchie , in cui la configurazione desiderata è incisa in una pellicola di rame su un substrato di vetro, e in cui ioni rame sono successivamente fatti migrare nel vetro mediante riscaldamento. Sebbene il tipo di fotomaschera a macchie sia più durevole di un rivestimento, in questo processo la risoluzione subisce deterioramento, in conseguenza dell'incisione o attacco chimico della pellicola e della fase di migrazione, che determina diffusione laterale delle aree a macchie nelle aree non a macchie adiacenti.

Il brevetto statunitense n. 2.927.042 a nome Hall e altri e il brevetto statunitense n. 3.620.795 a nome Kiba illustrano procedimenti previsti per minimizzare la diffusione laterale degli ioni formanti macchie nei summenzionati processi. Il brevetto a nome Hall descrive il depositare una pellicola di metallo produttore macchie su vetro e la rimozione di porzioni della pellicola tramite fotoincisione. Un campo elettrico è quindi fatto passare attraverso il vetro in modo tale che la pellicola a configurazione o a disegno migra nel substrato di vetro. Il brevetto a nome Kiba illustra il formare tramite incisione o attacco chimico una configurazione in una pellicola metallica e il far migrare ioni produttori macchie attraverso aperture nella pellicola metallica mediante riscaldamento in un campo elettrico. Entrambi tali metodi risentono di perdita di risoluzione in conseguenza della fase di incisione.

I brevetti statunitensi n. 2.732.298 e n. 2.911.749 entrambi a nome Stookey illustrano la produzione di una immagine a macchie entro una lastra di vetro tramite riscaldamento di una emulsione fotografica contenente argento sviluppata sul vetro. Tuttavia, l'impiego di temperature relativamente elevate da 400 a 650°C determina perdita di risoluzione della configurazione o disegno a macchie, e la densità ottica ottenibile non è alta come quella che può essere necessaria.

Il brevetto statunitense n. 4.155.735 a nome Ernsberger descrive un metodo migliorato per realizzare fotomaschere di vetro a macchie. Tale metodo comprende lo sviluppare uno strato di fotoriserva a configurazione su un substrato di vetro e applicare un campo elettrico per migliorare la migrazione di ioni formatori di macchie attraverso aperture nella configurazione di fotoriserva nella superficie del substrato di vetro. Gli ioni formatori di macchie vengono quindi ridotti e agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro tramite riscaldamento del vetro in presenza di un agente riducente come ad esempio ioni stagno o rame, oppure in una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore, preferibilmente a temperature comprese tra 400 e 500°C.

Nella Domanda di Brevetto statunitense Serie N. 80.845 depositata il 1 Ottobre 1949
~~Nel brevetto statunitense n. 4.309.495,~~ Ernsberger

descrive la produzione di tipi di fotomaschera di vetro a macchie tramite esposizione e sviluppo di una emul-

sione fotografica su una lastra di vetro e facendo migrare ioni argento dall'emulsione nella superficie del vetro sotto l'influenza di un campo elettrico e di temperature moderatamente elevate. Questi ioni argento sono quindi ridotti ed agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, mantenendo il vetro ad una temperatura elevata in presenza di un agente riducente. L'agente riducente può essere costituito da ioni riducenti come ad esempio ioni rameosi fatti migrare nel vetro, oppure ioni stannosi intrinsecamente presenti in prossimità della superficie del vetro, prodotti tramite il processo a "galleggiamento", nel qual caso una velocità ottimizzata può essere ottenuta a temperature comprese a 475 e 525°C. In una forma di realizzazione alternativa, l'agente riducente può essere costituito da una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore nella camera di riscaldamento durante il trattamento di riduzione e agglomerazione con calore, nel qual caso possono essere ottenute velocità pratiche a temperature più basse nell'intervallo da 350 a 400°.

L'esame microscopico di configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate in conformità con i metodi summenzionati evidenzia che i bordi della configurazione sono leggermente indistinti. Un microdensitometro può evidenziare che il profilo di densità ottica di un simile bordo è inclinato, richiedendo sino a 15 micron (circa 0,006 pollici) per passare da densità massima a densità minima. Questo profilo inclinato

è noto come la "regione di arrotondamento". Il profilo di densità ottica ideale di un bordo, che potrebbe essere descritto come definizione perfetta dei bordi, sarebbe rettangolare. Per taluni scopi, come ad esempio fotomaschere previste per l'impiego nell'industria dei circuiti integrati di silicio, sono necessarie linee di configurazione o disegno della larghezza di solo da 5 a 10 micron. Perciò, la definizione dei bordi deve essere molto buona. Una "regione di arrotondamento" della larghezza di 1 micron può costituire il limite tollerabile superiore.

Esame microscopico delle configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate secondo i metodi summenzionati, evidenzia pure che quando la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie vengono attuate in una atmosfera di gas formatore ad alte temperature, la configurazione a macchie contiene una porzione significativa degli ioni produttori macchie ridotte, in una forma sovra agglomerata; in altre parole come particelle tipicamente sferiche di dimensioni microscopicamente risolvibili. Questo metodo di produrre una configurazione o disegno a macchie è perciò alquanto inefficiente, poiché particelle di macchie di tali dimensioni contribuiscono molto poco alla banda di assorbimento della radiazione ultravioletta, che è prodotta predominantemente dall'assorbimento di luce di risonanza di particelle di dimensioni colloidali submicroscopiche. L'entità di tale inefficienza può essere valutata

dal fatto che una particella sferica di 1 micron di diametro conterrebbe, ad esempio, una quantità d'argento sufficiente a fornire un milione di particelle del diametro preferito, ossia 0,01 micron. Perciò, una data quantità d'argento per area unitaria fornirà un potere di assorbimento (densità ottica) molto maggiore nella regione spettrale desiderata di radiazione ultravioletta se l'agglomerazione viene effettuata in condizioni tali da fornire particelle submicroscopiche.

Sommario dell'invenzione

La presente invenzione riguarda ~~quindi~~ la produzione di configurazioni o disegni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro. Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatti elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200 °C) come in procedimenti precedenti. Tuttavia, invece che ridurre e agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro a pressione sovra-atmosferica. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, ad esempio da 150 a 200°C sono sufficienti a produrre configurazioni a macchie ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di

quella atmosferica ad esempio da 10 a 100 atmosfere, in un periodo di tempo pratico.

Queste pressioni possono essere facilmente e sicuramente ottenute solo per substrati relativamente piccoli. La presente invenzione riguarda pure la produzione di configurazioni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro di grandi dimensioni.

Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatte elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200°C) come in metodi noti. Tuttavia, invece che ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in un recipiente a pressione contenente un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, tipicamente da 150 a 200°C , sono sufficienti a produrre configurazioni di macchie ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in un liquido inerte in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente pressioni sino a circa 10 atmosfere.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE FORME DI REALIZZAZIONE PREFERITE

I brevetti citati illustrano lo sviluppo di metodi

per produrre configurazioni a macchie durevoli in fotomaschere di vetro. Tuttavia, taluni processi fotolitografici richiedono configurazioni ad alta risoluzione, con linee delle configurazioni aventi una larghezza di solo da 5 a 10 micron e con definizione dei bordi molto nitida.

Si è scoperto che, benché la configurazione di ioni formanti macchie iniettati sia inizialmente molto nitida, la definizione dei bordi subisce deterioramento durante la riduzione e l'agglomerazione ad alta temperatura degli ioni formanti macchie per produrre la configurazione della fotomaschera.

Si è scoperto che la ragione principale di tale deterioramento della definizione dei bordi della configurazione è la diffusione casuale degli ioni produttori macchie durante gli stadi preliminari del trattamento di riduzione. Gli ioni produttori macchie che non sono ancora ridotti e inclusi in una configurazione di particelle colloidali diffondono in tutte le direzioni compresa quella laterale, ossia in un piano parallelo alla superficie. Perciò una porzione degli ioni produttori macchie diffondono all'esterno dei limiti previsti della configurazione prima di incontrare un agente riducente e essere convertiti in particelle di macchie relativamente immobili.

Un altro fattore che può influenzare nocivamente la definizione dei bordi è l'iniezione di una quantità eccessiva di ioni produttori macchie durante la fase di elettromigrazione. L'intenso campo elettrico entro il vetro tende a sopprimere il

movimento laterale degli ioni produttori macchie quando essi vengono iniettati nel vetro. Tuttavia, il campo elettrico non è effettivamente unidirezionale in ogni momento dopo che l'iniezione di ioni produttori macchie è iniziata, poiché la regione del vetro in cui ioni sodio sono stati sostituiti da ioni produttori macchie a una resistenza sostanzialmente maggiore del resto, il che determina lo sviluppo di un campo "frangia" divergente in corrispondenza dei bordi della configurazione. In conseguenza di tale campo "frangia" o di contorno, il profilo della iniezione di ioni produttori macchie è presumibilmente trapezoidale. L'angolo caratteristico di questo trapezoide non è noto, ma potrebbe arrivare sino a 135° . In questo caso, il bordo della configurazione sarebbe spostato di 1 micron per ciascun micron di profondità di iniezione. Perciò, la definizione dei bordi può essere migliorata limitando la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie, preferibilmente a meno di 1 micron.

Lo spargimento a diffusione degli ioni produttori macchie può essere ridotto attuando le fasi di riduzione e agglomerazione a temperature più basse. Tuttavia, la velocità di riduzione risulterebbe similmente ridotta. L'aumento compensativo di tempo richiesto per la riduzione consentirebbe un tempo maggiore per lo spargimento diffusivo, annullando così il vantaggio della più bassa temperatura. In effetti, si rileva che tale conseguenza logica esiste in pratica quando gli

ioni produttori macchie vengono ridotti mediante ioni riducenti come ad esempio ioni stagno o rame nello strato superficiale di vetro. Tuttavia, secondo la presente invenzione, si è scoperto che quando l'agente riducente è costituito da idrogeno puro, allora vi è un vantaggio risultante sostanziale nel ridurre la temperatura dell'operazione, in particolare ad una pressione aumentata.

La spiegazione di tale vantaggio relativamente all'impiego di idrogeno puro in qualità di agente riducente a temperature più basse può essere giustificata dalla natura della diffusione dell'idrogeno nel vetro. L'energia di attivazione per la permeazione dell'idrogeno in silice vetrosa è, come è noto, compresa fra 7 e 8 chilocalorie per grammoatomo, mentre l'energia di attivazione per gli ioni argento, ad esempio, è di almeno 35 chilocalorie per grammo atomo. Un principio della chimica fisica è che il coefficiente di temperatura di un processo attivato è correlato in modo esponenziale all'energia di attivazione di tale processo. Perciò, la velocità di diffusione dell'argento diminuisce bruscamente con la diminuzione della temperatura, divenendo pressoché trascurabile a 150°C, mentre la diffusione dell'idrogeno diminuisce relativamente di poco.

Nonostante la bassa energia di attivazione, il trasporto dell'idrogeno nel vetro è intrinsecamente lento a causa della bassa solubilità dell'idrogeno nel vetro stesso. La concen-

trazione dell'idrogeno disciolto può essere aumentata a livelli utili per la riduzione di ioni produttori macchie per formare tipi di fotomaschere secondo la presente invenzione impiegando idrogeno puro a pressioni maggiori di quella atmosferica. Inoltre, l'utilizzazione di ioni produttori macchie secondo la presente invenzione è talmente efficiente che la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie può essere limitata ad un micron o meno. Benché vi sia una sostanziale libertà nella scelta delle variabili di processo suscettibili di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in substrati di vetro secondo la presente invenzione, condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica, preferibilmente maggiori di 10 atmosfere, e più preferibilmente maggiori di 1000 libbre per pollice quadrato (circa 70 atmosfere).

Vi è una libertà sostanziale nella scelta delle variabili di processo in grado di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in grandi substrati di vetro secondo la presente invenzione. Condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica. Benché pressioni comprese fra 10 e 100 atmosfere possano essere facilmente e sicuramente ottenute per substrati relativamente piccoli, i problemi relativi al realizzare una grande autocla-

ve in grado di sopportare queste pressioni, come pure al trattare in modo sicuro grandi quantità di idrogeno a tali pressioni, sono rilevanti. La presente invenzione evita tali problemi, ottenendo al tempo stesso una efficiente riduzione e agglomerazione di ioni produttori macchie impiegando idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente. Secondo il metodo della presente invenzione, grandi substrati sono disposti in un grande recipiente a pressione il quale è riempito con un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. La riduzione e l'agglomerazione di ioni produttori macchie può essere efficientemente attuata a temperature moderate, al di sotto di 300°C e preferibilmente al di sotto di 200°C , a pressioni sino a circa 10 atmosfere.

Composizioni di vetro utili per substrati di fotomasschere secondo la presente invenzione sono quelle contenenti cationi mobili in grado di esser fatti elettromigrare a tensioni moderate per fornire siti in cui i cationi produttori macchie possano essere iniettati. Ioni di metalli alcalini come ad esempio sodio, potassio e litio hanno una mobilità relativamente elevata nel vetro. Perciò, sono particolarmente utili vetri aventi almeno quantità minori di ossidi di metalli alcalini. Ad esempio, composizioni di vetro di soda-calce-silice convenzionali contengono tipicamente da circa al 10 al 13% in peso di ossido di sodio e una traccia di ossido di potassio, il che rappresenta una alimentazione più che ade-

guata di cationi mobili. Altre composizioni di vetro aventi concentrazioni di ossidi di metalli alcalini più basse possono anch'esse essere impiegate con la presente invenzione, essendo solo limitate dalla capacità di sviluppare una configurazione di macchie con densità sufficiente a mascherare la radiazione attinica da impiegare in un processo di fotofabbricazione successivo.

Materiali fotoriserva utili secondo la presente invenzione sono definiti come materiali polimerici i quali, in seguito a esposizione alla radiazione attinica, tipicamente alla luce ultravioletta, sviluppano aree che sono solubili in un solvente particolare e altre aree che sono insolubili. Quando esposte al solvente particolare, le aree solubili vengono rimosse, lasciando una configurazione di aperture nello strato di fotoriserva attraverso le quali gli ioni produttori macchie possono esser fatti migrare. Esempi specifici di fotoriserve commercialmente disponibili che possono essere impiegate secondo la presente invenzione includono la fotoriserva LSI-195 venduta dalla Philip A. Hunt Company, le fotoriserve KPR e KFTR vendute dalla Eastman Kodak Company e le fotoriserve AZ-111 e AZ-1350J vendute dalla Shipley Company.

Lo strato di ioni produttori macchie può essere applicato sotto forma di un composto di uno o più dei cationi produttori macchie aventi conduttività elettrica relativamente bassa oppure sotto forma di una pellicola metallica impiegando

tecniche di rivestimento convenzionali come ad esempio evaporazione, rivestimento a polverizzazione deposizione tipica a umido e altre tecniche note.

Preferibilmente, la migrazione degli ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata applicando strati elettricamente conduttori su entrambi i lati del substrato e applicando un potenziale elettrico attraverso di esso. Gli strati elettricamente conduttori comprendono preferibilmente grafite colloidale, che può essere applicata al substrato in forma di impasto acquoso o alcoolico oppure come uno spruzzo di aerosol.

L'applicazione di un campo elettrico fra gli strati elettrodi sposta cationi di metalli alcalini mobili più profondamente nel substrato di vetro, facendo al tempo stesso sì che gli ioni produttori macchie abbiano ad essere iniettati nel vetro negli spazi lasciati liberi dai cationi dei metalli alcalini spostati. La velocità di migrazione degli ioni è determinata dalla tensione applicata e dalla temperatura. A temperature ambiente, la velocità di migrazione degli ioni è relativamente bassa; perciò, sono preferite temperature elevate preferibilmente superiori a circa 100°C , al fine di ottenere tempi ragionevoli di migrazione degli ioni per un potenziale elettrico di poche centinaia di volt.

Dopo che gli ioni produttori macchie sono stati fatti elettromigrare nel vetro sino alla profondità desiderata,

preferibilmente di 1 micron o meno, è ottenuto sviluppo della densità ottica nelle zone ove gli ioni sono migrati riscaldando il substrato di vetro in presenza di un agente riducente per ridurre gli ioni produttori macchie al loro stato elementare, e per agglomerare quindi gli atomi metallici in una forma cristallina submicroscopica. Queste fasi sono attuate con piccoli substrati, secondo la presente invenzione, in una atmosfera di idrogeno puro a temperature relativamente basse, preferibilmente minori di 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 10 a 100 atmosfere. Queste fasi so-

~~no attuate con grandi substrati, secondo la presente invenzione, in presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno a temperature relativamente basse, preferibilmente inferiori a 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 2 a 10 atmosfere.~~

Numerose configurazioni di ioni produttori macchie e materiali di fotoriserva sono utili secondo la presente invenzione. Ad esempio, un materiale di fotoriserva può essere applicato direttamente sul substrato di vetro, una configurazione può essere sviluppata nella fotoriserva, e quindi uno strato di ioni produttori macchie può essere applicato sul materiale della fotoriserva. Alternativamente, uno strato di ioni produttori macchie può essere depositato sulla superfi-

cie del vetro, e su di esso può essere sviluppata una configurazione di materiale di fotoriserva. Varie configurazioni sono descritte dettagliatamente nel brevetto statunitense n. 4.155.735, che è qui incluso a titolo di riferimento.

In una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, viene preparata una fotomaschera di vetro a macchie ad alta risoluzione sviluppando una emulsione fotografica contenente argento su un substrato di vetro e facendo migrare argento dall'emulsione fotografica sviluppata nel vetro. Ioni argento migrano nel vetro, spostando cationi mobili che migrano più profondamente nel substrato di vetro. Gli ioni d'argento migrati vengono quindi ridotti allo stato elementare e agglomerati in cristalli submicroscopici entro il vetro per produrre una configurazione di macchie mediante riscaldamento in presenza di idrogeno sotto pressione, secondo la presente invenzione. Emulsioni fotografiche utili nel produrre tipi di fotomaschere di vetro a macchie in questa forma di realizzazione dell'invenzione sono quelle in grado di essere sviluppate per produrre uno strato residuo di emulsione e di argento o di alogenuro d'argento, avente una conduttività elettrica sufficiente a consentire elettromigrazione di ioni argento dall'emulsione nel substrato di vetro. L'emulsione dovrà pure avere capacità di alta risoluzione al fine di produrre un tipo di fotomaschera di alte risoluzione.

Tecniche fotografiche standard sono impiegate per espor-

re e sviluppare l'emulsione fotografica. Il substrato di vetro recante una pellicola di emulsione fotografica viene esposto a radiazione attinica attraverso una configurazione matrice al fine di formare un'immagine latente, la quale viene successivamente sviluppata nell'emulsione fotografica tramite esposizione a soluzioni di sviluppo appropriate. O una immagine positiva oppure un'immagine negativa può essere sviluppata sul substrato in dipendenza dal tipo dell'emulsione fotografica impiegato nel processo di sviluppo.

Il campo elettrico impiegato per far migrare ioni argento dall'emulsione fotografica sviluppata nella superficie del vetro soggiacente è preferibilmente sufficientemente elevato da far migrare la necessaria quantità di ioni argento entro un tempo ragionevole e al tempo stesso sufficientemente basso da evitare arcuazione attorno ai bordi del substrato di vetro tra gli strati anodico e catodico. Tipicamente, sono sufficienti, a temperature di circa 100-300°C, tensioni da 50 a 1000 volt preferibilmente da 200 a 700 volt. Al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione secondo la presente invenzione, la profondità di migrazione degli ioni argento è preferibilmente limitata a 1 micron o meno, che è sufficiente in vista della efficienza di riduzione e di agglomerazione degli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro, o di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione secondo la presente invenzione. Il liqui-

do inerte, cioè chimicamente inerte per l'idrogeno molecolare nelle condizioni di temperatura e pressione della presente invenzione, è preferibilmente un idrocarburo o un fluorocarburo avente una pressione di vapore minore di una atmosfera alle temperature di riduzione e agglomerazione della presente invenzione.

Una volta che una sufficiente quantità di argento ionico è stata fatta elettromigrare nel substrato di vetro sino alla profondità desiderata, la configurazione di macchie viene sviluppata mediante riduzione degli ioni argento allo stato elementare e agglomerazione in cristalli submicroscopici tramite riscaldamento in presenza di idrogeno puro sotto pressione. Benché temperature maggiori a circa 400°C siano generalmente richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera ambiente, e temperature da circa 350 a 400°C siano richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera di gas formatore, l'impiego di idrogeno puro sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomaschera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere otte-

nuta in un periodo da circa 2 a 12 ore. Per substrati di grandi dimensioni, la presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomaskera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere ottenuta in da circa 4 a 16 ore.

La presente invenzione sarà ulteriormente compresa dalla descrizione seguente di esempi specifici di essa.

ESEMPIO I

Una fotomaskera prodotta commercialmente, generata su una lastra di emulsione ad alta risoluzione della Kodak da 2,5 pollici quadrati (circa 6,35 cm) e spessore di 0,060 pollici (circa 1,5 mm) è stata rivestita a immersione in una sospensione di materiali solidi al 7% della Achenson DAG[®] 115 (grafite colloidale in 1,1,1 tricloroetano) e essiccata per 5 ore a 260°C .

I rivestimenti della faccia anteriore e posteriore erano separati elettricamente rimuovendo detti rivestimenti dai quattro bordi, e la piastra è stata disposta in un forno a circolazione d'aria forzata a 181°C . Con il rivestimento sulla superficie modellata collegato come anodo e con il rivestimento sulla superficie opposta collega-

to come catodo, è stato attuato trattamento elettrico, con la tensione applicata iniziante a 200 volt e salente con una velocità costante, in modo da raggiungere 290 volt al termine del trattamento 70 minuti dopo. I rivestimenti sono stati rimossi dalla piastra con soluzione alcalina acquosa diluita calda. Le macchie sono state sviluppate trattando la piastra in un recipiente a pressione riempito sino a 600 libbre/pollice² (a temperatura ambiente) con idrogeno puro per 14 ore a 182°C. La densità ottica della configurazione risultante era compresa tra 2,84 e 2,94, come misurata con un microdensitometro TD 504 della Macbeth impiegando un filtro ultravioletto M18 (Corning Glass Works), L'acuità dei bordi era tale che gli elementi più piccoli della configurazione, linee e spazi della larghezza di 8 micron, erano risolti senza che fosse percettibile alcuna regione di arrotondamento con ingrandimento ottico di 200 volte (risoluzione di approssimativamente 1 micron).

ESEMPIO II

Una configurazione viene sviluppata in uno strato di materiale di fotoriserva su un substrato di vetro. La superficie rivestita con fotoriserva del substrato di vetro è posta a contatto ad una temperatura di circa 160°C con una massa di sale fuso che è costituita da una miscela eutettica di nitrato d'argento e nitrato di potassio. Circa 0,04 mg di ioni argento per cm² della superficie del vetro sono iniettati sino ad una profondità di circa 0,4 micron tramite elettromigrazione.

Gli ioni argento sono ridotti agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro mediante trattamento in idrogeno puro a 800 libbre per pollice² per 4 ore a 160°C.

La configurazione a macchie ha una densità ottica di circa 2,5 rispetto alla radiazione ultravioletta di lunghezza d'onda di circa 400 nanometri. La configurazione a macchie ha un colore ambra rossastro, colore caratteristico di una stretta banda di assorbimento associata con piccole particelle di argento (inferiori a 100 Angstrom).

ESEMPIO III

Un campione di prova tagliato a una fotomaschera di produzione da 22 x 28 x 0,190 pollici (circa 56 x 71 x 0,5 cm) dopo trattamento a elettromigrazione ma prima della riduzione, viene disposto in una bottiglia di vetro a collo ampio da 4 once e viene aggiunto un fluido DXE[®] della Gulf (fluido di trasferimento di calore commerciale, consistente in di-ortosilil-etano) finché metà della lunghezza del campione risulta immersa nel liquido. La bottiglia aperta contenente il campione e il liquido viene disposta in un recipiente a pressione da 1 l (No. 4611 della Parr Instrument Company). Aria viene spurgata dal recipiente riempiendo due volte a 500 libbre per pollice² (35 kg/cm²) con gas formatore e rilasciando due volte la pressione a pressione ambiente; il recipiente è quindi pressurizzato a 360 libbre per pollice² (25,2 kg/cm²), con idrogeno

Gli esempi che precedono sono stati offerti allo scopo di illustrare la presente invenzione. E' possibile usare diversi tipi di ioni coloranti a differenti temperature e pressioni. La portata della seguente invenzione viene definita per mezzo delle seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI:

1. Procedimento per produrre una configurazione a mac-

chie o a zone opache e trasparenti in un substrato di vetro comprendente le fasi di iniettare cationi produttori macchie in una superficie di un substrato di vetro e riscaldare il vetro in presenza di un agente riducente per ridurre e far agglomerare i cationi produttori macchie per produrre una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, caratterizzato dal fatto di comprendere l'utilizzazione di idrogeno puro sotto pressione in qualità di agente riducente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i cationi produttori macchie sono scelti dal gruppo costituito d'argento, rame, oro e tallio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fase di iniettare ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata a temperatura da 100 a 200°C in presenza di un campo elettrico.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli ioni produttori macchie sono iniettati nella superficie del vetro sino alla profondità non maggiore di 1 micron.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata in presenza di idrogeno puro ad una pressione maggiore di 10 atmosfere ed una temperatura minore di 300°C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata in presenza di idrogeno puro ad una pressione mag-

giore di 1000 libbre per pollice² (circa 70 kg/cm²) e ad una temperatura inferiore a 200°C.

7. Manufatto preparato con il procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la configurazione a macchie ha una densità ottica di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta.

8. Manufatto comprendente un substrato di vetro trasparente e, entro detto substrato di vetro, una configurazione di metallo produttore macchie, in cui la regione di arrotondamento dei bordi della configurazione ha una larghezza non superiore ad 1 micron.

9. Manufatto secondo la rivendicazione 8, in cui il metallo produttore macchie è argento e in cui la profondità di penetrazione dell'argento dalla superficie del vetro più vicina non è superiore a 1 micron.

10. Manufatto secondo la rivendicazione 9 in cui la densità ottica dell'argento è di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta.

11. Procedimento per produrre una configurazione a macchie in un substrato di vetro comprendente le fasi di iniettare cationi produttori macchie in una superficie di un substrato di vetro e riscaldare il vetro in presenza di un agente riducente per ridurre e far agglomerare i cationi produttori macchie per produrre una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, caratterizzato dal

20 Novembre 1981

-1-

(P-7408/7409-GL)

323332

"PROCEDIMENTO DI RIDUZIONE A BASSA TEMPERATURA PER FOTO-
MASCHERE."

PRG INDUSTRIES, INC.,

a Pittsburgh, Pennsylvania (U.S.A.)

Inventore designato: Fred Martin ERNSBERGER

Depositata il

al n.

o.o.o.o.o.

RIASSUNTO

Fotomaschere di vetro aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono realizzate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione. Fotomaschere di vetro di grandi dimensioni, aventi una configurazione a macchie ad alta risoluzione per l'impiego in procedimenti di fotofabbricazione vengono preparate facendo migrare ioni produttori macchie nella superficie di un substrato di vetro, e riducendo e agglomerando gli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro sotto pressione a temperature relativamente basse per produrre una configurazione a macchie ad alta risoluzione.

Contenuto dell'invenzione

~~DESCRIZIONE~~

La presente invenzione riguarda generalmente la tecnica

di produrre configurazione a macchie nel vetro, e, più particolarmente, le condizioni per ridurre e far agglomerare i cationi producenti tali macchie in un tipo di fotomaschera ad elevata risoluzione.

Basi dell'iniezione

Le fotomaschere sono impiegate in processi fotolitografici per stampare configurazioni o disegni di cablaggio di circuiti elettrici e altre parti fotofabbricate di precisione. In un tipico processo fotolitografico, un substrato viene coperto con uno strato di materiale di fotoriserva, sul quale è sovrapposta una fotomaschera. La fotomaschera ha una configurazione di aree opache e trasparenti, chiamate nel presente contesto "macchie", rispetto alla radiazione attinica, tipicamente luce ultravioletta, che è fatta passare attraverso la fotomaschera per riprodurre la configurazione nel materiale di fotoriserva. La configurazione viene sviluppata come una immagine in rilievo nel materiale della fotoriserva, sfruttando le diverse solubilità delle porzioni esposte e non esposte del materiale della fotoriserva.

Poiché la preparazione di una fotomaschera richiede una quantità di tempo, manodopera e materiale sostanziale, è desiderabile che una fotomaschera abbia durata sufficiente per l'impiego ripetuto nella fabbricazione di articoli fotofabbricati. E' pure desiderabile massimizzare la risoluzione della configurazione portata da una fotomaschera al fine di migliorare la precisione dell'immagine da essa trasferita agli

articoli fotofabbricati.

I procedimenti fotolitografici hanno impiegato fotomaschere comprendenti un foglio di vetro portante un rivestimento modellato di cromo, ossido di ferro o emulsione fotografica. Benché le pellicole di ossido di ferro e di cromo siano di durata notevolmente maggiore di quella delle emulsioni fotografiche, tutte le fotomaschere ricoperte o rivestite sono suscettibili di graffiatura e altri danni meccanici, che riducono la loro durata utile. In aggiunta, l'incisione richiesta per produrre un disegno desiderato nelle pellicole o film di cromo o ossido di ferro determina perdita di risoluzione in conseguenza del fattore di attacco chimico o incisione, cioè per il fatto che una scanalatura incisa tende ad allargarsi quando diventa più profonda.

Fotomaschere di durata migliorata comprendenti una configurazione di macchie o zone opache e trasparenti entro un substrato di vetro sono descritte nel brevetto statunitense n. 3.573.948 a nome Tarnopol e nel brevetto statunitense n. 3.732.792 a nome Tarnopol e altri. Benché queste fotomaschere di vetro a macchie abbiano durata migliorata, la fase di attaccare chimicamente una configurazione attraverso uno strato a macchie del vetro nel primo o la fase di attacco chimico attraverso un rivestimento d'ossido di stagno nel secondo, determina insufficiente risoluzione per talune applicazioni. Il brevetto statunitense N. 3.561.963 a nome Kiba descrive una

fotomaschera di vetro a macchie, in cui la configurazione desiderata è incisa in una pellicola di rame su un substrato di vetro, e in cui ioni rame sono successivamente fatti migrare nel vetro mediante riscaldamento. Sebbene il tipo di fotomaschera a macchie sia più durevole di un rivestimento, in questo processo la risoluzione subisce deterioramento, in conseguenza dell'incisione o attacco chimico della pellicola e della fase di migrazione, che determina diffusione laterale delle aree a macchie nelle aree non a macchie adiacenti.

Il brevetto statunitense n. 2.927.042 a nome Hall e altri e il brevetto statunitense n. 3.620.795 a nome Kiba illustrano procedimenti previsti per minimizzare la diffusione laterale degli ioni formanti macchie nei summenzionati processi. Il brevetto a nome Hall descrive il depositare una pellicola di metallo produttore macchie su vetro e la rimozione di porzioni della pellicola tramite fotoincisione. Un campo elettrico è quindi fatto passare attraverso il vetro in modo tale che la pellicola a configurazione o a disegno migra nel substrato di vetro. Il brevetto a nome Kiba illustra il formare tramite incisione o attacco chimico una configurazione in una pellicola metallica e il far migrare ioni produttori macchie attraverso aperture nella pellicola metallica mediante riscaldamento in un campo elettrico. Entrambi tali metodi risentono di perdita di risoluzione in conseguenza della fase di incisione.

I brevetti statunitensi n. 2.732.298 e n. 2.911.749 entrambi a nome Stookey illustrano la produzione di una immagine a macchie entro una lastra di vetro tramite riscaldamento di una emulsione fotografica contenente argento sviluppata sul vetro. Tuttavia, l'impiego di temperature relativamente elevate da 400 a 650°C determina perdita di risoluzione della configurazione o disegno a macchie. ~~e la densità ottica ottenibile non è alta come quella che può essere necessaria.~~

Il brevetto statunitense n. 4.155.735 a nome Ernsberger descrive un metodo migliorato per realizzare fotomaschere di vetro a macchie. Tale metodo comprende lo sviluppare uno strato di fotoriserva a configurazione su un substrato di vetro e applicare un campo elettrico per migliorare la migrazione di ioni formatori di macchie attraverso aperture nella configurazione di fotoriserva nella superficie del substrato di vetro. Gli ioni formatori di macchie vengono quindi ridotti e agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro tramite riscaldamento del vetro in presenza di un agente riducente come ad esempio ioni stagno o rame, oppure in una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore, preferibilmente a temperature comprese tra 400 e 500°C.

depositato l'1 ottobre 1979

Nel brevetto statunitense n. 4.309.495, Ernsberger descrive la produzione di tipi di fotomaschera di vetro a macchie tramite esposizione e sviluppo di una emul-

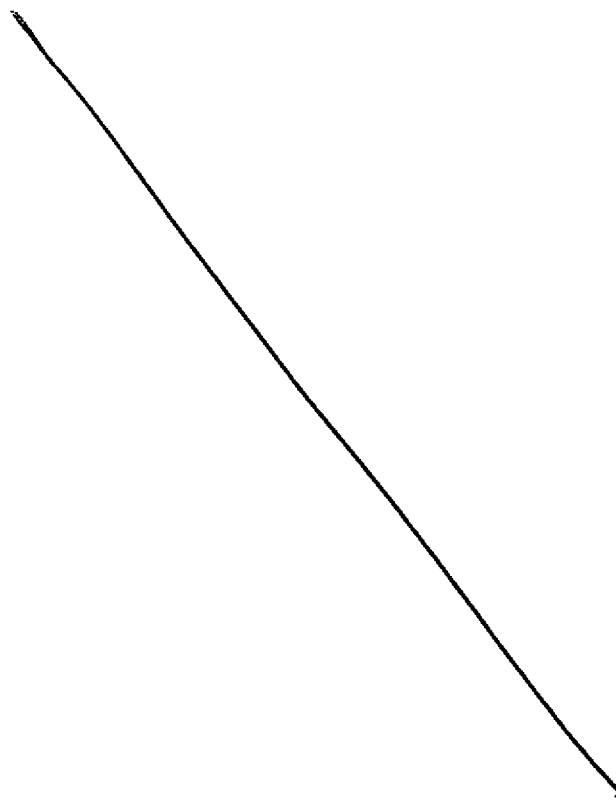
sione fotografica su una lastra di vetro e facendo migrare ioni argento dall'emulsione nella superficie del vetro sotto l'influenza di un campo elettrico e di temperature moderatamente elevate. Questi ioni argento sono quindi ridotti ed agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro, mantenendo il vetro ad una temperatura elevata in presenza di un agente riducente. L'agente riducente può essere costituito da ioni riducenti come ad esempio ioni rameosi fatti migrare nel vetro, oppure ioni stannosi intrinsecamente presenti in prossimità della superficie del vetro, prodotti tramite il processo a "galleggiamento", nel qual caso una velocità ottimizzata può essere ottenuta a temperature comprese a 475 e 525°C. In una forma di realizzazione alternativa, l'agente riducente può essere costituito da una atmosfera riducente come ad esempio un gas formatore nella camera di riscaldamento durante il trattamento di riduzione e agglomerazione con calore, nel qual caso possono essere ottenute velocità pratiche a temperature più basse nell'intervallo da 350 a 400°.

L'esame microscopico di configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate in conformità con i metodi summenzionati evidenzia che i bordi della configurazione sono leggermente indistinti. Un microdensitometro può evidenziare che il profilo di densità ottica di un simile bordo è inclinato, richiedendo sino a 15 micron (circa 0,006 pollici) per passare da densità massima a densità minima. Questo profilo inclinato

è noto come la "regione di arrotondamento". Il profilo di densità ottica ideale di un bordo, che potrebbe essere descritto come definizione perfetta dei bordi, sarebbe rettangolare. Per taluni scopi, come ad esempio fotomaschere previste per l'impiego nell'industria dei circuiti integrati di silicio, sono necessarie linee di configurazione o disegno della larghezza di solo da 5 a 10 micron. Perciò, la definizione dei bordi deve essere molto buona. Una "regione di arrotondamento" della larghezza di 1 micron può costituire il limite tollerabile superiore.

Esame microscopico delle configurazioni a macchie in fotomaschere di vetro realizzate secondo i metodi summenzionati, evidenzia pure che quando la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie vengono attuate in una atmosfera di gas formatore ad alte temperature, la configurazione a macchie contiene una porzione significativa degli ioni produttori macchie ridotte, in una forma sovra agglomerata; in altre parole come particelle tipicamente sferiche di dimensioni microscopicamente risolvibili. Questo metodo di produrre una configurazione o disegno a macchie è perciò alquanto inefficiente, poiché particelle di macchie di tali dimensioni contribuiscono molto poco alla banda di assorbimento della radiazione ultravioletta, che è prodotta predominantemente dall'assorbimento di luce di risonanza di particelle di dimensioni colloidali submicroscopiche. L'entità di tale inefficienza può essere valutata

Nella domanda U.S. N. _____ depositata dallo stesso inventore alla data
stessa qui riportata viene illustrato un procedimento per la produzione di esem-
plari di maschere protettive dalla luce (fotomaschere) in vetro colorato ad alta
resistenza. Il procedimento comprende il sopradescritto flusso elettrico di ioni
coloranti. Comunque, al posto della riduzione ed agglomerazione a temperature
superiori ai 400°C in presenza di ioni riducenti ovvero a temperature
comprese fra i 350 ed i 400°C in un'atmosfera sprigionante gas, secondo la
vecchia tecnica, l'esemplare colorato viene prodotto tramite riduzione ed
agglomerazione degli ioni coloranti in presenza di idrogeno puro ad una pres-
sione superiore a quella atmosferica ed a temperature inferiori ai 300°C, pre-
al disotto di 200°C, e a pressioni preferibilmente
feribilmente comprese fra le 10 e le 100 atmosfere. Tali pressioni sono facil-
mente ottenibili, in condizioni di sicurezza, solo per substrati relativamente
piccoli.



dal fatto che una particella sferica di 1 micron di diametro conterrebbe, ad esempio, una quantità d'argento sufficiente a fornire un milione di particelle dal diametro preferito, ossia 0,01 micron. Perciò, una data quantità d'argento per area unitaria fornirà un potere di assorbimento (densità ottica) molto maggiore nella regione spettrale desiderata di radiazione ultravioletta se l'agglomerazione viene effettuata in condizioni tali da fornire particelle submicroscopiche.

~~SOMMARIO DELL'INVENZIONE~~

La presente invenzione riguarda quindi la produzione di configurazioni o disegni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro. Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatti elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200 °C) come in procedimenti precedenti. Tuttavia, invece che ridurre e agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in presenza di idrogeno puro a pressione sovra-atmosferica. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, ad esempio da 150 a 200°C sono sufficienti a produrre configurazioni ^{di ossido} ~~macchie~~ ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di *in un liquido inerte.*

preferibilmente pressioni fino a circa quella atmosferica, ad esempio da 10 a 100 atmosfere, in un ~~dieci atmosfere.~~
~~periodo di tempo pratico.~~

Queste pressioni possono essere facilmente e sicuramente ottenute solo per substrati relativamente piccoli. La presente invenzione riguarda pure la produzione di configurazioni a macchie ad alta risoluzione entro un substrato di vetro di grandi dimensioni.

Secondo la presente invenzione, ioni produttori macchie sono fatte elettromigrare nel vetro a temperature relativamente basse (attorno ai 200°C) come in metodi noti. Tuttavia, invece che ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie a temperature relativamente elevate in presenza di agenti riducenti come ad esempio ioni rameosi o stannosi oppure in una atmosfera di gas formatore come in metodi noti, la presente invenzione comporta la riduzione e l'agglomerazione degli ioni produttori macchie in un recipiente a pressione contenente un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. Temperature nel medesimo intervallo delle temperature utilizzate durante l'elettromigrazione degli ioni produttori macchie, tipicamente da 150 a 200°C, sono sufficienti a produrre configurazioni di macchie ad alta risoluzione nel vetro impiegando idrogeno puro in un liquido inerte in qualità di agente riducente a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente pressioni sino a circa 10 atmosfere.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE FORME DI REALIZZAZIONE PREFERITE

I brevetti citati illustrano lo sviluppo di metodi

per produrre configurazioni a macchie durevoli in fotomaschere di vetro. Tuttavia, taluni processi fotolitografici richiedono configurazioni ad alta risoluzione, con linee delle configurazioni aventi una larghezza di solo da 5 a 10 micron e con definizione dei bordi molto nitida.

Si è scoperto che, benché la configurazione di ioni formanti macchie iniettati sia inizialmente molto nitida, la definizione dei bordi subisce deterioramento durante la riduzione e l'agglomerazione ad alta temperatura degli ioni formanti macchie per produrre la configurazione della fotomaschera.

Si è scoperto che la ragione principale di tale deterioramento della definizione dei bordi della configurazione è la diffusione casuale degli ioni produttori macchie durante gli stadi preliminari del trattamento di riduzione. Gli ioni produttori macchie che non sono ancora ridotti e inclusi in una configurazione di particelle colloidali diffondono in tutte le direzioni compresa quella laterale, ossia in un piano parallelo alla superficie. Perciò una porzione degli ioni produttori macchie diffondono all'esterno dei limiti previsti della configurazione prima di incontrare un agente riducente e essere convertiti in particelle di macchie relativamente immobili.

Un altro fattore che può influenzare nocivamente la definizione dei bordi è l'iniezione di una quantità eccessiva di ioni produttori macchie durante la fase di elettromigrazione. L'intenso campo elettrico entro il vetro tende a sopprimere il

movimento laterale degli ioni produttori macchie quando essi vengono iniettati nel vetro. Tuttavia, il campo elettrico non è effettivamente unidirezionale in ogni momento dopo che l'iniezione di ioni produttori macchie è iniziata, poiché la regione del vetro in cui ioni sodio sono stati sostituiti da ioni produttori macchie a una resistenza sostanzialmente maggiore del resto, il che determina lo sviluppo di un campo "frangia" divergente in corrispondenza dei bordi della configurazione. In conseguenza di tale campo "frangia" o di contorno, il profilo della iniezione di ioni produttori macchie è presumibilmente trapezoidale. L'angolo caratteristico di questo trapezoide non è noto, ma potrebbe arrivare sino a 135° ^{nel} ~~in~~ ^{cui} ~~questo~~ caso, il bordo della configurazione sarebbe spostato di 1 micron per ciascun micron di profondità di iniezione. Perciò, la definizione dei bordi può essere migliorata limitando la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie, preferibilmente ^{ad un micron o meno.} ~~a meno di 1 micron.~~

Lo spargimento a diffusione degli ioni produttori macchie può essere ridotto attuando le fasi di riduzione e agglomerazione a temperature più basse. Tuttavia, la velocità di riduzione risulterebbe similmente ridotta. L'aumento compensativo di tempo richiesto per la riduzione consentirebbe un tempo maggiore per lo spargimento diffusivo, annullando così il vantaggio della più bassa temperatura. In effetti, si rileva che tale conseguenza logica esiste in pratica quando gli

ioni produttori macchie vengono ridotti mediante ioni riducenti come ad esempio ioni stagno o rame nello strato superficiale di vetro.. Tuttavia, secondo la presente invenzione, si è scoperto che quando l'agente riducente è costituito da idrogeno puro, allora vi è un vantaggio risultante sostanziale nel ridurre la temperatura dell'operazione, in particolare ad una pressione aumentata.

La spiegazione di tale vantaggio relativamente all'impiego di idrogeno puro in qualità di agente riducente a temperature più basse può essere giustificata dalla natura della diffusione dell'idrogeno nel vetro. L'energia di attivazione per la permeazione dell'idrogeno in silice vetrosa è, come è noto, compresa fra 7 e 8 chilocalorie per grammoatomo, mentre l'energia di attivazione per gli ioni argento, ad esempio, è di almeno 35 chilocalorie per grammo atomo. Un principio della chimica fisica è che il coefficiente di temperatura di un processo attivato è correlato in modo esponenziale all'energia di attivazione di tale processo. Perciò, la velocità di diffusione dell'argento diminuisce bruscamente con la diminuzione della temperatura, divenendo pressoché trascurabile a 150°C, mentre la diffusione dell'idrogeno diminuisce relativamente di poco.

Nonostante la bassa energia di attivazione, il trasporto dell'idrogeno nel vetro è intrinsecamente lento a causa della bassa solubilità dell'idrogeno nel vetro stesso. La concen-

trazione dell'idrogeno disciolto può essere aumentata a livelli utili per la riduzione di ioni produttori macchie per formare tipi di fotomaschere secondo la presente invenzione impiegando idrogeno ^{sotto pressione} ~~puro a pressioni maggiori di quella atmosferica~~. Inoltre, l'utilizzazione di ioni produttori macchie secondo la presente invenzione è talmente efficiente che la profondità di iniezione degli ioni produttori macchie può essere limitata ad un micron o meno. Benché vi sia una sostanziale libertà nella scelta delle variabili di processo suscettibili di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in substrati di vetro secondo la presente invenzione, condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica, preferibilmente maggiori di 10 atmosfere, e più preferibilmente maggiori di 1000 libbre per pollice quadrato (circa 70 atmosfere).

Vi è una libertà sostanziale nella scelta delle variabili di processo in grado di produrre tipi di fotomaschere di alta risoluzione in grandi substrati di vetro secondo la presente invenzione. Condizioni preferite includono temperature minori di 300°C, preferibilmente minori di 200°C, e pressioni sostanzialmente maggiori di quella atmosferica. Benché pressioni comprese fra 10 e 100 atmosfere possano essere facilmente e sicuramente ottenute per substrati relativamente piccoli, i problemi relativi al realizzare una grande autocla-

ve in grado di sopportare queste pressioni, come pure al trattare in modo sicuro grandi quantità di idrogeno a tali pressioni, sono rilevanti. La presente invenzione evita tali problemi, ottenendo al tempo stesso una efficiente riduzione e agglomerazione di ioni produttori macchie impiegando idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente. Secondo il metodo della presente invenzione, grandi substrati sono disposti in un grande recipiente a pressione il quale è riempito con un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione. La riduzione e l'agglomerazione di ioni produttori macchie può essere efficientemente attuata a temperature moderate, al di sotto di 300°C e preferibilmente al di sotto di 200°C , a pressioni sino a circa 10 atmosfere.

Composizioni di vetro utili per substrati di fotomacchine secondo la presente invenzione sono quelle contenenti cationi mobili in grado di esser fatti elettromigrare a tensioni moderate per fornire siti in cui i cationi produttori macchie possano essere iniettati. Ioni di metalli alcalini come ad esempio sodio, potassio e litio hanno una mobilità relativamente elevata nel vetro. Perciò, sono particolarmente utili vetri aventi almeno quantità minori di ossidi di metalli alcalini. Ad esempio, composizioni di vetro di soda-calce-silice convenzionali contengono tipicamente da circa al 10 al 13% in peso di ossido di sodio e una traccia di ossido di potassio, il che rappresenta una alimentazione più che ade-

guata di cationi mobili. Altre composizioni di vetro aventi concentrazioni di ossidi di metalli alcalini più basse possono anch'esse essere impiegate con la presente invenzione, essendo solo limitate dalla capacità di sviluppare una configurazione di macchie con densità sufficiente a mascherare la radiazione attinica da impiegare in un processo di fotofabbricazione successivo.

Materiali fotoriserva utili secondo la presente invenzione sono definiti come materiali polimerici i quali, in seguito a esposizione alla radiazione attinica, tipicamente alla luce ultravioletta, sviluppano aree che sono solubili in un solvente particolare e altre aree che sono insolubili. Quando esposte al solvente particolare, le aree solubili vengono rimosse, lasciando una configurazione di aperture nello strato di fotoriserva attraverso le quali gli ioni produttori macchie possono esser fatti migrare. Esempi specifici di fotoriserve commercialmente disponibili che possono essere impiegate secondo la presente invenzione includono la fotoriserva LSI-195 venduta dalla Philip A. Hunt Company, le fotoriserve KPR e KFTR vendute dalla Eastman Kodak Company e le fotoriserve AZ-111 e AZ-1350J vendute dalla Shipley Company.

Lo strato di ioni produttori macchie può essere applicato sotto forma di un composto di uno o più dei cationi produttori macchie aventi conduttività elettrica relativamente bassa oppure sotto forma di una pellicola metallica impiegando

tecniche di rivestimento convenzionali come ad esempio evaporazione, rivestimento a polverizzazione deposizione tipica a umido e altre tecniche note.

Preferibilmente, la migrazione degli ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata applicando strati elettricamente conduttori su entrambi i lati del substrato e applicando un potenziale elettrico attraverso di esso.

Gli strati elettricamente conduttori comprendono preferibilmente grafite colloidale, che può essere applicata al substrato in forma di impasto acquoso o alcoolico oppure come uno spruzzo di aerosol.

L'applicazione di un campo elettrico fra gli strati elettrodici sposta cationi di metalli alcalini mobili più profondamente nel substrato di vetro, facendo al tempo stesso sì che gli ioni produttori macchie abbiano ad essere iniettati nel vetro negli spazi lasciati liberi dai cationi dei metalli alcalini spostati. La velocità di migrazione degli ioni è determinata dalla tensione applicata e dalla temperatura. A temperature ambiente, la velocità di migrazione degli ioni è relativamente bassa; perciò, sono preferite temperature elevate preferibilmente superiori a circa 100°C, al fine di ottenere tempi ragionevoli di migrazione degli ioni per un potenziale elettrico di poche centinaia di volt.

Dopo che gli ioni produttori macchie sono stati fatti elettromigrare nel vetro sino alla profondità desiderata,

preferibilmente di 1 micron o meno, è ottenuto sviluppo della densità ottica nelle zone ove gli ioni sono migrati riscaldando il substrato di vetro in presenza di un agente riducente per ridurre gli ioni produttori macchie al loro stato elementare, e per agglomerare quindi gli atomi metallici in una forma cristallina submicroscopica. Queste fasi sono attuate con piccoli substrati, secondo la presente invenzione, in una atmosfera di idrogeno puro a temperature relativamente basse, preferibilmente minori di 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 10 a 100 atmosfere. Queste fasi sono attuate con grandi substrati, secondo la presente invenzione, in presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno a temperature relativamente basse, preferibilmente inferiori a 300°C e più preferibilmente minori di 200°C , a pressioni maggiori di quella atmosferica, preferibilmente dell'ordine da 2 a 10 atmosfere.

Numerose configurazioni di ioni produttori macchie e materiali di fotoriserva sono utili secondo la presente invenzione. Ad esempio, un materiale di fotoriserva può essere applicato direttamente sul substrato di vetro, una configurazione può essere sviluppata nella fotoriserva, e quindi uno strato di ioni produttori macchie può essere applicato sul materiale della fotoriserva. Alternativamente, uno strato di ioni produttori macchie può essere depositato sulla superfi-

cie del vetro, e su di esso può essere sviluppata una configurazione di materiale di fotoriserva. Varie configurazioni sono descritte dettagliatamente nel brevetto statunitense n. 4.155.735, che è qui incluso a titolo di riferimento.

In una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, viene preparata una fotomaschera di vetro a macchie ad alta risoluzione sviluppando una emulsione fotografica contenente argento su un substrato di vetro e facendo migrare argento dall'emulsione fotografica sviluppata nel vetro. Ioni argento migrano nel vetro, spostando cationi mobili che migrano più profondamente nel substrato di vetro. Gli ioni d'argento ^{inietti} ~~migrati~~ vengono quindi ridotti allo stato elementare e agglomerati in cristalli submicroscopici entro il vetro per produrre una configurazione di macchie mediante riscaldamento in presenza di idrogeno sotto pressione, secondo la presente invenzione. Emulsioni fotografiche utili nel produrre tipi di fotomaschere di vetro a macchie in questa forma di realizzazione dell'invenzione sono quelle in grado di essere sviluppate per produrre uno strato residuo di emulsione e di argento o di alogenuro d'argento, avente una conduttività elettrica sufficiente a consentire elettromigrazione di ioni argento dall'emulsione nel substrato di vetro. L'emulsione dovrà pure avere capacità di alta risoluzione al fine di produrre un tipo di fotomaschera di alte risoluzione.

Tecniche fotografiche standard sono impiegate per espor-

re e sviluppare l'emulsione fotografica. Il substrato di vetro recante una pellicola di emulsione fotografica viene esposto a radiazione attinica attraverso una configurazione matrice al fine di formare un'immagine latente, la quale viene successivamente sviluppata nell'emulsione fotografica tramite esposizione a soluzioni di sviluppo appropriate. O una immagine positiva oppure un'immagine negativa può essere sviluppata sul substrato in dipendenza dal tipo dell'emulsione fotografica impiegato nel processo di sviluppo.

Il campo elettrico impiegato per far migrare ioni argento dall'emulsione fotografica sviluppata nella superficie del vetro soggiacente è preferibilmente sufficientemente elevato da far migrare la necessaria quantità di ioni argento entro un tempo ragionevole e al tempo stesso sufficientemente basso da evitare arcuazione attorno ai bordi del substrato di vetro tra gli strati anodico e catodico. Tipicamente, sono sufficienti, a temperature di circa 100-300°C, tensioni da 50 a 1000 volt preferibilmente da 200 a 700 volt. Al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione secondo la presente invenzione, la profondità di migrazione degli ioni argento è preferibilmente limitata a 1 micron o meno, che è sufficiente in vista della efficienza di riduzione e di agglomerazione degli ioni producenti macchie in presenza di idrogeno puro, o di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione secondo la presente invenzione. Il liqui-

do inerte, cioè chimicamente inerte per l'idrogeno molecolare nelle condizioni di temperatura e pressione della presente invenzione, è preferibilmente un idrocarburo o un fluorocarburo avente una pressione di vapore minore di una atmosfera alle temperature di riduzione e agglomerazione della presente invenzione.

Una volta che una sufficiente quantità di argento ionico è stata fatta elettromigrare nel substrato di vetro sino alla profondità desiderata, la configurazione di macchie viene sviluppata mediante riduzione degli ioni argento allo stato elementare e agglomerazione in cristalli submicroscopici tramite riscaldamento in presenza di idrogeno puro sotto pressione. Benché temperature maggiori a circa 400°C siano generalmente richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera ambiente, e temperature da circa 350 a 400°C siano richieste perché le fasi di riduzione e agglomerazione abbiano a procedere in una atmosfera di gas formatore, l'impiego di idrogeno puro sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomaschera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere otte-

nuta in un periodo da circa 2 a 12 ore. Per substrati di grandi dimensioni, la presenza di un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione in qualità di agente riducente secondo la presente invenzione, consente alla riduzione e alla agglomerazione dell'argento di procedere a temperature minori di 300°C e preferibilmente minori di 200°C al fine di massimizzare la risoluzione della configurazione della fotomaskera a macchie. Alle temperature e pressioni secondo la presente invenzione, una densità di almeno 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta può essere ottenuta in da circa 4 a 16 ore.

La presente invenzione sarà ulteriormente compresa dalla descrizione seguente di esempi specifici ^{che seguono.} ~~di essa.~~

ESEMPIO I

Una fotomaschera prodotta commercialmente, generata su una lastra di emulsione ad alta risoluzione della Kodak da 2,5 pollici quadrati (circa 6,35 cm) e spessore di 0,060 pollici (circa 1,5 mm) è stata rivestita a immersione in una sospensione di materiali solidi al 7% della Achenson DAG[®] 115 (grafite colloidale in 1,1,1 tricloroetano) e essiccata per 5 ore a 260°C.

I rivestimenti della faccia anteriore e posteriore erano separati elettricamente rimuovendo detti rivestimenti dai quattro bordi, e la piastra è stata disposta in un forno a circolazione d'aria forzata a 181°C. Con il rivestimento sulla superficie modellata collegato come anodo e con il rivestimento sulla superficie opposta collega-

Gli ioni argento sono ridotti agglomerati per formare una configurazione a macchie entro la superficie del vetro mediante trattamento in idrogeno puro a 800 libbre per pollice² per 4 ore a 160°C.

La configurazione a macchie ha una densità ottica di circa 2,5 rispetto alla radiazione ultravioletta di lunghezza d'onda di circa 400 nanometri. La configurazione a macchie ha un colore ambra rossastro, colore caratteristico di una stretta banda di assorbimento associata con piccole particelle di argento (inferiori a 100 Angstrom).

ESEMPIO ~~II~~ I

Un campione di prova tagliato a una fotomaschera di produzione da 22 x 28 x 0,190 pollici (circa 56 x 71 x 0,5 cm) dopo trattamento a elettromigrazione ma prima della riduzione, viene disposto in una bottiglia di vetro a collo ampio da 4 once e viene aggiunto un fluido DXE[®] della Gulf (fluido di trasferimento di calore commerciale, consistente in di-ortosilil-etano) finché metà della lunghezza del campione risulta immersa nel liquido. La bottiglia aperta contenente il campione e il liquido viene disposta in un recipiente a pressione da 1 l (No. 4611 della Parr Instrument Company). Aria viene spurgata dal recipiente riempiendo due volte a 500 libbre per pollice² (35 kg/cm²) con gas formatore e rilasciando due volte la pressione a pressione ambiente; il recipiente è quindi pressurizzato a 360 libbre per pollice² (25,2 kg/cm²), con idrogeno

puro e chiuso a tenuta. Il recipiente è quindi riscaldato a 180°C per 14 ore. La pressione all'interno del recipiente aumenta a 460 libbre per pollice² ($32,2 \text{ kg/cm}^2$) in conseguenza del riscaldamento. Misurazioni sul campione dopo la conclusione di questo trattamento evidenziano una densità ottica ultravioletta di 3,21 nella porzione della superficie che è stata immersa in olio, e 3,05 nella porzione contattata solo dall'idrogeno gassoso. La densità ottica nella regione visiva dello spettro (definita da un filtro 106 della Weatten) risulta di 0,95 nella porzione immersa e di 0,90 nel resto. Il colore è un colore ambra rossastro scuro. Un esame microscopico della configurazione a macchie con ingrandimento di 200 volte, con una risoluzione di circa 1 micron, non rivela alcuna regione di arrotondamento osservabile. Le proprietà del fluido rimangono invariate. Un campione identico, trattato in gas formatore per 3 ore a 343°C , ha una densità ottica ultravioletta di solo 2,30 e un aspetto visivo verde oliva. Un esame degli spettri di assorbimento completi per entrambe le macchie evidenzia che entrambe hanno un massimo di assorbimento nella regione attorno ai 400 nanometri, ma la banda di assorbimento per la macchia prodotta a temperatura più alta è più ampia, coerentemente col fatto che è presente un'ampia varietà di dimensioni di particelle d'argento.

ESEMPIO II

Substrati di vetro contenenti un'immagine latente for-

mata tramite elettromigrazione di ioni argento vengono disposti in un autoclave saldato da acciaio dolce ordinario. La maggior parte dello spazio rimanente nell'autoclave è riempita con olio paraffinico. Viene aggiunto idrogeno per produrre una pressione di circa 10 atmosfere a 180°C. Dopo 12 ore la fotomaschera di vetro porta un'immagine a macchie con una densità maggiore di 2,0 rispetto alla radiazione ultravioletta. Questa densità è paragonabile con quella ottenuta dopo 3 ore di riduzione e agglomerazione in gas formatore a 400°C, alla quale temperatura la definizione dei bordi risulta alterata dalla diffusione laterale degli ioni argento formanti macchie.

Gli esempi precedenti sono stati forniti per illustrare la presente invenzione. Possono essere impiegati vari ioni produttori macchie, vari materiali di fotoriserva, varie temperature e pressioni. Possono essere impiegati vari altri liquidi inerti come ad esempio 1,1-di(ortoxilil)etano, olio minerale e fluorocarburi. Possono essere impiegati altri ioni produttori macchie, e può essere impiegata un'ampia gamma di tempi di trattamento, temperature e pressioni, essendo limitati solo dalla resistenza del recipiente di pressione e dalla richiesta risoluzione della configurazione a macchie. l'ambito protettivo della presente invenzione è definito nelle rivendicazioni seguenti.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per produrre una configurazione a mac-

chie o a zone opache e trasparenti in un substrato di vetro
comprendente le fasi di iniettare cationi produttori ~~macchie~~ *macchiato*
in una superficie di un substrato di vetro e riscaldare il ve-
tro in presenza di un agente riducente per ridurre e far ag-
glomerare i cationi produttori macchie per produrre una con-
figurazione ~~a macchie~~ *il migliore* entro la superficie del vetro, ~~carat-~~
~~terizzato dal fatto di comprendere l'utilizzazione di idroge-~~
~~piante di pressione contenute un liquido uerto saturato con~~
~~no pure sotto pressione in qualità di agente riducente.~~
idrogeno sotto pressione

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i
cationi produttori macchie sono scelti dal gruppo costituito
d'argento, rame, oro e tallio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui
la fase di iniettare ioni produttori macchie nella superficie
del vetro viene attuata *applicando un campo elettrico* ~~a~~ temperatura da 100 a 200°C ~~in presen-~~
~~za di un campo elettrico.~~ *una*

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli
ioni produttori macchie sono iniettati nella superficie del ve-
tro sino alla profondità non maggiore di 1 micron.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la
fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie
viene attuata ~~in presenza di idrogeno puro ad una pressione mag-~~
~~giore di 10 atmosfere~~ ed una temperatura minore di 300°C *ed ad una*
pressione di circa 2 a 10 atmosfere.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui la
fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie
viene attuata ~~in presenza di idrogeno puro ad una pressione mag-~~

fatto di comprendere il riscaldare il vetro in un recipiente a pressione contenente un liquido inerte saturato con idrogeno sotto pressione.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui i cationi produttori macchie sono scelti dal gruppo costituito da argento, rame, oro e tallio.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la fase di iniettare ioni produttori macchie nella superficie del vetro viene attuata applicando un campo elettrico ad una temperatura da circa 100 a circa 200°C.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui gli ioni produttori macchie vengono iniettati nella superficie del vetro sino ad una profondità non superiore ad 1 micron.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la fase di ridurre e far agglomerare gli ioni produttori macchie viene attuata ad una temperatura minore di 300°C e ad una pressione da circa 2 a 10 atmosfere.

⁶
16. Procedimento secondo la rivendicazione ¹~~14~~, in cui il liquido inerte è scelto dal gruppo costituito da idrocarburi e fluorocarburi aventi una tensione di vapore inferiore ad una atmosfera a temperature sino a circa 300°C.

~~17~~ 17. Manufatto preparato con il procedimento secondo la rivendicazione ~~1~~ 11.

~~18~~ 18. Manufatto preparato con il procedimento secondo

la rivendicazione 44.

9. Manufatto secondo la rivendicazione 48, in cui
ione produttore macchie è argento.

¹⁰
20. Manufatto secondo la rivendicazione 49 in cui la
configurazione a macchie ha una densità ottica di almeno 2,0
rispetto alla radiazione ultravioletta.

Il Mandatario

dr. ing. Guido Modiano