



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84942

C (10) Patentansökan för
invention av värmestabil bild

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

G 03F 7/038, 7/40

(21) Patentihakemus - Patentansökning	852190
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	31.05.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	31.05.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.12.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
01.06.84 US 616518 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pa., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Feely, Wayne Edmund, 1172 Lindsay Lane, Rydal, Pa., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä lämpöstabiilin, positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi substraatin pinnalle
Förfarande för framställning av en värmestabil, positiv eller negativ bild på ytan av ett substrat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 1522527 (57 d 2/01), DE B 1097273 (57 d 2/01), DE C 2322230 (G 03C 1/72),
DE C 2855723 (G 03F 7/08), DE C 867119 (22 h 1/02), DE C 1447919 (G 03F 7/08),
EP C 131238 (G 03F 7/08), FR C 1555473 (G 03C), US A 4431725 (G 03C 1/58),
US A 4121936 (G 03C 1/68), US A 4246374 (C 08F 8/30),
Patents Abstracts of Japan, vol. 5, nro 77, (P-62) (749), 21.3.81; 56-25730, 56-25731

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö kohdistuu lämpöstabiilien, positiivisten ja negatiivisten kuvien muodostamiseen substraatin pinnalle, näiden kuvien kestäessä vähintään noin 200°C:een ulottuvia lämpötiloja kuvan laadun tai sen terävyyden tästä merkittävästi heikentymättä. Nämä kuvat on muodostettu kaksoisvaikutteisesta, vesipohjaisella kehittimellä kehitettävästä, ristisidoksia muodostavasta polymeeripäällysteestä, joka itse puolestaan muodostuu lämpöstabiilista, valoherkästä päällysteseoksesta, joka käsittää happolla kovettuvan hartsijärjestelmän sekä valohapon tuottajan liuottimeen liuotettuna. Tätä päällysteseosta voidaan myös käyttää substraattien pinnoilla suojaavana päällysteenä sekä tasoittavana kerroksena.

Föreliggande uppfinning hänför sig till bildande av värmestabila, positiva och negativa bilder på ytan av ett substrat, vilka ut hårdar temperaturer upp till minst 200°C utan märkbar försvagning av bildens kvalitet eller skärpa. Bilderna bildas från en dubbelverkande, med vatten framkallningsbar kryssbindande polymerbeläggning, som själv består av en värmestabil, ljuskänslig beläggningssammansättning, som omfattar ett syrahärdande hartssystem samt en fotosyragenerator upplöst i lösningsmedel. Beläggningssammansättningen kan även användas för bildande av skyddsbeläggningar och utjämningskikt på substratytor.

Menetelmä lämpöstabiliin, positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi substraatin pinnalle

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään lämpöstabiliin, positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi substraatin pinnalle. Erityisemmin tämä keksintö kohdistuu menetelmään korkealaatuisten, lämpöstabiliinien, ristisitoutuneiden, positiivisten ja negatiivisten polymeerikuvien muodostamiseksi substraattien pinnoille käyttäen valoherkkiä päällysteseoksia.

Vaikka pinnoitteiden valmistaminen valoherkistä polymeeriseoksista ja hapolla kovettuvista hartseista onkin hyvin tunnettua, niin tällä alalla ei kuitenkaan olla kyetty kehittämään sellaisia luotettavia, kaksoisvaikutteisia valoherkkiä päällysteitä, jotka voidaan kehittää emäksen vesiliuoksella ja jotka kykenevät tuottamaan korkealaatuista, yli noin 150°C:n lämpötiloissa stabiileja kuvia.

Hapolla kovettuvat hartsit, kuten amino- ja fenoplastit, ovat polymeerejä, jotka kovettuvat lämmitettäessä happojen katalyyttisen vaikutuksen avulla. Päällysteinä käytettävät valoherkät polymeeriseokset sisältävät tavallisesti kalvon muodostavaa polymeeriä, kuten termoplastista, fenoli-formaldehydistä muodostuvaa novolakka-hartsia, sekä valoherkkää yhdistettä, jota tässä nimitetään valohapon tuottajaksi. Tämä valohapon tuottaja joko suurentaa tai pienentää päällysteen liukoisuutta kehitinliuokseen, kun valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa siihen. Valosuoja on valoherkkä päällyste, jota käytetään kuvien tai kohokuvioden siirtämiseen, kuten esimerkiksi valonaamiolle,

jossa on valokemiallista säteilyä läpäisemättömiä alueita sekä tätä säteilyä läpäiseviä alueita, luonnostellun elektronisen piirin siirtämiseen substraatin pinnalle, kuten piikiekon, painetun piirilevyn tai kivipainolevyn pinnalle. Kuva muodostetaan siten, että valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa valoherkkään päällykseen tai suojaan, mitä seuraa valosuojan liukoisten tai liukoiseksi tehtyjen osien selektiivinen poistaminen tai kehittäminen. Näin ollen siirretty kuva vastaa joko valonaamiolla luonnosteltuja, säteilyä läpäisemättömiä tai läpäiseviä alueita, ja täten muodostettu kuva riippuu siitä valokemiallisesta reaktiosta, joka valosuojassa tapahtuu, kun valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa siihen. Negatiivisen suojan tapauksessa päällysteen säteilytetyissä alueissa tapahtuu sellainen reaktio, joka tekee näistä alueista suhteellisesti vähemmän liukoisia kehitysliuokseen säteilyttämättömiin alueisiin verrattuna, ja tuloksena oleva substraatin pinnalle muodostunut kuvio vastaa valonaamiolla luonnosteltuja, säteilyä läpäiseviä alueita. Positiivisesti vaikuttavan suojan tapauksessa säteilytetyissä päällysteen alueissa tapahtuu sellainen valokemiallinen reaktio, joka muuttaa näitä alueita siten, että ne voidaan poistaa selektiivisesti kehitysliuoksella, tai siten, että nämä alueet ovat säteilyttämättömiin alueisiin verrattuna paremmin liukoisia kehitysliuokseen, jolloin tuloksena saatava kuva tai kohokuvio vastaa valonaamion säteilyä läpäisemättömiä alueita.

Tietyissä sovellutuksissa saattaa olla toivottavampaa käyttää positiivisesti tai negatiivisesti toimivaa valosuojaa, riippuen siitä kuvan terävyydestä, joka voidaan saavuttaa tai joka on toivottava, suojan kustannuksista sekä muista käsittelyvaatimuksista. Kaikkein toivottavinta olisi se, että käytettävissä olisi sellainen valосуoja tai valoherkkä päällyste, joka voidaan kehittää vesipitoisella kehittimellä orgaanisen liuottimen asemasta siten, että kuvan turpoaminen tai sen hajoaminen vältetään. Kehittimen aiheuttama suojan turpoaminen tai sen tai sen osien liukeneminen tähän kehittimeen alentaa tuloksena olevan kuvan laatua ja terävyyttä. Vesipohjaiset kehittimet vähentävät myös-

kin tulenarkuutta sekä niitä terveydelle ja ympäristölle aiheuttavia haittoja, joita saattaa olla tuloksena orgaanisten liuotimien muodostamia kehittämiä käytettäessä. Lisäksi on toivottavaa, että tällainen vesipohjaisilla kehittimillä kehitettävä suoja voi toimia joko positiivisena tai negatiivisena suojana. Edelleen, erittäin edullista olisi, mikäli tämä suoja tuottaisi saavutettavissa olevan suurimman mahdollisen kuvan terävyyden turvautumatta kalvon valotettujen ja valottamattomien alueiden liukoisuuksien suhteellisen kapeaan eroon. Mikäli kehitin vaikuttaisi ainoastaan suojakalvon poistettavaan osaan, niin kehitysaika ei enää olisi kriittinen vaihe tässä menetelmässä.

Edelleen erittäin edullista olisi, mikäli tämä valosuoja tai valoherkkä päällyste muodostuisi aineosiensa yhtenäisestä seoksesta, joka olisi pitkän aikaa stabiili ympäristön lämpötilassa. Tämä takaisi toistettavat tulokset riippumatta siitä, milloin järjestelmä on sekoitettu tai milloin sitä käytetään. Kaikkein tärkeimmin, mikäli tällaisella järjestelmällä muodostettujen kuvien lämpöstabiilisuus, kemiallisen ja sähköisen lujuuden lisäksi, olisi niin hyvä, etteivät kuvat leviäisi tai muutoin vaurioituisi, kun ne myöhemmissä käsittelyvaiheissa, kuten etsausvaiheessa, joutuvat alttiiksi korkeille lämpötiloille, niin tällainen järjestelmä tarjoaisi huomattavan parannuksen tavanomaisiin järjestelmiin verrattuna.

US-patenttijulkaisussa 3 201 239 esitetään positiivisesti toimivana päällysteenä termoplastinen, fenoli-formaldehydiä oleva novolakkahartsin, jossa valoherkistimenä käytetään naftokinondiatsidia tai naftokinoni-diatsidin sulfonihappoesteriä. US-patenttijulkaisussa 3 692 560 esitetään hapolla kovettuvan hartsin, kuten urea- tai melamiinihartsin käyttö valohapon tuottajina toimivien, halogeenilla substituotujen bentsofenonien kanssa. Kun tällaisia valohapon tuottajia valotetaan ultraviolettivalolla, ne tuottavat voimakkaasti happamia vetyhalogenideja, jotka katalysoivat negatiivisten, orgaanisilla liuottimilla kehitettävien kuvien muodostumista. Halogeenihappojen käyttö erityisesti, ja yleensäkin halogeeneja sisältävien yhdis-

teiden sekä orgaanisista liuottimista muodostuvien kehittimien käyttö on epätydyttävää elektronisten mikropiirien valmistusprosesseissa, koska nämä halogeeniyhdisteet sekä tällaisten hartsienvälikemien kovettamiseen tavallisesti käytetyt muut vahvat hapot pyrkivät häiritsemään piirien valmistukseen käytettyä sähköisillä häiriöatomeilla seostamista. Orgaanisista liuottimista muodostuvat kehittimet ovat epätoivottavia ympäristöllisistä ja terveydellisistä syistä sekä niiden tulenarkuudesta johtuen. US-patenttijulkaisussa 3 697 274 esitetään kuvalaattojen valmistaminen käyttäen hapolla kovettavaa hartsiä sisältävää negatiivista suojajärjestelmää, jossa säteilytetyt alueet kuumennetaan ja säteilyttämättömät alueet kehitetään orgaanisista liuottimista muodostuvalla kehittimellä. US-patenttijulkaisussa 3 402 044 esitetään kuvalaattojen valoherkkä päällyste, joka sisältää herkistimenä toimivaa naftokinoni-diatsidin sulfonihappoa ja emäksen liukoista fenoli- tai kresoli-formaldehydini muodostavaa novolakka-hartsiä, joka voidaan kehittää emäksen vesiliuoksella. Tämä positiivinen suojajärjestelmä on termoplastinen ja se ei polymeroidu edelleen sitä kuumennettaessa. Muodostuneet kuvat ovat lämmön suhteen epästabiileja lämpötiloissa, jotka ovat alueella noin 100-150°C. US-patenttijulkaisu 3 666 473 kohdistuu emäksen vesiliuoksella kehitettävään, termoplastiseen, positiiviseen suojaan, jossa käytetään novolakka-hartsin ja resoli-hartsin muodostamaa seosta sekä tavanomaista valoherkistintä. Näiden hartsienvälikemien, joiden liukoisuus tähän emäksen vesiliuokseen on erilainen, muodostaman seoksen uskotaan lisäävän suojassa tapahtuvien valoreaktioiden nopeutta. Tässä patenttijulkaisussa ei kuitenkaan mainita lainkaan sitä, voidaanko tällä järjestelmällä saada aikaan lämpöstabiileja, vedellä kehitettäviä, positiivisesti ja negatiivisesti toimivia kuvia. US-patenttijulkaisussa 3 759 711 esitetään graafisten alojen sovellutuksissa käytettävä, emäksen vesiliuoksella kehitettävä valoherkkä päällyste, jossa käytetään fenoli-formaldehydiä olevaa novolakkaa tai resolihartsiä sekä polymeeristä valoherkkää yhdistettä, jossa kinoni-diatsidi-ryhmät ovat sitoutuneet typpi-atomeilla polymeerin muodostamaan runkoon. Tässä patenttijulkaisussa varoitetaan erityisesti lämmittämästä hartseja, jolloin ne kovettuisivat toivotusta kuvasta poikkeavalla tavalla.

US-patenttijulkaisussa 3 890 152 esitetään kaksoisvaikutteinen suoja, jossa käytetään positiivisesti toimivaa, o-kinoni-diatsidista muodostuvaa valoherkistintä sekä negatiivista diatsoniumsuolaa yhdessä eri hartsiensa kanssa. Positiiviset kuvat kehitetään vesipitoisella emäksellä ja negatiiviset kuvat kehitetään vesipitoisella hapolla. Kehittämisen jälkeen suoritettu positiivisen kuvan valottamisen uudelleen uskotaan kovettavan kuvaa. US-patenttijulkaisu 4 007 047 kohdistuu samoin kaksoisvaikutteiseen suojaan, ja tämän julkaisun mukaisessa menetelmässä sen jälkeen, kun suoja on valotettu emäksen vesiliuokseen liukoisen positiivisen kuvan muodostamiseksi, valotetut alueet käsitellään vetyioneja sisältävällä liuoksella, jotta valotettujen alueiden liukoisuutta tähän emäksen vesiliuokseen saataisiin alennettua. Tämän jälkeen koko suoja voidaan valottaa uudelleen, jolloin muodostuu emäksen vesiliuoksessa kehitettävä negatiivinen kuva. Suoja on valmistettu alkaaliseen liuokseen liukoisesta fenoli-formaldehydihartsista ja herkistimenä toimivasta naftokinoni-diatsidin sulfonihappestä. Tässä patenttijulkaisussa esitetään myös menetelmä negatiivisen kuvan muodostamiseksi lähtien sellaisesta positiivisesta suojasta, joka sisältää termoplastista, fenoli-formaldehydiä olevaa novolakka-hartsia, naftokinoniherkistintä ja 1-hydroksietyyli-2-alkyyliimidatsoliiniä. Valotus ja kehitys johtavat positiiviseen kuvaan, kun taas vaihtoehtoisesti valotetun suojan kuumentaminen tekee valotetun alueen emäksen vesiliuokseen liukenemattomiksi. Koko suojan uudelleen valottaminen, sekä sitä seuraava kehittäminen emäksen vesiliuoksella johtaa negatiiviseen kuvaan. Tässä patenttijulkaisussa esitetään tämän kuumennetun suojan olevan ristisitoutunut, jolloin kuitenkin ristisitoutunut määritellään tässä julkaisussa siihen tosiseikkaan viitaten, että kuumennetut ja valotetut alueet ovat liukenemattomia emäksen vesiliuokseen. Tämän epätasällisen terminologian ei tulisi antaa johtaa harhaan tai sitä ei tulisi tulkita väärin siten, että tämä järjestelmä johtaa todella ristisitoutuneisiin, lämmön vaikutuksesta kovettuviin kuviin, jotka eivät leviä yli noin 200°C:n lämpötiloissa ja jotka ovat liukenemattomia orgaanisiin liuottimiin. Kuten ohessa esitettyssä vertailevassa esimerkissä

77 osoitetaan, US-patenttijulkaisun 4 104 070 mukaiset kuvat sulavat noin 120-125°C:n lämpötiloissa ja ne liukenevat helposti orgaanisiin liuottimiin.

US-patenttijulkaisussa 3 827 908 esitetään, että imidatsoliinit parantavat positiivisten suojiin adheesiota piidioksidipinnoille. US-patenttijulkaisussa 4 104 070 esitetään samoin, että imidatsoliini myötävaikuttaa siihen suojaan ja substraatin väliseen erinomaiseen adheesioon, jota tarvitaan myöhemmässä vaiheessa tapahtuvassa etsauksessa. Ollaan todettu (S.A. MacDonald et al, Kodak Microelectronics Seminar, 1982 sivut 114-117), että hydroksietyyli-imidatsoliini, joka tunnetaan nimellä Monazoline-C, saa aikaan valotetun o-kinoni-diatsidin kuumentamalla aikaansaadussa muuntumisreaktiossa muodostuneiden indeenikarboksyylihappojen dekarboksylaation. Tämä dekarboksyloitumismekanismi muuttaa alunperin emäksen vesiliuokseen liukoisen suojan likenemattomaksi, ja valotettaessa suoja uudestaan alunperin valottamattomissa alueissa muodostuu indeenikarboksyylihappoa, joka tekee nämä alueet emäksen vesiliuokseen liukoiksi. Tämä johtaa kehitetäessä negatiiviseen kuvaan. Muita sellaisia aineita, jotka aiheuttavat indeenikarboksyylihappojen dekarboksyloitumisen, ja jotka täten muuttavat valotetun suojan emäksen vesiliuokseen liukenemattomaksi, ovat imidatsoli ja trietanoliamiini. Tämä dekarboksyloitumismekanismi on kuvattu myös julkaisussa: Introduction to Microlithography, L.F. Thompson, C.G. Willson, ja M.J. Bowden, ACS Symposium Series No. 219, ACS, sivut 117-121 (1983).

US-patenttijulkaisussa 4 115 128 esitetään sellainen positiivinen suoja, joka sisältää herkistimenä o-naftokinoni-diatsidia, alkaaliseen liuokseen liukoista fenolihartsia ja 1-5 paino-% orgaanisen hapon syklistä anhydridiä. Tämän syklisen anhydridin esitetään nopeuttavan suojaan tapahtuvia valoreaktioita. US-patenttijulkaisu 4 196 003 kohdistuu kaksoisvaikutteiseen, valoherkkään jäjentämiskerrokseen, joka sisältää o-kinoni-diatsidia, termoplastista fenoliformaldehydi- tai kresoliformaldehydihartsia, sekä sekundääristä tai tertiääristä

amiinia. Valotetun suojan lämpökäsittelyn esitetään nopeuttavan valotettujen alueiden muuttumista emäksen vesiliuokseen liukenemattomiksi, kuten US-patenttijulkaisussa 4 104 070. US-patenttijulkaisussa 4 196 003 esitetään samoin, että tertiääriset sykliiset amiinit, kuten heksametyleenitetra-amiini, ovat sopivia tertiäärisiä amiineja. Sen lisäksi, että nämä tertiääriset sykliiset amiinit saavat aikaan valotetun suojan muuttumisen liukenemattomaksi emäksen vesiliuokseen kuumennettaessa, niiden on myös todettu muodostavan ristisidoksia hartsissa. Kuitenkin heksametyleenitetra-amiinin on myös todettu olevan epästabiili ympäristön lämpötilassa, joten sitä ei voida käyttää kaksoisvaikutteisten, lämpöstabiilien suojiensa käytännön toteutuksissa. US-patenttijulkaisu 4 356 254 kohdistuu samoin kaksoisvaikutteiseen suojaan, missä emäksisen karboniumionin muodostama väri muuttaa suojan valotetut alueet liukenemattomiksi. US-patenttijulkaisussa 4 356 255 esitetään kaksoisvaikutteinen suoja, jossa käytetään herkistimenä kinoni-diatsidia sekä kinonia tai aromaattista ketonia. Kuten muissakin tekniikan nykyistä tasoa vastaavissa, kaksoisvaikutteisissa järjestelmissä, valotetut alueet muuttuvat liukenemattomiksi emäksen vesiliuokseen. GB-patenttijulkaisu 1 494 640 kohdistuu samoin samanlaiseen mekanismiin perustuvaan, kaksoisvaikutteiseen suojaan, jossa käytetään hydroksiryhmän sisältävää yhdistettä, kuten hydroksiryhmän sisältävää novolakkaa, sekä muita lisäyhdisteitä, kuten valmistetta Bisphenol-A, pyrogallolia ja trietanoliamiineja.

Muita viitteitä, joissa julkaistaan lämpöstabiilit positiiviset suojat, jotka kuitenkin perustuvat tähän keksintöön verrattuna täysin erilaisiin hartsijärjestelmiin sekä kemiallisiin mekanismeihin, ovat mm. US-patenttijulkaisut 4 339 521; 4 395 482; 4 404 357; 4 410 612; 4 414 312 ja 4 424 315.

Huolimatta lukuisista, valoherkkiin päällysteisiin kohdistuvista keksinnöistä ei tällä hetkellä kuitenkaan käytettävissä ole sellaisia vesipohjaisilla kehittimillä kehitettäviä, kaksoisvaikutteisia, lämpöstabiileita, valoherkkiä päällysteitä, jotka kykenevät muodostamaan erittäin lämpöstabiileita, erittäin teräviä kuvia pinnoille.

Tämä keksintö mahdollistaa vesipohjaisilla kehitteillä kehitettävien, kaksoisvaikutteisten, ristisitoutuvien, valoherkkien päällysteiden käytön lämpöstabiilien, korkealaatuisten, terävyydeltään mikronin tai alle mikronin luokkaa olevien polymeerikuvien muodostamiseen pinnoille, lämpöstabiilien, tasot yhdistävien kuvien muodostamiseen elektronisiin laitteisiin sekä kuvaksi muutettavien suojaavien päällysteiden muodostamiseen mikroelektronisiin laitteisiin. Keksinnölle on tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Tämän keksinnön erään piirteen mukaisesti tässä keksinnössä saadaan aikaan sellainen päällysteseos, josta voidaan muodostaa kaksoisvaikutteinen, vesipohjaisella kehittimellä kehitettävä, lämpöstabiili ja valoherkkä päällyste tämän seoksen käsittäessä hapolla kovettuvan hartsijärjestelmän sekä sopivaan liuottimeen liuotetun valohapon tuottajan.

Tämän keksinnön erään muun piirteen mukaisesti tässä keksinnössä saadaan aikaan substraatin pinnalle kuva, joka muodostuu keksinnön mukaisesta päällysteseoksesta, ja joka on ristisitoutunut ja lämpöstabiili vähintään 200°C:een ulottuvissa lämpötiloissa.

Edelleen tämän keksinnön erään muun piirteen mukaisesti tässä keksinnössä saadaan aikaan menetelmä lämpöstabiilin, positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi substraatin pinnalle tämän menetelmän käsittäessä:

- (a) tämän keksinnön mukaisen valoherkän päällysteseoksen valmistamisen;
- (b) tämän päällysteseoksen levittämisen substraatin pinnalle;
- (c) tämän päällystetyn substraattipinnan kuivaamisen kosketuskuivan ja valoherkän kalvon muodostamiseksi substraatin pinnalle;
- (d) happaman, kehittymättömän kuvan luomisen kalvolle antamalla valokemiallisen säteilyn vaikuttaa kalvoon; ja
- (e) substraatin pinnalle muodostetaan

(i) joko negatiivinen kuva siten, että kalvolla oleva hapen, kehittymätön kuva kuumennetaan 70-120°C:n lämpötilaan, valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa uudestaan kalvoon, minkä jälkeen uudestaan säteilytetty kalvo kehitetään vesipohjaisella kehittimellä;

(ii) tai positiivinen kuva siten, että kalvolla oleva hapen, kehittymätön kuva poistetaan vesiliuoksella, jättäen loppu kalvosta substraatin pinnalle, valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa uudestaan tähän jäljelle jääneeseen kalvoon toisen, happaman, kehittymättömän kuvan muodostamiseksi jäljelle jääneeseen kalvoon, jonka jälkeen tämä toinen jäljelle jääneessä kalvossa oleva, hapen kehittymätön kuva kuumennetaan $70-120^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan.

Edelleen tämän keksinnön erään muun piirteen mukaisesti tässä keksinnössä saadaan aikaan kaksoisvaikutteinen, vesipohjaisella kehittimellä kehitettävä, ristisitoutuva, valoherkkä päällyste, joka käsittää hapolla kovettuvan hartsijärjestelmän sekä valohapon tuottajan.

Tämän keksinnön mukainen päällysteseos ja/tai päällyste saattaa käsittää esimerkiksi 20-30 painoprosenttia valohapon tuottajaa sekä 80-75 painoprosenttia hapolla kovettuvaa hartsijärjestelmää, näiden prosenttisten osuuksien perustuessa päällysteseoksen tai päällysteen kokonaiskiintoainepitoisuuteen.

Tämän keksinnön mukaisten polymeerikuvien lämpöstabiilisuudella tarkoitetaan näiden kuvien kykyä kestää kuumentamista vähintään noin 200°C :een ja mieluiten noin $300-500^{\circ}\text{C}$:een nousevissa lämpötiloissa kuvan laadun tai terävyyden tästä merkittävästi kärsimättä. Tämä erinomainen lämpöstabiilisuus tekee kuvista erityisen käyttökelpoisia elektronisia laitteita muodostettaessa ja suojattaessa.

Jäljempänä mainittujen epätoivottujen ominaisuuksien välttämiseksi keksinnössä käytetyn valohapon tuottajan tulisi olla lämpöstabiili, kun sitä sisältävä, säteilyttämätön päällyste tai kalvo kuivataan noin $90-100^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloissa 30 minuutin ajan. Päällysteseoksien ja säteilyttämättömien kalvojen yhteydessä mainittu lämpöstabiilisuus tarkoittaa sitä, että säteilyttämättömän valohapon tuottajan ei tulisi tuottaa happoa näissä kuivauslämpö-

tiloissa. Hapon kehittyminen johtaa tuloksena olevien positiivisten kuvien terävyyden alenemiseen tai kalvon ennenaikaiseen kovenemiseen hapon vaikutuksesta. Samoin negatiivisen kuvan muodostumisen tapauksessa, epäaktiivista tai säteilyttämätöntä valohapon tuottajaa sisältävän kalvon tai päällysteen säteilyttämättömien alueiden tulisi myös olla stabiileja, ja happoa ei tulisi muodostua, kun toinen kuumentamis- tai kuivausvaihe tapahtuu noin 90-100°C:n lämpötiloissa 15-30 minuutin ajan. Tämän toisenkaan kuumentamisvaiheen ei tulisi vaikuttaa haitallisesti kalvon säteilyttämättömiin alueisiin.

Edelleen, erittäin toivottavaa on, että tämä valoherkkä päällysteoseos pysyy stabiilina sekoittamisensa jälkeen ja ennen käyttöä, suurin piirtein yhden vuoden pituisen ajan ympäristön lämpötilassa, jolloin tällaisen päällysteseoksen jatkokäsittelyominaisuuksien yhdenmukaisuus saadaan taatuksi.

Tämän keksinnön mukaisilla, valoherkkien päällysteiden avulla muodostetuilla, lämpöstabiileilla kuvilla saattaa olla lukuisia merkittäviä etuja tavanomaisiin pinnoille muodostettaviin kohokuvioihin tai kuviin verrattuna, sillä ne voivat olla esimerkiksi positiivisia tai negatiivisia kuvia ja niiden terävyys voi olla erinomainen.

Tämän keksinnön suositeltavimmat suoritusmuodot saadaan seuraavista toiseikoista, niiden yhdistelmänä tai niitä toisistaan erillään käytettynä:

- (i) hapolla koveneva hartsijärjestelmä liukenee epäreaktiiviseen liuottimeen tai liuotinseokseen;
- (ii) valohapon tuottaja ja hapolla kovettuva hartsijärjestelmä muodostavat liuotinjärjestelmässä homogeenisen liuoksen, kun niitä käytetään määrättyinä pitoisuuksina;
- (iii) valohapon tuottaja sekä hapolla koveneva hartsijärjestelmä kykenevät muodostamaan homogeenisen, yhtenäisen, kosketuskuivan, adheesiolla kiinnittyvän kalvon, jossa ei ole murtumia, halkemia eikä muita vikoja, substraatin pinnalle;

(iv) valohapon tuottaja on neutraali yhdiste, tai yhdisteiden seos, joka ei muodosta vedessä happoa eikä emästä;

(v) valohapon tuottaja on ennen kaikkea hydrofobinen ja liukenematon veteen sekä emäksen vesiliuoksiin, kun valokemiallinen säteily ei ole vaikuttanut siihen, ja se on stabiili ympäristön lämpötiloissa;

(vi) kun valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa tähän päällykseen tai kalvoon, niin säteilytettyjen alueiden tulisi olla vähintään kaksisataa kertaa liukoisempia emäksen vesiliuoksen muodostamaan kehittimeen kuin säteilyttämättömien alueiden, nopean kehittymisen ja kuvan terävyyden korkean laadun saavuttamiseksi;

(vii) valohapon tuottajan tuottama happo päällysteen tai kalvon säteilytetyissä alueissa ei aiheuta minkäänlaisia kemiallisia muutoksia siinä substraatissa, johon päällyste tai kalvo on kiinnittynyt, ja erityisesti elektronisten substraattien tapauksessa tämä happo ei saa aikaan kemiallisia muutoksia missään alumiinisen piirin komponenteissa, eikä tämän hapon mukana kulkeudu sellaisia ioneja tai atomeja, jotka häiritsevät substraatin normaalia elektronista toimintaa, ja jotka täten voivat aiheuttaa läsnäolevien pii- tai germanium-puolijohteiden kontaminoitumisen;

(viii) valohappo ei saa aikaan valoherkän päällysteen happokatalysoitua kovettumista ympäristön lämpötiloissa; päällysteen vähäinenkin hapolla kovettuminen ympäristön lämpötiloissa vaikuttaisi haitallisesti positiivisen kuvan kehittymiseen, ja tuloksena olisi kuvan huono laatu ja terävyys;

(ix) tämä valokemiallisesti tuotettu happo kykenee saamaan aikaan happokovettumisen ristositoutumisreaktion, kun säteilytetty päällyste tai kalvo tämän jälkeen kuumentaan 70-120°C, mieluiten 90-100°C:n lämpötilaan, 15-30 minuutiksi; ja/tai

(x) tämä valokemiallisesti tuotettu happo voi toimia joko päällysteen tai kalvon liuottajana tai hapolla kovettumisessa tapahtuvan ristositoutumisreaktion katalyyttinä kohotetuissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön mukaisesti muodostettujen negatiivisten kuvien on todettu olevan käsittelyominaisuuksiltaan merkittävästi edul-

lisempia tavanomaisiin, novolakan ja naftokinoni-diatsidin muodostamalla järjestelmällä aikaansaatuihin positiivisiin kuviin verrattuna, niiden parantuneen lämpöstabiilisuuden lisäksi. Negatiivisten kuvien on esimerkiksi todettu olevan erittäin teräviä. Tämä käsittelyominaisuuksien paremmuus aiheutuu ristisitoutuneen negatiivisen kuvan liukenemattomuudesta emäksen vesiliuoksen muodostamaan kehittimeen. Koska ristisitoutuneen kuvan ja kalvon säteilytettyjen mutta ristisitoutumattomien alueiden sisältämän kehittymättömän kuvan välinen liukoisuuksien ero on erittäin suuri ja sen differentiaali voi olla ääretön, niin tämän keksinnön mukaisesti muodostetun negatiivisen kuvan kehittämiseen tarvittava aika ei ole kriittinen tekijä tässä jälkikäsittelyprosessissa.

Keksinnön mukainen valoherkkä päällysteseos saattaa esimerkiksi sisältää 3-50 painoprosenttia aminoplastista tai fenoplastista hartsia, 40-90 painoprosenttia reaktiivista, vetyä sisältävää yhdistettä ja 2-30 painoprosenttia valohapon tuottajaa, näiden prosenttisten osuuksien perustuessa seoksessa olevien kiintoaineiden kokonaispainoon.

Tässä keksinnössä käytettävä, hapolla kovettuva hartsijärjestelmä sisältää mieluummin sellaista polymeeriä, joka muodostaa ristisidoksia happokatalyytin läsnäollessa ja sitä lämmitettäessä. Nämä hapolla kovettuvat hartsijärjestelmät voidaan esimerkiksi valmistaa käyttäen lukuisista eri aminoplasteista tai fenoplasteista, sekä yhdestä tai useammasta muusta yhdisteestä ja/tai molekyylipainoltaan alhaisesta polymeeristä, joka sisältää lukuisia hydroksyyli-, karboksyyli-, amidi- tai imidiryhmiä, muodostuvaa yhdistelmää.

Niihin aminoplastisiin hartseihin, jotka soveltuvat käytettäväksi hapolla kovettuvassa hartsijärjestelmässä, kuuluvat urea-formaldehydihartsi, melamiini-formaldehydihartsi, bentso-guanamiini-formaldehydihartsi ja glykoluriili-formaldehydihartsi sekä näiden yhdistelmät. Polymeeriset aminoplastit sopivat myös käytettäväksi hapolla kovettuvassa hartsijärjestelmässä, ja niitä voidaan valmistaa esimerkiksi akryyliamidi- tai metak-

ryyliamidi-kopolymeerien ja formaldehydin välisellä reaktiolla alkoholia sisältävässä liuoksessa, tai kopolymeroimalla N-alkoksimetyyli-akryyliamidia tai -metakryyliamidia muiden sopivien monomeerien kanssa. Esimerkkejä sopivista aminoplasteista ovat yhtiön American Cyanamid Company valmistamat melamiinihartsit, kuten Cymel 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116 ja 1130, bentso-guanamiinihartsit, kuten Cymel 1123 ja 1125; glykoluriilihartsit Cymel 1170; ja ureapohjaiset hartsit Beetle 60, 65 ja 80. Luokuisia samankaltaisia aminoplasteja on tällä hetkellä kaupallisesti saatavana usealta eri toimittajalta.

Kuten edellä esitetään, näissä hapolla kovettuvissa hartsijärjestelmissä aminoplasteja käytetään yhdessä yhden tai useamman reaktiivisen, vetyä sisältävän yhdisteen kanssa. Näitä reaktiivisia, vetyä sisältäviä yhdisteitä ovat mm: novolakka-hartsit; polyvinyylifenolit (PVP); polyglutarimidit (PG); akryylihapon ja metakryylihapon kopolymeerit; alkaaliseen liuokseen liukoiset polyakryyliamidien ja metakryyliamidien kopolymeerit; 2-hydroksietyyliakrylaattia ja metakrylaattia sisältävät kopolymeerit; sekä polyvinyylialkoholit, kuten ne, jotka on valmistettu osittain hydrolysoiduista polyvinyyliasetaateista; alkaaliseen liuokseen liukenevat styreenin ja allyylialkoholin väliset kopolymeerit. Mieluiten käytetään sellaisia novolakka-hartseja, jotka sisältävät hydroksyyli- ja hydroksyyli-ryhmiä sekä hydroksyyli-ryhmän suhteen orto- ja para-asemissa olevia, aromaattisen renkaan elektrofiilisen substituutuksen mahdollistavia kohtia. Ne novolakka-hartsit, jotka ovat käyttökelpoisia käytettynä yhdessä aminopalstien kanssa hapolla kovettuvissa hartsijärjestelmissä, voivat esimerkiksi olla alkaaliseen liuokseen liukoisia, kalvon muodostavia fenolisia hartseja, joiden molekyylipaino (painon keskiarvo) on suurin piirtein alueella 300 - 100 000, mieluiten suurinpiirtein alueella 1000 - 20 000. Tällaiset novolakka-hartsit voidaan valmistaa esimerkiksi fenolin, naftolin tai substituoidun fenolin, kuten kresolin, ksyylenolin, etyyli- ja butyyli-phenolin, isopropyyli-phenolin, metoksifenolin, klorofenolin, resorsinolin tai hydrokinonin ja esimerkiksi formaldehydin, asetialdehydin, furfuraalin, akroleiinin tai muun vastaavan yhdisteen välisellä kondensaatioreaktiolla. Myös sopivien novolakka-

hartsien seoksia voidaan, esimerkiksi, käyttää, kun säteilytetyn päällysteen liukenemisnopeutta emästen vesiliuokseen pyritään säätämään ja/tai päällysteen viskositeetin, kovuuden ja/tai muiden fysikaalisten ominaisuuksien säätämiseksi. Niitä novolakka-hartseja, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä, on esitetty US-patenttijulkaisuissa 3 148 983; 4 404 357; 4 115 128; 4 377 631; 4 423 138 ja 4 424 315.

Tämän keksinnön eräässä suoritusmuodossa reaktiivinen, vetyä sisältävä yhdiste käsittää alkaaliseen liuokseen liukoista hartsia, tämän alkaaliseen liuokseen liukoisen hartsin muodostuessa yhdestä tai useammasta fenolisestä novolakasta, kresolisista novolakoista, polyglutarimideista, polyvinyylifenoleista ja (met)akryylihapon ja styreenin välisistä kopolymeereistä, jotka sisältävät vähintään 15 painoprosenttia (met)akryylihappoa.

Esimerkiksi keskimääräiseltä molekyylipainoltaan suurin piirtein 1000 - 100 000 olevia polyglutarimidejä, jotka ovat liukoisia emäksen vesiliuokseen ja jotka sisältävät vähintään 40 painoprosenttia typpi-atomeja NH- tai NH₂-muodossa, toisin sanoen US-patenttijulkaisun 4 246 374 mukaisesti valmistettuja polyglutarimidejä voidaan käyttää yhdessä aminoplastien kanssa tällaisessa hapolla kovettuvassa hartsijärjestelmässä. Polyglutarimidit ovat käyttökelpoisia valmistettaessa sellaisia päällysteitä, jotka voidaan valottaa hyvin ultraviolettilla (UV) valokemiallisella säteilyllä, joka on aallonpituudeltaan suuruusluokkaa 254 nanometriä. Kun polyglutarimidejä käytetään yhdessä aminoplastisten hartsien kanssa, niin tällöin aminoplastia on mieluummin läsnä suurin piirtein pitoisuutena 20-80 painoprosenttia polyglutarimidin painosta. Aminoplastiset hartsit, kuten Cymel 303, käytettynä yhdessä sellaisten polyglutarimidien, joiden molekyylipaino on noin 71 000 ja jotka sisältävät 58 mooliprosenttia ammoniakkin imidiä (N-H) ja 42 mooliprosenttia metyyli-imidiä (NCH₃), ja valohapon tuottajana toimivan naftokinoni-diatsidin kanssa, ovat erityisen sopivia kaksoisvaikutteisten, vesiliuoksella kehitettävien, valoherkkien päällysteiden muodostamiseksi, jotka päällysteet voidaan valottaa joko hyvin ultraviolettilla (254 nanometriä) tai lähes ultraviolettilla (365 nanometriä) valokemiallisella säteilyllä, jolloin tuloksena saadaan lämpöstabiileja kuvia.

Alkaaliseen liuokseen liukoisia polyvinyylifenoleja, joiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 2000 - 100 000, voidaan myös käyttää aminoplastien kanssa muodostettaessa käyttökelpoisia, hapolla kovettuvia hartsijärjestelmiä, jotka ovat sopivia käytettäväksi tämän keksinnön mukaisissa, kaksoisvaikutteisissa, valoherkissä polymeerisissä päällysteseoksissa ja päällysteissä. Nämä päällysteseokset ja päällysteet kykenevät tuottamaan erittäin lämpöstabilleja kuvia, jotka kestävät kuumentamista noin 30 minuutin ajan suurin piirtein 400-500°C:n lämpötiloissa.

Alkaaliseen liuokseen liukoisia (met)akryylihapon ja styreenin kopolymeerejä, jotka sisältävät vähintään 15 painoprosenttia, mieluiten 30 painoprosenttia, (met)akryylihapon yksiköitä, ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 12 000, voidaan myös käyttää yhdessä aminoplastien kanssa sellaisten hapolla kovettuvien hartsijärjestelmien muodostamiseen, jotka hartsijärjestelmät ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön käytännön sovellutuksissa, valmistettaessa positiivisia ja negatiivisia, lämpöstabilleja kuvia pinnoille, esimerkiksi piidioksidikielien pinnoille.

Tämän keksinnön mukaiset päällysteseokset ja/tai päällysteet voivat esimerkiksi käsittää 3-50 paino-osaa aminoplastihartsia, 90-40 paino-osaa reaktiivista, vetyä sisältävää yhdistettä ja 2-30 paino-osaa valohapon tuottajaa.

Tämän keksinnön mukaisissa, valoherkissä päällysteissä käyttökelpoisia, hapolla kovettuvia hartsijärjestelmiä voidaan myös valmistaa fenoplasteista, kun novolakka-hartsin kanssa yhdessä käytetään yhtä tai useampaa sellaista yhdistettä, joka happamassa väliaineessa toimii formaldehydin mahdollisena lähteenä. Novolakka muodostaa tällaisissa hartsijärjestelmissä in situ resoli-hartsia päällysteen niissä happamissa osissa, joissa valohapon tuottaja muunnetaan karboksyylihapoksi. Formaldehydiä tietyissä olosuhteissa tuottaviin yhdisteisiin, jotka ovat sopivia positiivisten ja negatiivisten, lämpöstabiliien kuvien tuottamiseen, kuuluvat S-trioksaani, N(2-hydroksietyyli)oksatsolidiini ja

oksatsolidinyylietyyli-metakrylaatti. N(2-hydroksietyyli)oksatsolidiini ja oksatsolidinyylietyyli-metakrylaatti on esitetty yksityiskohtaisesti US-patenttijulkaisussa 3 037 006.

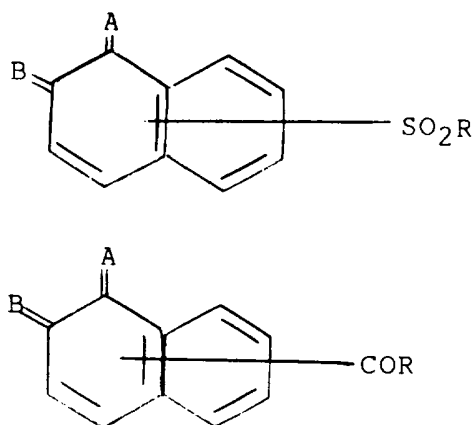
Hapolla kovettuvia, fenoplasteja sisältäviä hartsijärjestelmiä voidaan myös muodostaa siten, että novolakka-hartsien asemesta käytetään alkaaliseen liuokseen liukenevia polyvinyylifenoleita, joiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 2000 - 50 000, ja mieluiten noin 2000 - 20 000. Formaldehydiä mahdollisesti tuotettavaa yhdistettä tai fenoplastia voi olla läsnä hapolla kovettuvassa hartsijärjestelmässä määränä, joka on noin 3-30 painoprosenttia novolakka- tai polyvinyylifenolihartsin painosta.

Eräässä tämän keksinnön mukaisen päällysteseoksen ja/tai päällysteen suoritusmudossa hapolla kovettava hartsijärjestelmä käsittää fenoplastisen hartsin ja formaldehydiä tuottavan yhdisteen ja tässä hartsijärjestelmässä läsnäolevan fenoplastin määrä on 50-95 paino-osaa ja läsnäolevan, formaldehydiä tuottavan yhdisteen määrä on 40-3 paino-osaa ja päällysteseoksessa ja/tai päällysteessä läsnäolevan valohapon tuottajan määrä on 2-30 paino-osaa.

Aminoplasteihin pohjautuvien, hapolla kovettuvien hartsien varastointistabiilisuuden on yleisesti ottaen todettu olevan parempi kuin fenoplasteihin pohjautuvien, hapolla kovettuvien hartsien varastointistabiilisuus.

Tämän keksinnön mukaisissa, valoherkissä päällysteseoksissa käytettäviksi soveltuvat valohapon tuottajat voivat esimerkiksi olla sellaisia neutraaleja yhdisteitä tai yhdisteiden seoksia, jotka muuttuvat karboksyylihapoksi, kun valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa niihin. Useiden valohapon tuottajien on todettu olevan käyttökelpoisia tämän keksinnön käytäntöön sovellutuksissa, kun näitä valohapon tuottajia käytetään noin 5-50 painoprosentin pitoisuuksina, perustuen päällysteen kokonaiskiintoainepitoisuuteen. Tämän keksinnön mukaisissa, valoherkissä päällysteseoksissa käytetään valohapon tuottajina mielui-

ten o-naftokinonin diatsideja, ja nämä diatsidit voivat esimerkiksi olla seuraavien kaavojen I ja II mukaisia naftokinonidiatsidin sulfonihappoestereitä tai naftokinonidiatsidin karboksyylihappoestereitä:



missä A on N₂ tai O ja B on O kun A on N₂, ja B on N₂ kun A on O, ja missä R on sellainen jäännös tai polymeeri, jossa on hydroksi- tai aminoryhmä. Esimerkkejä tähän keksintöön sopivista naftokinonidiatsideista ja tämän tyyppisistä polymeereistä on esitetty seuraavissa, tässä viitteenä luetelluissa US-patenttijulkaisussa 2 766 118; 2 767 092; 3 046 118; 3 046 121; 3 046 123; 3 106 465; 3 148 983; 3 189 733; 3 201 239; 3 635 709; 3 640 992; 3 661 582; 3 666 473; 3 732 273; 3 759 711; 3 785 825; 3 890 152 ja 4 308 368. Nämä kaikki naftokinonidiatsidit ja polymeerit tuottavat indeenikarboksyylihappoja Wolff:n muuntumisreaktiolla, joka on esitetty yksityiskohtaisesti julkaisussa Photoresist Material and Processing, W.J. DeForest, McGraw Hill; (1975) sivut 49-54 ja julkaisussa Light Sensitive Systems, J. Kosar, J. Wiley and Sons (1965) sivut 343-351. Tämä valohapon tuottaja voi esimerkiksi käsittää o-naftokinonidiatsidin sulfonihappojohdannaisen.

Tämän keksinnön eräessä suoritusmuodossa valohapon tuottaja voi esimerkiksi käsittää yhden tai useamman naftokinonidiatsidin sulfonihapon, naftokinonidiatsidin karboksyylihapon, naftokinonidiatsidin sulfonihapoista saatavan polymeerin, naftokinonidiatsidin karboksyylihapoista saatavan polymeerin, naftokinoni-

diatsidin sulfonihapon ja alifaattisen alkoholin muodostaman esterin, ja naftokinoni-diatsidin ortonitrobentseenihapon ja alifaattisen alkoholin muodostaman esterin. Myös muut valohappojen tuottajat, kuten orto-nitrotolueenin eri johdannaiset, jotka tuottavat valokemiallisesti karboksyylihappoja, ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Orto-nitrobentsaldehydi, joka muuttuu ortonitrobentsoehapoksi, ja orto-nitrobentsyyli-alkoholin esterit, jotka muuntuvat valokemiallisesti orto-nitrobentseenihapon ja muiden happojen seokseksi, ovat käyttökelpoisia valohappojen tuottajia tämän keksinnön mukaisissa valoherkissä päällysteseoksissa. Orto-nitrobentsaldehydin asetyylit ja hemiasetaalit ovat myös käyttökelpoisia valohappojen tuottajia tässä keksinnössä.

On myös todettu, etteivät naftokinoni-diatsidin sulfonihappojen ja alifaattisten alkoholien väliset esterit ole ainoastaan tehokkaita valohappojen tuottajia, vaan että ne voivat myös saada aikaan tämän keksinnön mukaisen, hapolla kovettuvan, hartsia sisältävän valoherkän päällysteseoksen nopean kovettumisen tai ristisitoutumisen kuumentamisvaiheen aikana. Näiden estereiden arvellaan olevan erityisen tehokkaita suurin piirtein alueella 100-200°C olevissa ja suuremmissa lämpötiloissa, koska ne pyrolysoituvat näissä lämpötiloissa sulfonihappoja tuottaen, ja nämä sulfonihapot ovat tehokkaita katalyyttejä hapolla kovettuville hartsijärjestelmille.

Alifaattisesta sulfonihapon esteristä muodostuva valohapon tuottaja, kun sitä käytetään esimerkiksi niinkin pieninä määrinä, kuin 2 painoprosenttia, tai esimerkiksi 2-5 painoprosenttia päällysteen kokonaiskiintoainepitoisuudesta, ja lisättynä naftokinoni-diatsidin sulfonihappoesteriin, jota on noin 10-28 painoprosenttia, esimerkiksi 25 painoprosenttia, parantaa erityisen tehokkaasti tämän keksinnön mukaisten, sekä positiivisten että negatiivisten kuvien lämpöstabiilisuutta.

Niihin epäreaktiivisiin liuottimiin, jotka on todettu käyttökelpoisiksi tämän keksinnön mukaisissa, valoherkissä päällysteseoksissa, kuuluvat yksi tai useampi glykolieetteri, kuten

etyleeniglykolin monometyylietteri, etyleeniglykolin monoetyyli-
etteri sekä Proposol B ja P; Cellosolve-esterit, kuten
metyyli-Cellosolve-asetaatti, etyyli-Cellosolve-asetaatti ja
Proposol B:n sekä P:n asetaatit; aromaattiset hiilivedyt;
kuten tolueeni ja ksyleeni; ketonit, kuten metyylietyyliketoni,
syklopentanoni ja sykloheksanoni; esterit, kuten etyyliasetaatti,
butyyliasetaatti, isobutyyli-isobutyraatti ja butyrolaktaatti;
amidit, kuten dimetyyli-asetamidi (DMAC), N-metyylipyrrolidoni
(NMP) ja dimetyyliformamidi (DMF), klooratut hiilivedyt, kuten
etyleenidikloridi, klorobentseeni ja orto-diklooribentseeni;
nitrobentseeni; dimetyylisulfoksidi. Tällaiset liuottimet voi-
vat myös esimerkiksi sisältää pieniä määriä muita sopivia yhdis-
teitä.

Valoherkkä päällysteseos voi sisältää esimerkiksi vähintään
50 painoprosenttia liuotinta, ja mieluiten noin 65-95 paino-
prosenttia liuotinta, näiden prosenttisten osuuksien perustues-
sa kiintoaineiden kokonaispainoon.

Suotavaa on, ettei tämä liuotinjärjestelmä reagoi haitallisesti
päällysteliuoksessa olevien muiden komponenttien kanssa, ja
että tästä liuoksesta muodostettu päällyste on luonteeltaan
homogeeninen, toisin sanoen ettei siinä ole saostumia, kitey-
tyneitä komponentteja, partikkeleita eikä likaa.

Tähän valoherkkään päällysteseokseen voidaan myös sisällyttää
eri lisäaineita pieninä määrinä, kuten esimerkiksi noin 0,001
prosentista noin 10 painoprosenttiin, perustuen kiintoaineiden
kokonaispainoon, parantamaan tämän päällysteseoksen ja tulok-
sena olevan päällysteen tai kalvon suorituskykyä. Nämä lisä-
aineet voivat toimia juoksevuutta parantavana aineena, tasoit-
tavana aineena, uurteisuutta estävänä aineena, pehmintiminä,
yhteensopivuutta parantavana aineena ja/tai heijastumista es-
tävinä aineina. Kun päällyste valotetaan valokemiallisella
säteilyllä, niin nämä värit parantavat terävyyttä ja estävät
substraatin pinnasta heijastuneen valon takaisin sitoutumisen.
Heikkoja orgaanisia happoja, kuten etikka-, propioni-, viini-,
maloni-, meripihka-, glutaari- tai ftaalihappoa, voidaan li-

sätä esimerkiksi suurin piirtein pitoisuuksina 0,001 - 2 painoprosenttia kiintoaineiden painosta, päällysteseoksen happamuuden saattamiseksi neutraaliksi tai hieman happamaksi, mikä osaltaan edistää päällysteseoksen stabiloitumista alkaalista hajoamista vastaan. Lisäksi tähän seokseen voidaan lisätä pieniä vesimääriä, esimerkiksi suuruusluokaltaan noin 0,001 - 1 prosentin pitoisuudeksi päällysteseoksen koko painon suhteen, näiden vesimäärien helpottaessa säteilytetyn valohapon tuottajan hajoamista. Seokseen voidaan myös lisätä monomeerisia, molekyyli-painoltaan alhaisia alkoholeja ja/tai glykolieettereitä, esimerkiksi noin 1-20 painoprosentin pitoisuudeksi päällysteseoksen kokonaispainoon perustuen, stabiloimaan aminoplastinen hartsi, mikäli tällaista hartsia käytetään.

Tämän keksinnön mukaisia, lämpöstabiileja kuvia voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että hapolla kovettuvaa hartsia, esimerkiksi 20 painoprosenttia Cymel 303:ea, päällysteen kiintoaineen painoon perustuen, lisätään kaupallisesti saatavaan tavanomaiseen, novolakka-hartsin liuokseen, joka sisältää valohapon tuottajana naftokinoni-diatsidia. Sopivia naftokinoni-diatsidin muodostamia valohapon tuottajia ovat mm: yhtiön Eastman Kodak Company valosuojat Kodak 809 ja 820; yhtiön J.T. Baker Chemical Company valosuoja PR-20; yhtiön Philip A. Hunt Chemical Corporation valosuojat Waycoat HPR 104, 106, 204, 206 ja 245; yhtiön Shipley Company Inc. valosuojat AZ 1350, AZ 1350B, AZ 1350J, AZ 1350H, AZ 1470, AZ 2400, AZ 111, AZ 23M ja AZ 3000; yhtiön Polychrome Corporation valosuojat PC-129, PC-1295F ja PC-138; yhtiön Fuji Chemicals Industries Company valosuoja FFPR 200; ja yhtiön Tokyo Onka Kogyu Company Ltd. valosuoja OFPR-800.

Tämän keksinnön mukaiset, lämpöstabiilit, kahdesti kehitettävät valoherkät päällysteseokset voidaan levittää substraatin pinnalle esimerkiksi liuoksena, käyttäen mitä tahansa tavanomaista päällystystekniikkaa, kuten linkoamista, ruiskuttamista tai kastamista. Paksuudeltaan noin 0,5 - 50 mikrometriä olevia päällysteitä saadaan pysyvästi levitettyä substraattien pinnoille näitä tekniikoita käyttäen.

Esimerkiksi käytettäessä päällystettäessä linkoamista, voidaan päällysteliuoksen kiintoainepitoisuus sovittaa siten, että tuloksena olevan kalvon paksuus on toivottu, ottamalla huomioon käytetyn linkoamislaitteen tyyppi, liuoksen viskositeetti sekä linkoamisprosessissa käytetty aika.

Kun tämän keksinnön mukaisia, valoherkkiä päällysteseoksia käytetään valosuojina, niin päällysteliuoksen levittäminen linkoamalla on erityisen sopiva tapa kiinnittävän, yhtenäisen kalvon aikaansaamiseksi substraatin pinnalle, kuten esimerkiksi mikroprosessoreiden ja muiden erittäin pieneen kokoon saatettujen integroitujen piirien komponenttien valmistukseen käytettyjen piikiekkujen tai piidioksidilla päällystettyjen kiekkojen pinnalle. Alumiinioksidi- ja piinitridikiekkoja voidaan myös päällystää tämän keksinnön mukaisia valoherkkiä päällysteitä käyttäen, jolloin tuloksena on kalvon erinomainen kiinnittyminen.

Sekä positiivisia että negatiivisia kuvia, joiden terävyys on niinkin alhainen kuin noin 0,7 mikrometriä, voidaan valmistaa yhdestä viiteen mikrometriä paksusta kalvosta. On todettu, että tasot yhdistäviin kalvoihin voidaan muodostaa erittäin teräviä ja kapeita kohtia siten, että kuvasuhde, eli kalvon paksuuden ja kalvolla vierekkäin olevien alueiden välisen tilan leveyden välinen suhde on vähintään 6:1 ja mahdollisesti suurempi kuin 10:1.

Elektronisia laitteita, kuten täydellisiä elektronisia piirejä käsittävät piikiekkot, voidaan päällystää tämän keksinnön mukaisella valoherkällä päällysteseoksella esimerkiksi edellä mainittuja tekniikoita käyttäen elektronisten komponenttien suojaamiseksi ja eristämiseksi. Nämä suojaavat päällysteet vähentävät lian, sähköisten kontaminanttien, kosteuden ja alfa-hiukkasten vaikutuksia sekä käsittelyvaurioita, jolloin kuitenkin samanaikaisesti tästä päällyksestä voidaan poistaa tietyt alueita sähköisten kontaktien kiinnittämistä varten. Kun substraatin pinnan tietyt alueet halutaan puhdistaa tästä päällysteestä, esimerkiksi tämän jälkeen sähköisten kytkentöjen tekemiseksi, niin nämä alueet voidaan puhdistaa käyttäen tämän kek-

sinnön mukaista, edellä positiivisten tai negatiivisten kuvien tuottamiseksi kuvatun menetelmän vaiheita (d) ja (e), lämpöstabii-
lin suojaavan kerroksen jäädessä substraatin pinnan muihin
alueisiin. Lisäksi nämä päällysteet voivat toimia käyttökelpo-
isina dielektrisinä ja eristävinä kerroksina elektronisissa
laitteissa.

Tasot yhdistäviä kalvoja ja kerroksia, joiden paksuus voi esi-
merkiksi olla aina noin 10 mikrometriin saakka, voidaan myös
laittaa substraattien pinnoille, esimerkiksi mikroelektronisten
laitteiden ja alumiinisista kohokuvioista muodostuvien raken-
teiden pinnoille, edellä mainittuja tekniikoita käyttäen.

On todettu, että koska tätä valoherkkää päällysteseosta voidaan
levittää substraatin pinnalle kiinnittyvänä, yhtenäisenä ja
toivotun paksuisena kalvona, niin tämä päällyste on erityisen
käyttökelpoinen lämpöstabii-
lien, tasoittavien kerrosten muodos-
tamiseksi pinnoille. Näin ollen tätä päällystettä voidaan
levittää pinnan muodostukseltaan epäyhtenäisille substraattipin-
noille suojaavaksi päällysteeksi tai valosuojaksi, joka paksuu-
deltaan on riittävä pinnan kaikkien epätasaisuuksien yhdenmukai-
seksi suojaamiseksi.

Lisäksi, koska tämä päällyste on lämpöstabii-
li ja koska sen
avulla saatavan kuvan terävyys on mikronin luokkaa tai sen alle,
niin moninkertaisten lämpöstabii-
lien kuvien muodostaminen, toi-
nen toisensa päälle, on mahdollista, jolloin ikään kuin muodos-
tetaan kolmiulotteinen hilamatriisi. Täten voidaan esimerkiksi
muodostaa yhdensuuntaisten viivojen joukosta koostuva matriisi,
jossa kukin viivajoukko leikkaa edellisen viivajoukon tietyssä
kulmassa, tämän edellisen viivajoukon suhteen, tämän kulman vaih-
dellessa suorasta kulmasta yhdensuuntaisiin viivajoukkoihin saak-
ka, jolloin seuraavat viivajoukot voivat valinnaisesti olla
muiden viivajoukkojen kanssa samansuuntaisia, kunhan ne vain
leikkaavat vähintään yhden edeltävistä viivajoukoista. Tällä
tavalla pinnalle voidaan muodostaa lämpöstabii-
li verkko tai
suodatin. Lisäksi koska tämän keksinnön mukaisella valoherkällä
päällysteseoksella saatava kuva on lämpöstabii-
li ja erittäin
terävä, niin myöskin kaksiulotteisia suodattimia voidaan valmis-
taa tämän keksinnön mukaisesti.

Sen jälkeen, kun päällysteseos on levitetty substraatin pinnalle, substraatti voidaan kuumentaa kalvon tai päällysteen muodostavan jäännösluottimen poistamiseksi. Jäännösluottimen taso säädetään mieluiten täsmällisesti, jotta tämän jälkeen suoritettavissa valotus- ja kehitysvaiheissa voitaisiin saavuttaa toistettavia tuloksia. Substraatin ja sen sisältämän päällysteliuoksen kuumentamisen noin 90-100°C:n lämpötilassa noin 30 minuutin ajan on todettu olevan tyydyttävä tapa kuivata kalvo. Sopiviin tuloksiin voidaan myös päästä vaihtoehtoisilla menetelmillä, kuten kuumalla levyllä kuumentamisella, aika ja lämpötila tar- koin sääten.

Kuivan kalvon, joka on olennaisesti vapaa liuottimesta, tulisi yleensä olla kosketuskuiva, jotta pölyä ja likaa ei kerääntyisi kalvolle ja tarttuisi siihen. Kalvon kosketuskuivuus estää osal- taan päällystetyn substraatin tarttumista valonaamioon, joka on kosketuksissa päällysteen kanssa säteilyttämisen aikana. Mikäli kuivaamalla saadaan aikaan kosketuskuiva kalvo, niin pienen puuvillapallukan puuvillakuidut eivät tartu kalvoon, kun ne koskettavat sitä.

Kun tätä valoherkkää päällysteseosta käytetään valosuojana lämpö- stabiilien kuvien muodostamiseksi piikiekkujen pinnalle, niin on suositeltavaa esikäsitellä kiekot silyyliamiinin johdannai- sella, kuten heksametyylidisilatsaanilla tai klorometyylisilaa- nilla.

Sen jälkeen, kun valoherkkä kalvo on laitettu substraatin pinnalle, ja kun se on, esimerkiksi tavanomaisia menetelmiä käyttäen, valo- tettu valokemiallisella säteilyllä, esimerkiksi valonaamion läpi, kalvo voidaan kehittää positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi.

Kun tarkoituksena on valmistaa lämpöstabiili, positiivinen kuva, niin happoa, esimerkiksi indeenikarboksyylihappoa ja kehittymät- tömän kuva-alueen sisältävä, valotettu valoherkkä kalvo kehitetään, käyttäen esimerkiksi sopivaa, emäksen vesiliuoksen muodos- tamaa kehitinliuosta. Tämän jälkeen kalvon aikaisemmin säteilyt-

tämättömät osat valotetaan koko pintana valokemiallisella säteilyllä toisen happoa, esimerkiksi indeenikarboksyylihappoa sisältävän kehittymättömän kuvan muodostamiseksi aikaisemmin säteilyttämättömiin alueisiin. Tämän jälkeen tämä happoa sisältävä kuva voidaan saada muodostamaan ristisidoksia sitä kuumentamalla ristisitoutuneen, lämpöstabiiin, korkealaatuisen positiivisen kuvan muodostamiseksi.

Kun tarkoituksena on valmistaa lämpöstabiiili negatiivinen kuva, niin happoa sisältävä näkymätön kuva kalvon valotetuissa, valoherkissä alueissa kuumennetaan $70-120^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan kuumentamalla kovettuneen kuvan muodostamiseksi. Tämän jälkeen kalvon aikaisemmin säteilyttämättömät osat valotetaan koko pintana valokemiallisella säteilyllä, jolloin näihin alueisiin muodostuu toinen happoa sisältävä, kehittymätön kuva, joka voidaan kehittää käyttäen kehittimenä emäksen vesiliuosta. Tämän jälkeen jäljelle jäänyt, kuumentamalla kovettunut kuva voidaan kuumentaa (kovettaa kuumentamalla) $100-125^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloihin korkealaatuisen, lämpöstabiiilin negatiivisen kuvan muodostamiseksi.

Indeenikarboksyylihapon, jota valohapon tuottaja saattaa esimerkiksi muodostaa, kun valokemiallisen säteilyn annetaan vaikuttaa siihen, kyky katalysoida hapolla kovettuvan hartsijärjestelmän ristisitoutumista korotetuissa lämpötiloissa on yllättävä ja tekee samalla tämän keksinnön mukautumiskykyiseksi. Tavallisesti hapolla kovettuvissa hartseissa, kuten aminoplasteissa, tarvitaan indeenikarboksyylihappoja paljon voimakkaampia happoja kovettumis- ja ristisitoutumisreaktion katalysoimiseksi. Hapolla kovettuvien hartsien happokatalyyttejä koskevan tietouden perusteella ei näin ollen ollut odotettavissa, että tällaiset indeenikarboksyylihapot, esimerkiksi niinkin pieninä pitoisuuksina kuin noin 2 painoprosenttia, voisivat saada tämän keksinnön mukaisen valoherkän päällysteen ristisitoutumaan tehokkaasti. Lisäksi tämä hapon katalysoima ristisitoutumisreaktio tapahtuu vasta sitten, kun valoherkkä kalvo on sekä valotettu sopivaa valokemiallisen säteilyn lähdeä käyttäen, että kuumentettu noin $70-120^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloihin. Näin ollen valokemial-

lisellä säteilyllä valotettuun valoherkkään päällysteeseen muodostuva hapan kehittymätön kuva on sekä emäksen vesiliuokseen liukeneva, että ristosidoksia muodostamaton ympäristön lämpötilassa, jolloin se voidaan kuitenkin saattaa ristositoutumaan tehokkaasti lämmittämällä sitä korotetuissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää käytäntöön sovellettaessa voidaan kehittimenä käyttää epäorgaanisten alkaalisten yhdisteiden, kuten natriumhydroksidin, kaliumhydroksidin, natriumkarbonaatin, natriumbikarbonaatin, natriumsilikaatin ja natriummetasilikaatin vesiliuoksia tai ammoniakkin vesiliuosta, tai orgaanisten alkaalisten yhdisteiden, kuten primääristen amiinien, esimerkiksi etyyliamiinin tai n-propyyliamiinin; sekundääristen amiinien, esimerkiksi dietyyliamiinin tai di-n-propyyliamiini; tertiääristen amiinien, esimerkiksi trietyyliamiinin tai metyyli-dietyyliamiinin; alkoholiamiinien, esimerkiksi dimetyylietanoliamiinin tai trietanoliamiinin; kvartenääristen ammoniumhydroksidien, esimerkiksi tetrametyyliammoniumhydroksidin tai tetraetyyliammoniumhydroksidin; syklisten amiinien, esimerkiksi pyrrolin, piperidiinin, 1,alfa-diatsabisyklo-(5,4,0)-undekaanin (DBV) tai 1,5-diatsabisyklo-(4,3,0)-5-nonaanin (DBN) vesiliuoksia. Lisäksi pieniä määriä, esimerkiksi noin 0,1-20 painoprosenttia kehitinliuoksesta, veteen liukenevaa orgaanista liuotinta, esimerkiksi metanolia, etanolia, isopropanolia, n-propanolia tai Cellosolve-valmistetta, tai pinta-aktiivista ainetta, voidaan lisätä tähän kehittimenä toimivaan emäksen vesiliuokseen. Tämän keksinnön mukaisen menetelmän käytännön sovellutuksiin sopivia muita kehittämiä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 3 110 596; 3 173 788; 3 586 504 ja 4 423 138.

Sen jälkeen, kun substraatin pinnalle on muodostettu lämpöstabiiili, ristositoutunut kuva, voidaan esimerkiksi toinen valoherkkä kalvo levittää suoraan ensimmäisen kuvan ja substraatin jäljellä olevien osien päälle, ja käsitellä uudestaan, jolloin pinnalle saadaan muodostettua tasoittavia kerroksia tai terävydeltään erilaisia, moninkertaisia kuvia.

Mikäli ristisitoutunut, positiivinen tai negatiivinen kuva halutaan poistaa substraatin pinnalta, niin kuva saadaan irtoamaan käyttäen happiplasmakäsittelyä, tai käyttämällä irroitavaa liuosta korotetuissa lämpötiloissa, jotka ovat suuruusluokaltaan noin 75-180°C. Sopivia irrottamisliuoksia ovat N-metyylipyrrolidoni (NMP), dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi tai NMP ja etyleeniglykolin monometyylieetteri, ja muut vastaavat, kuten on julkaistu US-patenttijulkaisussa 4 428 871.

Tätä keksintöä havainnollistetaan seuraavassa esimerkkien avulla sekä liitteenä oleviin piirustuksiin viitaten, jolloin kuitenkin tulee ymmärtää, että nämä esimerkit ja piirustukset ainoastaan havainnollistavat tätä keksintöä ja ne eivät pyri millään tavalla rajoittamaan tämän keksinnön sovellutusmahdollisuuksia.

Seuraavissa piirustuksissa, jotka ovat kaikki pyyhkäisyelektronimikroskoopilla 10 000 suurentaen otettuja valokuvia:

kuva 1 on valokuva tämän keksinnön mukaisesti muodostetusta positiivisesta kuvasta;

kuva 2 on valokuva tämän keksinnön mukaisesti muodostetusta, 300°C:n lämpötilaan kuumennetusta lämpöstabiilista kuvasta;

kuva 3 on valokuva sellaisesta negatiivisesta kuvasta, joka on muodostettu kuvien 1 ja 2 positiivisten kuvien valmistukseen käytetystä valoherkästä päällysteseoksesta;

kuva 4 on valokuva lämpöstabiilista negatiivisesta, 300°C:n lämpötilaan kuumennetusta kuvasta, joka on muodostettu kuvien 1-3 valmistamiseen käytetystä valoherkästä päällysteseoksesta;

kuva 5 on valokuva tämän keksinnön mukaisesti muodostetusta, kolmiulotteisen hilmatriisin muodostavasta tasoittavasta kuva-kerroksesta;

kuva 6 on samoin valokuva tämän keksinnön mukaisesti muodostetusta tasoittavasta kuvasta;

kuva 7 on valokuva tämän keksinnön mukaisesti muodostetusta, 4 mikrometriä paksusta negatiivisesta kuvasta; ja

kuva 8 esittää kuvan 7 lämpöstabiilia kuvaa, joka on lämmitetty 300°C:n lämpötilaan.

Esimerkissä 1 esitetään yleinen menetelmä lämpöstabiiilin positiivisen ja negatiivisen kuvan valmistamiseksi piikiegon pinnalle käyttäen tämän keksinnön mukaista valoherkkää päällysteseosta. Kaikissa muissa taulukossa 1 esitetyissä esimerkeissä noudatettiin tätä yleistä menetelmää, johon oli kuitenkin tehty taulukossa esitetyt muutokset.

Esimerkki 1: Positiivinen ja negatiivinen kuva piikiekolla
10 grammaan kaupallisesti rekisteröitynä tavaramerkkinä saatavaa, valoherkkää Shipley Company Microposit 1470-valosuojaseosta, joka sisältää novolakka-hartsia ja valohapon tuottajana toimivaa diatsonaftokinonia, ja joka oli liuotettu sopivaan orgaaniseen liuotinjärjestelmään, lisättiin 25°C:n lämpötilassa 0,54 grammaa metyloitua melamiini-formaldehydi-aminoplastia Cymel 303. Tätä valoherkkää päällysteseosta sekoitettiin noin 15 minuutin ajan 25°C:n lämpötilassa, kunnes muodostui homogeeninen liuos. Halkaisijaltaan 7,62 cm (3 tuumaa) olevan, piioksidilla päällystetyn kiekon pinta pohjustettiin ensin 1,60 millilitralla heksametyylisilatsaania pinnalla olevan kosteuden poistamiseksi. Tämän jälkeen valoherkkä päällysteliuos päällystettiin linkomalla pohjustetun kiekon pinnalle nopeudella 3000 kierrosta minuutissa 60 minuutin ajan.

Sitten päällystettyä kiekkoa kuumennettiin puhaltimella varustetussa uunissa 30 minuuttia 90°C:n lämpötilassa liuotinjäännöksen poistamiseksi ja kalvon kuivaamiseksi kosketuskuivaksi.

a) Positiivisen kuvan muodostaminen

Tämän jälkeen kosketuskuivan, valoherkän kalvon käsittävä kiekko saatettiin kosketuksiin sellaisen valonaamion kanssa, jossa naamiossa oli 4 mikronin uria ja uravälejä. Tämän jälkeen kalvo valotettiin valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nanometriä, käyttäen korkeapaineista elohopeahöyrylampua, jonka säteilyannoksen taso oli 63 millijoulea neliösenttimetriä kohden (mJ/cm^2), ja Hybrid Technology Group-yhtiön pinnakkaiskopiointilaitetta, mallinumeroltaan L 84-5X, sekä 500 watin lampua. Valottamisen ja valonaamion poistamisen jälkeen kalvon valotetuissa alueissa olevaa, happoa sisältävää kehittymä-

töntä kuvaa kehitettiin laittamalla kiekko tavanomaiseen, emäksen vesiliuoksen muodostamaan kehittimeen Shipley Company Microposit 351 Developer, jonka yksi tilavuusosa laimennettiin 4:llä tilavuusosalla ionitonta vettä, 1,5 minuuttia 25°C:n lämpötilassa kiekkoa varovaisesti heilutellen, jolloin muodostui 1,7 mikrometrin paksuinen positiivinen kuva. Tätä positiivisen kuvan käsittävää kiekkoa voidaan käyttää alhaisessa lämpötilassa tapahtuvissa valmistusprosesseissa ilman lisäkäsittelyä.

Lämpöstabiilin positiivisen kuvan muodostamiseksi tämä pinnalle muodostunut kuva valotettiin koko pintana valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nanometriä, käyttäen korkeapaineista elohopeahöyrylamppua, säteilyannoksen tason ollessa 1,6 joulea neliösenttimetriä kohden. Valon vaikutuksesta kehittyneen hapon sisältävää, pintana valotettua kuvaa kummennettiin tämän jälkeen tuulettimella varustetussa uunissa 30 minuutin ajan 100°C:n lämpötilassa kuvan ristisitoutumiseksi.

Tämän jälkeen kovettuneita kuvia kuumennettiin edelleen 30 minuuttia 300°C:n, 350°C:n sekä 400°C:n lämpötiloissa. Kuvan laadun merkittävää heikkenemistä ei havaittu niissä pyyhkäisyelektronimikrografeissa (SEM), jotka kuvista otettiin ennen näissä korkeissa lämpötiloissa kuumentamista sekä sen jälkeen. Lämpöstabiilit kuvat ennen kuumentamista ja sen jälkeen on esitetty kuvissa 1 ja 2.

Kuvat luokiteltiin käyttäen kuvan laatuun perustuvaa suhteellista arvoasteikkoa 1-5. Arvosana 5 tarkoittaa sitä, että kuvan laatu oli erinomainen, ja että reunat olivat hyvin terävät. Arvosana 4 tarkoittaa sitä, ettei kuva ollut yhtä terävästi määrätynyt kuin arvosanan 5 saanut kuva, koska kuvissa oli todettavissa vähäistä pyöristymistä, kuitenkin kuvien laatu oli edelleen hyvä. Arvosana 3 tarkoittaa sitä, että kuvan laatu on hyväksyttävä, kuvan reunojen ollessa pyöristyneemmät arvosanan 4 saaneeseen kuvaan verrattuna, mutta kuvat ovat kuitenkin stabiileja eivätkä ne leviä kuumennettaessa. Arvosana 2 tarkoittaa sitä, että kuvan laatu oli hyväksyttävyyden rajoilla, ja että kuva vääristyi

kuumennettaessa, jolloin se ei kuitenkaan merkittävästi levinnyt. Arvosana 1 tarkoittaa sitä, ettei kuva ollut hyväksyttävä, ja että kuva levisi huomattavasti kuumennettaessa. Arvosana 0 tarkoittaa sitä, ettei minkäänlaista kuvaa voitu todeta tai että muodostunut kuva levisi helposti kuumennettaessa.

b) Negatiivinen kuva

Esimerkin 1(a) mukainen päällystetty kiekko saatettiin kosketuksiin sellaisen valonaamion kanssa, jossa naamiossa oli 4 mikrometrin uria ja uravälejä, ja se valotettiin valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nanometriä, käyttäen korkeapaineista elohopeahöyrylampua, säteilyannoksen tason ollessa 100 mJ/cm^2 , ja käyttäen samaa, edellä kuvattua pinnakkaiskopiointilaitetta. Tämän jälkeen valotettua kiekkoa, jonka päällä olevan kalvon valotetut alueet sisälsivät happaman kehittymättömän kuvan, kuumennettiin puhaltimella varustetussa uunissa 15 minuutin ajan 100°C :n lämpötilassa. Sen jälkeen, kun kiekko oli jäähtynyt ympäristön lämpötilaan, koko päällyste valotettiin pintana aallonpituudeltaan 365 nm olevalla säteilyllä, annoksen tason ollessa 100 mJ/cm^2 , käyttäen korkeapaineista elohopeahöyrylampua. Tämän jälkeen negatiivinen kuva kehitettiin 25°C :n lämpötilassa laittamalla kiekko yhdeksi minuutiksi 4/1-laimennettuun, natriumhydroksidiä sisältävään vesipohjaiseen kehittimeen Shipley Company Microposit 351 Developer, kiekkoa varovaisesti heiluttaen. Tämän jälkeen kehitetty negatiivinen kuva arvosteltiin SEM-kuvan avulla (kuva 3). Kuvan laatu kehitysajan funktiona määritettiin siten, että kehitetty, negatiivisen kuvan käsittävä kiekko laitettiin kehitinliuokseen 2 ylimääräiseksi minuutiksi. Kuvan laadun todettiin olevan jokseenkin muuttumaton pidennetystä kehitysajasta huolimatta.

Osa negatiivisen kuvan sisältämästä kiekosta kuumennettiin 300°C :n lämpötilaan 30 minuutiksi ja kuvan laadun pysyvyyttä tarkkailtiin. Lämpöstabiliin negatiivisen kuvan SEM 300°C :n lämpötilaan kuumentamisen jälkeen on esitetty kuvassa 4.

c) Valoherkän päällysteliuoksen lämpöstabiilisuus

Esimerkin 1(a) mukaisesti valmistettua valoherkkää päällysteliuosta laitettiin tiukasti suljettuun pulloon ja kuumennettiin 50°C:ssa 10 vuorokauden ajan. Päällysteliuoksen viskositeettia sekä tästä liuoksesta valmistettujen positiivisten ja negatiivisten kuvien laatua verrattiin esimerkeissä 1(a) ja 1(b) todettuun viskositeettiin ja kuvien laatuun. Tässä lämpöstabiilisuuskokeessa ei todettu juuri minkäänlaista kuvan laadun tai päällysteliuoksen viskositeetin muuttumista.

Substraatin pinnalle muodostettujen lämpöstabiilien positiivisten ja negatiivisten kuvien irtoavuus määritettiin siten, että kuvia sisältävä substraatti upotettiin noin minuutin ajaksi dimetyyli-formamidiin noin 150°C:n lämpötilassa. Kun substraatit poistettiin tästä liuoksesta, ei sen pinnalla todettu mikroskooppisesti minkäänlaista kuvaa.

Esimerkki 2: Tasottavan kerroksen kuvat

100,00 grammaan Shipley Company Microposit 1470-valosuojaa lisättiin 5,40 grammaa Cymel 303-aminoplastia. Paksuudeltaan noin 1,7 mikronin päällyste valmistettiin piioksidikiekon pinnalle esimerkin 1(a) menetelmän mukaisesti. Sen jälkeen, kun päällystettä oli kuivattu 30 minuuttia 90°C:ssa, päällyste valotettiin valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nanometriä, annostason ollessa 100 mJ/cm², sellaisen valonaamion läpi, jossa naamiossa oli 4 mikronin ura ja uravälejä. Sitten näitä kiekkoja kuumennettiin 100°C:n lämpötilassa 15 minuuttia, jäähdytettiin ympäristön lämpötilaan ja valotettiin pintana aallonpituudeltaan 365 nm olevalla valokemiallisella säteilyllä, annostason ollessa 100 mJ/cm². Negatiivinen kuva kehitettiin 90 minuutissa 25°C:n lämpötilassa, Shipley Company:n kehittämissä 351, laimennettuna 1 tilavuusosa Shipley 351:ta 3 tilavuusosaan ionitonta vettä.

Tämän jälkeen negatiivisen kuvan käsittävä kiekko päällystettiin uudestaan linkoamalla kuvan päälle 100,00 grammaa Shipley Company Microposit 1450J suojaa, joka sisälsi novolakkaa, ja johon oli lisätty 6,20 grammaa Cymel 303:ta. Uudestaan päällystetty kiek-

ko kuivattiin kuten ensimmäisen päällystykseen yhteydessä on esitetty, ja se valotettiin aallonpituudeltaan 365 nm olevalla valokemiallisella säteilyllä, säteilyannoksen tason ollessa 400 mJ/cm^2 siten, että valonaamio sijoitettiin alkuperäisen kuvan suhteen 90 asteen kulmaan. Sen jälkeen, kun uudestaan päällystettyä ja valotettua kalvoa oli kuumennettu 15 minuuttia 100°C :n lämpötilassa, kiekko jäähdytettiin 25°C :n lämpötilaan ja valotettiin koko pintana aallonpituudeltaan 365 nm olevalla valokemiallisella säteilyllä, säteilyannoksen tason ollessa 400 mJ/cm^2 . Tämän jälkeen valotettu kalvo kehitettiin 60 minuutissa siinä samassa kehittämissä, jota edellä käytettiin ensimmäisen kuvan valmistamiseen, mitä seurasi 30 sekunnin pituinen toinen kehitysvaihe Shipley-kehittämissä 351, jonka 1 tilavuusosa laimennettiin 2 tilavuusosalla ionitonta vettä.

Kuvan käsittävän, tasotetun kiekon SEM on esitetty kuvassa 5. Tässä kuvassa nähdään tarkoin erottunut, ristikkäiskuviainen, lämpöstabiili kuvarakenne hilamatriisilla, täsmällisesti muodostuen kohtisuorista urista ja uraväleistä. Kukin kohtisuorien urien pari määrittää sekä tarkan alueen kiekon pinnalla että tarkan tilavuuden, joka mitataan kertomalla kiekon pinnalla oleva ala pinnan yläpuolella olevan ensimmäisen kuvan korkeudella. Lisäksi ne pisteet, missä ylempi kuva leikkaa alemman kuvan, ovat yhdenmukaisia uran leveyden suhteen, ja ne ovat olennaisesti kohtisuoria alemman kuvan suhteen kaikissa pisteissä.

Näin ollen valosuojasta muodostuva toinen kerros muodostaa olennaisesti tasaisen, tasoittavan pinnan kuvan käsittävän kiekon päälle, johon kiekkoon voidaan tämän jälkeen muodostaa täsmällisiä kuvia ja kehittää yhtenäisten kuvien muodostamiseksi jo olemassa olevien kuvien päälle.

Esimerkki 3: Tasottavat kuvat

Piioksidiekko päällystettiin, siihen tehtiin kuvia ja se jatkokäsiteltiin esimerkin 2 mukaisesti, jolloin saatiin muodostettua 4 mikronin urista ja uraväleistä syntynyt negatiivinen kuva,

jonka korkeus ulottui 1,6 mikronia kiekon pinnan yläpuolelle. Toinen päällyste valmistettiin liuottamalla 40,00 grammaa kresoli-novolakka-hartsia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 8000, 60,00 grammaan laimentimena toimivaa Shipley Microposit-ohenninta, mitä seurasi 1-okso-2-diatsonaftaleeni-5-sulfonihappoesterin 13,33 gramman ja Cymel 303:n 8,00 gramman lisääminen. Tämän jälkeen tätä päällysteliuosta levitettiin kuvan käsittävän kiekon pinnalle ja päällystettä kuivattiin 30 minuuttia 90°C:n lämpötilassa kosketuskuivan kalvon muodostamiseksi, ja se valotettiin aallonpituudeltaan 365 nm olevalla säteilyllä, säteilyannoksen ollessa 600 mJ/cm², sellaisen valonaamion läpi, joka naamio oli asetettu uriensa ja uraväliensä suhteen kohtisuoraan alkuperäisiä kuvauria vastaan. Sen jälkeen, kun toista kuvapäällystettä oli kuumennettu 90°C:n lämpötilassa 30 minuuttia, toinen päällyste valotettiin valonaamion läpi aallonpituudeltaan samalla säteilyllä ja samalla säteilyannoksen tasolla, kuin mitä ensimmäisen kalvon valotuksessa käytettiin. Tämän jälkeen toinen kuva kehitettiin 90 minuuttia Shipley Microposit-kehittimessä 351, jonka 1 tilavuusosa laimennettiin 2 tilavuusosalla ionitonta vettä, mitä seurasi toinen 60 sekunnin mittainen kehitysvaihe samassa kehittimessä, laimennettuna 1 tilavuusosa 1 tilavuusosaan ionitonta vettä. Tasoitetun kuvan SEM on esitetty kuvassa 6. Toisen kohokuvan korkeus pinnan yläpuolella mitattiin ja sen todettiin olevan 7,3 mikronia.

Esimerkki 4: Polyglutarimidiä sisältävä valoherkkä seos

a) Polyglutarimidin valmistaminen

Polyglutarimidiä valmistettiin jatkuvatoimisella suulakepuristuslaitteella US-patenttijulkaisussa 4 246 374 esitetyn menetelmän mukaisesti. Suurimolekyyliainoista polymetyyli-metakrylaatti-homopolymeeriä johdettiin kahdesta päinvastaiseen suuntaan pyörivästä ruuvista muodostuvan suulakepuristimen syöttölinjaan nopeudella $1,36 \times 10^{-2}$ kg/s. Ammoniakkia johdettiin suulakepuristimen rumpuun nopeudella $5,13 \times 10^{-3}$ kg/s 9,65 MPa:n paineessa. Ammoniakki joutui polymetyyli-metakrylaatin kanssa kosketuksiin ja sekoittui siihen metakrylaatin liikkua eteenpäin reaktiovyöhykkeen läpi, suulakepuristimen nopeuden ollessa

225 kierrosta minuutissa. Rummun keskimääräinen lämpötila oli $293,3^{\circ}\text{C}$. Reagoimattomat reagenssit sekä reaktion haihtuvat tuotteet ja sivutuotteet poistettiin vakuumin avulla kaasunpoistoaukosta. Imidisoitunut polymeerituote poistui suulakepuristimesta sulassa muodossa suuttimen läpi vaahtoamatta ja olennaisesti puhtaana haihtuvista yhdisteistä. Polyglutarimidin keskimääräinen molekyylipaino oli 71 000 geelipermeaatio-kromatografisesti määritettynä, ja se sisälsi 58 mooliprosenttia sellaisia glutarimididiksiä, jotka olivat ammoniakkin johdannaisia (N-H) ja 42 mooliprosenttia sellaisia glutarimididiksiä, jotka olivat metyyliamiinin johdannaisia (N- CH_3). Tämän polyglutarimidin Vicat-lämpötilan mitattiin (ASTM DI 525-70) olevan 199°C , ja differentiaalisella skannaavalla kalorimetrillä mitatun lasittuneen tilan siirtymälämpötilan keskipiste oli arvojen 192°C ja 193°C välillä.

b) Päälystetty kiekko

Liuos valmistettiin liuottamalla 20,00 grammaa tätä polyglutarimidiä 80,00 grammaan dimetyyliformamidia (DMF), minkä jälkeen tähän lisättiin 4,00 grammaa Cymel 303-aminoplastia ja 5,00 grammaa valohapon tuottajana toimivaa diatsonaftokinonin sulfo-naattiesteriä, jonka jälkeen tätä seosta sekoitettiin huoneen lämpötilassa niin kauan, kunnes komponentit olivat täydellisesti liuenneet. Tämän jälkeen tämä liuos laimennettiin lisäämällä ylimääräiset 20,00 grammaa DMF:ia toivotunlaisen valoherkän päälysteseoksen muodostamiseksi. Tämä päälysteseos päälystettiin linkoamalla pohjustetun, piidioksidilla päälystetyn kiekon päälle nopeudella 3000 kierrosta minuutissa 60 sekunnin ajan, minkä jälkeen kalvoa kuivattiin 90°C :n lämpötilassa 30 minuuttia.

c) Kuvan muodostaminen

Tämän jälkeen valmistettiin sekä positiivinen että negatiivinen kuva esimerkkien 1(a) ja 1(b) toimenpiteitä noudattaen, vastaavasti. Molemmissa kuvajoukoissa nähtiin terävästi erottuneita 4 mikronin uria ja uravälejä, kuvan korkeuden ollessa noin 1,5 mikronia kiekon pinnasta lukien. Kuvan käsittäviä kiekkoja kuumennettiin 30 minuuttia 200°C :n lämpötilassa kuvan terävyyden tai laadun tästä merkittävästi kärsimättä (arvosana = 3).

Esimerkki 5: Lämpöstabiili kaksoiskuva

120 grammaan metyylietyyliketonia ja 50 grammaan metyyli-cello-solve-asettaattia liuotetun polymeerisen valohapon tuottajan (8,00 grammaa; diatsinaftokinonin esteri, US-patenttijulkaisun 4 308 368 esimerkin B mukainen valmiste) liuokseen lisättiin 16,00 grammaa pääasiallisesti m-kresolia sisältävää novolakka-hartsia ja 4,80 grammaa Cymel 303 aminoplastia. Tätä valoherkkää päällysteseosta päällystettiin linkoamalla pohjustetun piioksidisen kiekon päälle, ja sitä jatkokäsiteltiin esimerkissä 1 esitetyillä toimenpiteillä, jolloin saatiin laadullisesti hyviä positiivisia ja negatiivisia kuvia (arvosana = 3), jotka olivat lämpöstabiileja, kun niitä kuumennettiin 30 minuuttia 200°C:n lämpötilassa.

Esimerkki 6: Fenoplastia sisältävä valoherkkä päällysteseos

100,00 grammaan Shipley Company Microposit 1470-valosuojaa lisättiin sekoittaen 5,40 grammaa N(2-hydroksietyyli)oksatsolidiinia (jota ohessa merkitään lyhenteellä HEOX) huoneen lämpötilassa. HEOX:n valmistaminen on esitetty US-patenttijulkaisun 3 037 006 esimerkissä 1a. Tämän jälkeen piioksidiekot päällystettiin, valotettiin ja kehitettiin positiivisten ja negatiivisten kuvien muodostamiseksi esimerkin 1 toimenpiteiden mukaisesti. Kehitetyt kuvat olivat laadullisesti erinomaisia, ja ne arvosteltiin arvosanalla 5. Kuvan sisältävien kiekkojen kuumentaminen 300°C:ssa 30 minuutin ajan aiheutti molemmissa kuvajoukoissa kuvan pientä vääristymistä, kuumentamisen jälkeen kuvat arvioitiin hyväksyttäväksi ja niille annettiin arvosana 3.

Esimerkki 7: Fenoplastia sisältävä valoherkkä päällysteseos

100,00 grammaan Shipley Microposit 1470-valosuojaa lisättiin 5,40 grammaa oksatsolidinylietyyli-metakrylaattia (jota ohessa merkitään lyhenteellä OXEMA), ja joka on kuvattu US-patenttijulkaisun 3 037 066 esimerkissä 1(b). Seosta sekoitettiin niin kauan, kunnes homogeeninen liuos muodostui, ja piikiekot päällystettiin, niihin muodostettiin kuva ja ne kehitettiin esimerkin 1 toimenpiteiden mukaisesti. Kehittäminen tuotti korkealaatuisia, arvosanalla 4 arvioituja, positiivisia ja

negatiivisia kuvia. Kuvissa todettiin vääristymistä, kun niitä kuumennettiin 30 minuuttia 300°C :n lämpötilassa, jolloin ne olivat hyväksyttävyyden rajoilla ja saivat arvosanan 2.

Esimerkki 8: Useaa valohapon tuottajaa sisältävä valoherkkä päällysteseos

Esimerkki 1 toistettiin siten, että liuokseen lisättiin myös 0,81 grammaa sellaista sulfonihappesteriä, joka oli valmistettu 1-okso-2-diatsonaftaleeni-5-sulfonyylikloridista ja Abitolista, joka on abietiinihaposta, sen karboksyyli-ryhmä ja yksi kaksoissidoksista pelkistämällä valmistettu alifaattinen alkoholi. Sekä positiivinen että negatiivinen kuva valmistettiin esimerkin 1 toimenpiteiden mukaisesti. Kuvien laatu pysyi hyvänä (arvosana 2), kun niitä kuumennettiin 30 minuutin ajan 450°C :ssa.

Esimerkki 9: Kuvat eri substraattipinnoilla

Tässä esimerkissä noudatettiin esimerkin 1 mukaista menetelmää positiivisten ja negatiivisten kuvien muodostamiseksi, käyttäen sellaisia piikiekköjä, jotka oli pinnoitettu eri yhdisteillä: piioksidilla, piimetallilla, piinitridillä ja aluminoidulla piioksidilla. Kaikkia kuvia kuumennettiin 200°C :n lämpötilassa, ilmassa, 30 minuuttia. Kuumentamisen jälkeen kaikkien kuvan käsittävien substraattien lämpöstabiilisuus arvioitiin arvosanalla 5, ja kaikkien kuvien kiinnittyminen substraattiin ennen kuumentamista ja sen jälkeen oli erinomainen.

Esimerkit 10-77

Muita esimerkkejä tämän keksinnön mukaisista valoherkistä päällysteseoksista esimerkin 1 mukaisella menetelmällä valmistetuista positiivisista ja negatiivisista, lämpöstabiileista polymeerisistä kaksoiskuvista on esitetty taulukon muodossa Taulukossa 1. Näissä esimerkeissä havainnollistetaan sitä kuvan laatua, joka saadaan tulokseksi seosten koostumusta ja prosessimuuttujia vaihtelemalla.

Esimerkeissä 10-32 havainnollistetaan niitä positiivisia ja negatiivisia kuvia, jotka on muodostettu esimerkin 1(a) ja

1(b) mukaisilla toimenpiteillä valmistetusta valoherkästä päällysteseoksesta, käyttäen valohapon tuottajaliuoksena Shipley Microposit Photo Resist Sl470-valosuojaa, joka käsittää novolakka-naftokinoni-diatsidia, sekä aminoplastia Cymel 303 tai 307. Substraatille levittämisen jälkeen kaikkia päällysteitä kuivattiin esimerkin 1(a) mukaisesti 30 minuuttia 90°C:n lämpötilassa, ja ne valotettiin valonaamion läpi valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nm, säteilyannoksen tason ollessa esitetty taulukossa, ja niitä jatkokäsiteltiin esimerkin 1 toimenpiteiden mukaisesti, joita toimenpiteitä on muunnettu taulukossa esitetyllä tavalla, positiivisten ja negatiivisten kuvien muodostamiseksi.

Esimerkeissä 15 ja 16 esitetty erinomainen kuvien laatu saavutetaan käyttämällä kvartenäärisen ammoniumhydroksidin muodostamaa kehitintä, Shipley Microposit Developer 312, positiivisten ja negatiivisten kuvien valmistamiseen.

Esimerkeissä 33-36 käytettiin samaa valosuojaliuosta kuin esimerkeissä 9-31 yhdessä aminoplastin Cymel 370 kanssa. Nämä kalvot kuivattiin ja valotettiin esimerkeissä 10-32 esitetyllä tavalla, säteilyannoksen tasojen ollessa esitetty taulukossa 1. Esimerkki 32 kohdistuu tasottavaan kerrokseen, kuten aikaisemmin esimerkissä 2 on jo esitetty.

Esimerkeissä 37 ja 38 käytettiin samaa valosuojaliuosta kuin esimerkeissä 10-36, yhdessä bentsofuanamiini - Cl123 - aminoplastin kanssa. Nämäkin kalvot jatkokäsiteltiin esimerkin 1 ja esimerkkien 10-36 mukaisesti, jolloin kuitenkin näiden esimerkkien mukaisiin menetelmiin tehdyt muutokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkeissä 39 ja 40 käytettiin samaa valosuojaliuosta kuin esimerkeissä 10-38, yhdessä ureapohjaisen Beetle 60-aminoplastin kanssa. Kalvot jatkokäsiteltiin esimerkin 1 mukaisesti, jolloin kuitenkin tehdyt muunnokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkeissä 41-46 havainnollistetaan tämän keksinnön mukaisia valoherkkiä päällysteseoksia, jotka on valmistettu erilaisista, valohapon tuottajana toimivaa naftokinoni-diatsidia ja Cymel 303:ea sisältävistä novolakkasuojaliuoksista. Esimerkki 43 ja kuva 7 havainnollistavat korkealaatuista negatiivista kuvaa, jonka poikkileikkaus on alhaalta hieman pyöristynyt, eli profiililla on negatiivinen kulmakerroin, jolloin pintaan kiinnittävän kuvan leveys on pienempi kuin kuvan yläosan leveys. Tämän tyyppiset kuvat ovat erityisen käyttökelpoisia mikroelektronisia piirejä valmistettaessa metallin poistamistekniikkaa käyttäen. Kuvasta 8 nähdään, että tämä kuva on lämpöstabiili, kun sitä lämmitettiin 30 minuuttia 300°C:n lämpötilassa. Kuitenkin tulee huomata, että esimerkeissä 45 ja 46 valotukseen käytetyn valokemiallisen säteilyn aallonpituus oli 319 nm 365 nm sijasta.

Esimerkeissä 48-55 havainnollistetaan tämän keksinnön mukaista valoherkkää päällysteseosta, jossa käytetään polyvinyylifenoli-liuosta ja 25 painoprosenttia naftokinoni-diatsidin sulfonaattiesteristä muodostuvaa valohapon tuottajaa sekä Cymel 303 aminoplastia. Esimerkkien 52 ja 53 valoherkkä päällysteseos sisälsi myös 3 painoprosenttia Abitol-esteri-naftokinoni-diatsidin sulfonihappoa, kokonaiskiintoainepitoisuuteen perustuen. Kalvot kuivattiin kuten aikaisemmissakin esimerkeissä ja ne valotettiin valokemiallisella säteilyllä, jonka aallonpituus oli 365 nm.

Esimerkit 56-69 havainnollistavat sellaisia polyglutarimidi-aminoplasti- tai urea-pohjaisia hartseja (esimerkit 68 ja 69) sisältäviä valoherkkiä päällysteitä, joissa valohapon tuottajana käytetään naftokinoni-diatsidin sulfonaattiesteriä, kuten esimerkin 4 toimenpiteissä esitetään.

Esimerkit 70 ja 71 kohdistuvat Cymel 303-aminoplastia sisältäviin, novolakka-hartsista (MP 12 000) ja valohapon tuottajana toimivasta naftokinoni-diatsidin triesteristä (5 painoprosenttia, kokonaiskiintoainepitoisuuteen perustuen) muodostuviin liuoksiin. Nämäkin valoherkät päällysteet jatkokäsiteltiin esimerkin 1 mukaisesti, kuten taulukossa 1 esitetään.

Esimerkki 72 on novolakka-hartsia (MP 12 000), ja valohapon tuottajana toimivaa naftokinoni-diatsidin triesteriä (25 painoprosenttia, kokonaiskiintoainepitoisuuteen perustuen) sekä Cymel 303:ea sisältävä liuos, joka on liuotettu Shipley Microposit-laimentimeen, ja tämä liuos jatkokäsitellään esimerkin 1 mukaisesti käyttäen alumiinista substraattia.

Esimerkit 73-76 kohdistuvat novolakka-hartsia (MP 8000), valohapon tuottajana toimivia naftokinoni-diatsidin sulfonaattiestereitä (10 painoprosenttia, 10 painoprosenttia, 5 painoprosenttia ja 5 painoprosenttia, vastaavasti, perustuen kokonaiskiintoainepitoisuuteen), sekä Cymel 303:ea sisältäviin liuoksiin, jotka jatkokäsiteltiin esimerkin 1 mukaisesti.

Esimerkki 77 on vertailuna toimiva esimerkki, joka kohdistuu US-patenttijulkaisun 4 104 070 mukaisesti valmistettuun valoherkkään päällysteeseen, jossa käytetään Shipley Microposit 1350H-valosuojaliuosta (kresolinen novolakkaharts) sekä 1 painoprosenttia Monazoline-C:tä. Tässä esimerkissä saatiin korkealaatuinen negatiivinen kuva (arvosana 5), mutta tämä kuva levisi, kun sitä lämmitettiin tunnin ajan 125°C:n lämpötilassa, mikä osoitti selvästi sen, ettei tämä kuva ollut ristisitoutunut eikä lämpöstabiili.

Taulukko 1

Esim.	Hapolla kovettava		Paino- suhde	Kuva	Paksuus (mikronia)	Valotus (mJ/cm ²)
	hartsi	järjestelmä				
10	S1470 ^a	C303 ^b	4/1	Pos.	1	63
11	"	"	"	Neg.	"	63
12	"	"	"	Neg.	"	100
13	"	"	"	Pos.	1,75	63
14	"	"	"	Neg.	1,63	100
15	"	"	4/1	Pos.	1,5	63
16	"	"	"	Neg.	1,7	100
17	"	C370	"	Pos.	1	63
18	"	"	"	Neg.	1	100
19	"	C303	9/1	Pos.	1,6	63
20	"	"	"	Neg.	1,1	100
21	"	"	"	Pos.	1	63
22	"	"	"	Neg.	1	100
23	"	"	19/1	Pos.	1,5	63
24	"	"	"	Neg.	1,2	100
25	"	"	4/1	Neg.	1	100
26	"	"	"	Neg.	1	100
27	"	"	"	Neg.	6	400
28	"	"	"	Neg.	1,03	100
29	"	"	"	Neg.	1,03	200
30	"	"	"	Neg.	1,5	200
31	"	"	"	Neg.	1,5	200
32	"	"	"	Neg.	3 + 3	100
33	"	C370 ^c	9/1	Pos.	1,5	63
34	"	"	"	Neg.	1,5	100
35	"	"	19/1	Pos.	1,5	63
36	"	"	"	Neg.	1,5	100
37	"	C1123 ^d	4/1	Pos.	1,5	63
38	"	"	"	Neg.	1,5	100
39	"	B-60 ^e	4/1	Pos.	1,5	63
40	"	"	"	Neg.	1,5	100

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Hapolla kovettuva		Paino suhde	Kuva	Paksuus (mikronia)	Valotus (mJ/cm ²)
	hartsi	järjestelmä				
41	SI450J ^f	C303	4/1	Neg.		400
42	"	"	"	Pos.	4	500
43	"	"	"	Neg.	4	500
44	S2400 ^g	C303	4/1	Pos.	1	63
45	"	"	"	Neg.	1	100
46	S3000 ^h	C303	4/1	Pos.	1	200
47	"	"	"	Neg.	1	100
48	PVP	C303	4/1	Pos.	1,7	63
49	"	"	"	Neg.	1,4	100
50	"	"	"	Pos.		63
51	"	"	"	Neg.		100
52	"	"	"	Pos.		
53	"	"	"	Neg.		
54	"	"	"	Pos.	1,4	
55	"	"	"	Neg.	1,3	
56	PG ⁱ	C303	1/1	Pos.	1	63
57	"	"	"	Neg.		100
58	PG ^j	"	2/3	Pos.	2,7	100
59	"	"	"	Neg.	1,4	100
60	"	C370	4/1	Pos.	1,3	63
61	"	"	"	Neg.	1,1	100
62	"	"	2/3	Pos.	1,4	63
63	"	"	"	Neg.	1,6	100
64	PG ^k	C370	2/3	Pos.	1,3	63
65	"	"	"	Neg.	0,9	100
66	"	C303	2/3	Pos.	1,5	63
67	"	"	"	Neg.	0,9	100
68	"	B60	1/1	Pos.	1	63
69	"	"	"	Neg.	1	100
70	XPO103 ^l	C303	4/1	Pos.	1	100
71	"	"	"	Neg.	1	100
72	XP1119 ^m	"	4/1	Neg.	7,3	500

Taulukko 1 (jatkuu)

<u>Esim.</u>	Hapolla kovettava		<u>Paino suhde</u>	<u>Kuva</u>	<u>Paksuus (mikronia)</u>	<u>Valotus (mJ/cm²)</u>
	<u>hartsi</u>	<u>järjestelmä</u>				
73	XP1119 ^m	C303	4/1	Pos.	1	63
74	"	"	"	Neg.	1	100
75	"	"	"	Pos.	1	63
76	"	"	"	Neg.	1	100
77	SI350H ⁿ	Monazo- line ^o C		Neg.	1	100

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Positiivinen kehitys ^p		Aika sek.	Negatiivinen kuumentaminen		Negat. valotus pintana (mJ/cm ²)	Negatiivinen kehitys		
	Kehitin	Laimennos		°C	tuntia		Keh.	Laim.	Sek.
10				--	--	---	--	--	--
11	--	--	--						
12	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1 3/1	60 30
13	S351	3/1 2/1	60 90	--	--	---	--	--	--
14	--	--	--	90	0,5	100	S351	3/1 2/1	60 30
15	S312	1,5/1	35	--	--	---	--	--	--
16	--	--	--	90	0,5	100	S312	1,75/1	60
17	S351	3/1	90	--	--	---	--	--	--
18	--	--	--	90	0,5	100	S351	4/1 3/1	60 60
19	S351	3/1	45	--	--	---	--	--	--
20	--	--	--	90	0,5	100	S351	4/1	45
21	S351	4/1 3/1	60 15	--	--	---	--	--	--
22	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1	60
23				--	--	---	--	--	--
24	--	--	--	100	0,5	100	S351	5/1	60
25	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1 3/1	60 15
26	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1 3/1	60 15
27	--	--	--	90	0,5	400	S351	3/1 2/1	60 60
28	--	--	--	90	0,5	100	S351	4/1 3/1	120 15
29	--	--	--	90	0,25	200	S351	4/1	45
30	--	--	--	90	0,5	200	S351	4/1 3/1	60 30
31	--	--	--	90	0,5	200	S351	4/1	0
32	--	--	--	90	0,5	100	S351	4/1	90
33	S351	3/1	40	--	--	---	--	--	--

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Positiivinen kehitys ^p		Aika sek.	Negatiivinen kuumentaminen		Negat. valotus pintana (mJ/cm ²)	Negatiivinen kehitys		
	Kehitin	Laimennos		°C	tuntia		Keh.	Laim.	Sek.
34	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1	60
								3/1	15
35	S351	4/1	55	--	--	---	--	--	--
36	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1	30
37	S351	1/1	90	--	--	---	--	--	--
38	--	--	--	100	0,25	100	S351	2/1	75
39	S351	4/1	40	--	--	---	--	--	--
40	--	--	--	100	0,25	100	S351	5/1	45
41	--	--	--	90	0,5	400	S351	3/1	90
42	S351	2/1	60	--	--	---	--	--	--
43	--	--	--	100	0,25	500			
44	S351	1/1	120	--	--	---	--	--	--
45	--	--	--	90	0,5	100	S351	1/1	45
46	S351	1/1	150	--	--	---	--	--	--
47	--	--	--	90	0,5	100	S351	1/1	60
48	S351	11/1	60	--	--	---	--	--	--
49	--	--	--	90	0,5	100	S351	10/1	30
50	--	--	--	--	--	---	--	--	--
51	--	--	--	90	0,5	100			
52				--	--	---	--	--	--
53	--	--	--	90	0,5	100			
54	S312	6/1	35	--	--	---	--	--	--
55	--	--	--	90	0,5	100	S312	5/1	25
56	S351	3/1	60	--	--	---	--	--	--
57	--	--	--	100	0,25	100	S351	4/1	60
58	S351	12/1	135	--	--	---	--	--	--
59	--	--	--	100	0,5	100	S351	12/1	60
								10/1	180
60	S351	8/1	65	--	--	---	--	--	--
61	--	--	--	100	0,25	100	S351	9/1	60
62	S351	7/1	150	--	--	---	--	--	--
63	--	--	--	100	0,25	100	S351	7/1	120
								4/1	60
64	S351	11/1	120	--	--	---	--	--	--
		9/1	35						

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Positiivinen kehitys ^p		Aika sek.	Negatiivinen kuumentaminen		Negat. valotus pintana (mJ/cm ²)	Negatiivinen kehitys		
	Kehitin	Laimennos		°C	tuntia		Keh.	Laim.	Sek.
65	--	--	--	100	0,5	100	S351	9/1 7/1	60 60
66	S351	13/1	60	--	--	---	--	--	--
67	--	--	--	100	0,25	100	S351	9/1	60
68	S351	10/1	50	--	--	---	--	--	--
69	--	--	--	100	0,25	100	S351	15/1	30
70	S351	2,5/1	65	--	--	---	--	--	--
71	--	--	--	100	0,25	100	S351	2,5/1	95
72	--	--	--	100	0,25	500	S351	3/1 2/1 1/1	60 60 90
73	S351	3/1	120	--	--	---	--	--	--
74	--	--	--	90	0,5	100	S351	3/1 2,75/1	60 120
75	--	--	--	--	--	---	--	--	--
76	--	--	--	100	0,25	100	S351	2,75/1	240
77	--	--	--	105	0,17	100	S351	1/1	60

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Kovettaminen kuumentamalla		Lämmönsieto- koe		Kuvan laatu ennen/ jälkeen	Substraatti	Naamion urat ja uravälit, (mikronia)
	°C	tuntia	°C	tuntia			
10			300	0,25	4/3	SiO ₂	4 x 4
11	100	0,5	300	0,25	5/5	"	"
12	125	1,0	400	0,25	4/3	"	"
13	100	0,5	300	0,25	5/4		
14	125	1,0	300	0,25	4/3		
15	100	0,5	300	0,25	5/4	SiO ₂	4 x 4
16	125	1,0	300	0,25	5/4	"	"
17	100	0,5	400	0,25	5/5	SiO ₂	4 x 4
18	125	1,0	400	0,25	4/4	"	"
19	100	0,5	300	0,25	4/3	"	"
20	125	1,0	300	0,25	4/3	"	"
21	100	0,5	200	0,5	5/4	"	"
22	125	1,0	200	0,5	5/4	"	"
23	100	0,5	300	0,25	5/3	"	"
24	125	1,0	300	0,25	3/2	"	"
25	--	--	--	--	5/-	Si ₃ N ₄	"
26	--	--	--	--	5/-	Al	"
27	--	--	--	--	5/-	Al	"
28	--	--	--	--	5/-	SiO ₂	"
29	--	--	--	--	4/-	"	1 x 1
30	--	--	--	--	2/-	"	0,7 x 0,7
31	--	--	--	--	5/-	"	1,5 x 1,5
32	125	1,0	--	--	5	"	
33	100	0,5	300	0,5	4/3	"	4 x 4
34	125	1,0	300	0,5	4/3	"	4 x 4
35	100	0,5	200	0,5	4/2	"	4 x 4
36	125	1,0	200	0,5	4/3	"	4 x 4
37	100	0,5	340	0,25	4/3	"	"
38	125	1,0	340	0,25	3/3	"	"
39	100	0,5	200	0,5	4/3	"	"
40	125	1,0	200	0,5	5/2	"	"
41	--	--	--	--	5/-	SiO ₂	1,5 x 1,5
42	100	0,5	300	0,25	3/3	"	4 x 4

Taulukko 1 (jatkuu)

Esim.	Kovettaminen kuumentamalla		Lämmönsieto- koe		Kuvan laatu ennen/ jälkeen	Substraatti	Naamion urat ja uravälit, (mikronia)
	°C	tuntia	°C	tuntia			
43	125	1,0	300	0,25	5/4	SiO ₂	4 x 4
44	100	0,5	300	0,5	4/2	"	"
45	125	1,0	300	0,5	4/2	"	"
46	100	0,5	300	0,5	4/4	"	"
47	125	1,0	300	0,5	4/3	"	"
48	100	0,5	450	0,25	3/3	"	"
			500	0,25	3/2		
49	125	1,0			5/-	"	"
50	100	0,5	400	0,25	-	"	"
51	125	1,0	400	0,25	-	"	"
52	100	0,5	400	0,25	-	"	"
53	125	1,0			-	"	"
54	--	--			-	"	"
55	--	--			5	"	"
56	100	0,5	300	0,33	3/1	"	"
57	125	1,0	300	0,33	2/1	"	"
58	100	0,5	300	0,25	3/1	"	"
59	125	1,0	300	0,25	3/1	"	"
60	100	0,5	300	0,25	2/2	"	"
61	125	1,0	300	0,25	2/1	"	"
62	100	0,5	300	0,25	1/1	"	"
63	125	1,0	300	0,25	2/2	"	"
64	100	0,5	300	0,25	3/2	"	"
65	125	1,0	300	0,25	3/1	"	"
66	100	0,5	300	0,25	5/2	"	"
67	125	1,0					
68	100	0,5	200	0,5	3/2		
69	125	1,0	200	0,5	3/3	"	"
70	100	0,5	--	--	2/-	"	"
71	125	1,0			3/-		
72	--	--	--	--	5/-	Al	"
73	100	0,5	300	0,25	3/3	SiO ₂	4 x 4
74	125	1,0	300	0,25	3/3	"	"
75	100	0,5	300	0,25	2/2	"	"
76	125	1,0	300	0,25	2/2	"	"
77	--	--	125	1,0	5/0	"	"

Huomautuksia:

- a - S1470 Shipley Microposit Photoresist 1470
- b - C-303 Cymel 303 Am. Cyanamid Co., metyloitu melamiiniformaldehydiharts
- c - C-370 Cymel 370 Am. Cyanamid Co., metyloitu melamiiniformaldehydiharts
- d - C-1123 Cymel 1123 Am. Cyanamid Co., metyloitu bentsoguanamiiniformaldehydi
- e - B60 Beetle 60 Am. Cyanamid Co., metyloitu urea-formaldehydiharts
- f - S1450J Shipley Microposit Photoresist 1450J
- g - S-2400 Shipley Microposit Photoresist 2400
- h - S-3000 Shipley Microposit Photoresist 3000
- i - PG 1 (US 4 308 368) 72 000 MW 48% NCH₃; 52% NH
- j - PG 2 "POG-318" 100 000 MW 100% NH
- k - PG 3 12 000 MW 100% NH
- l - XPO103 Shipley Novolak Resin 12000 MW
- m - XP1119 Shipley Novolak Resin 8000 MW
- n - S-1350H Shipley Microposit Photoresist 1350H
- o - Monazoline C 1-alkyyli-2-hydroksietyyli-imidatsoliini
- p - kaikki positiiviset valotukset pintana: annoksena 1 J/cm²

Käsitteet "Monazoline", "Bisphenol", "Cymel", "Beetle", "Proposal", "Cellosolve", "Kodak", "Waycoat", "Microposit" ja "Abitol" ovat tavaramerkkejä

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lämpöstabiiilin, positiivisen tai negatiivisen kuvan muodostamiseksi substraatin pinnalle, tunnettu siitä, että tämä menetelmä käsittää:

(a) valoherkän päällysteseoksen valmistamisen, joka seos sisältää hapolla kovettuvana hartsijärjestelmänä aminomuovi-hartsia ja reaktiivista, vetyä sisältävää yhdistettä, tai fenoplastista hartsia ja latentisti formaldehydiä tuottavaa yhdistettä, sekä valohapon tuottajana naftokinonidiatsidi-sulfonihapon esterinä tai siitä saatua polymeeriä, liuotettuna sopivaan liuottimeen;

(b) tämän päällysteseoksen levittämisen substraatin pinnalle;

(c) päällystetyn substraattipinnan kuivaamisen kosketuskuivan valoherkän kalvon muodostamiseksi tälle substraattipinnalle;

(d) happaman, kehittymättömän kuvan aikaansaamisen tälle kalvolle siten, että tämä kalvo valotetaan valokemiallisella säteilyllä;

(e) ja joko

(i) negatiivisen kuvan muodostamisen substraatin pinnalle siten, että kalvolla oleva hapan kehittymätön kuva kuumennetaan 70-120°C:n lämpötilaan, kalvo valotetaan uudestaan valokemiallisella säteilyllä ja uudestaan valotettu kalvo kehitetään vesipohjaisella kehittäimellä; tai

(ii) positiivisen kuvan muodostamisen substraatin pinnalle siten, että kalvolla oleva hapan kehittymätön kuva poistetaan vesipohjaisella liuoksella, jättäen loput kalvosta substraatin pinnalle, loput kalvosta valotetaan uudestaan valokemiallisella säteilyllä toisen happaman kehittymättömän kuvan muodostamiseksi tähän jäljelle jääneeseen kalvoon, ja tämä toinen hapan kehittymätön kuva tällä jäljelle jääneellä kalvolla kuumennetaan 70-120°C:n lämpötilaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että aminomuovihartsia käsittää yhtä tai useampaa melamiini-, bentsoguanamiini- ja ureahartsia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktiivinen vetyä sisältävä yhdiste käsittää alkaliliukoisen hartsin, tämän alkaliliukoisen hartsin ollessa yhtä tai useampaa seuraavista: fenolinen novolakka, kresolinen novolakka, polyglutarimidi, polyvinyy-lifenoli, ja (met)akryylihapon ja styreenin välinen kopoly-meeri, joka on muodostettu vähintään 15 painoprosentista (met)akryylihappoa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hapolla kovettava hartsijärjestelmä käsittää novolakkahartsin ja latentisti formaldehydiä tuottavan yhdisteen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että latentisti formaldehydiä tuottava yhdiste käsittää 2-hydroksietyylioksatsolidiin ja/tai oksatsolidinyyli-etyyli-metakrylaatin.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valoherkkä päällysteseos käsittää 3-50 paino-osaa mainittua aminomuovihartsia, 90-40 paino-osaa mainittua reaktiivista, vetyä sisältävää yhdistettä ja 2-30 paino-osaa mainittua valohapon tuottajaa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu hapolla kovettava hartsijärjestelmä käsittää fenoplastista hartsia sekä formaldehydiä tuottavan yhdisteen, ja että mainittua fenoplastista hartsia on läsnä valoherkässä päällysteseoksessa 50-95 paino-osaa, mainittua formaldehydiä tuottavaa yhdistettä on läsnä 40-3 paino-osaa ja mainittua valohapon tuottajaa on läsnä 2-30 paino-osaa.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valoherkkä päällysteseos käsittää 20-30 painoprosenttia mainittua valohapon tuottajaa sekä 80-75 painoprosenttia mainittua hapolla kovettuvaa hartsi-

järjestelmää, laskettuna mainitun seoksen kokonaiskiinto-
ainepitoisuudesta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että päällysteseos on sopivaan liuottimeen liuotettua fotoresistina toimivaa novolakkahartsia ja valohapon tuot-
tajana toimivaa naftokinoni-diatsidia ja että tähän seokseen
sisältyy 5-50 paino-osaa hapolla kovettuvaa aminomuovia
tai formaldehydiä tuottavaa yhdistettä, näiden paino-osien
perustuessa novolakkahartsin 100 paino-osaan.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä,
tunnettu siitä, että muodostettavan kuvan terävyys on noin
0,7 mikrometriä.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-10 mukainen menetelmä
lämpöstabiilin, positiivisen tai negatiivisen kerroskuvan
muodostamiseksi substraatin pinnalle, **tunnettu** siitä, että
substraatin pinnalle muodostetaan positiivinen tai negatii-
vinen kuva ja että menettelyä toistetaan mainitulla pin-
nalla kerrostuneen kuvan aikaansaamiseksi.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en värmestabil, positiv
eller negativ bild på ytan av ett substrat, **kännetecknat**
av att förfarandet innefattar:

(a) framställning av en ljuskänslig beläggningssammansättning,
vilken sammansättning innehåller ett aminoplastharts och en
reaktiv vätehaltig förening eller ett fenoplastharts och
en latent formaldehyd genererande förening som syrahärdande
hartssystem, och naftokinondiazidsulfonsyraester eller en
därur härledd polymer som fotosyragenerator, lösta i ett
lämpligt lösningsmedel;

(b) beläggning av en substratyta med beläggningssammansät-
tningen;

(c) torkning av den belagda substratytan för bildande av en
beröringstorr ljuskänslig film på substratytan;

(d) åstadkommande av en sur latent bild i filmen genom att exponera filmen för ljuskemisk bestrålning; och

(e) antingen

(i) bildande av ett bildnegativ på substratytan genom upphettning av filmens sura latent bild till mellan 70-120°C, återexponering filmen för ljuskemisk bestrålning och framkallning av filmen med en vattenbaserad lösning; eller

(ii) bildande av en positiv bild på substratytan genom avlägsning av den sura latent bilden i filmen medelst en vattenhaltig lösning och återlämnande av den resterande filmen på substratytan, återexponering av den resterande filmen för ljuskemisk bestrålning för bildning av en andra sur latent bild i en återstående filmen, och upphettning av den andra sura latent bilden i den återstående filmen till mellan 70-120°C.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att aminoplasthartset innefattar ett eller flera av melamin-, bensoguanamin- och ureahartser.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, kännetecknat av att den reaktiva vätehaltiga föreningen innefattar ett alkalilösligt harts, vari detta alkalilösliga harts är ett eller flera av följande: fenolnovolak, kresolnovolak, polyglutarimid, polyvinylfenol och en kopolymer av (met)akrylsyra och styren bildad ur åtminstone 15 vikt-% (met)akrylsyra.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att det syrahärdande hartssystemet innefattar novolakharts och en förening, som latent genererar formaldehyd.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, kännetecknat av att den latent formaldehyd genererande föreningen innefattar 2-hydroxietyloxazolidin och/eller oxazolidinyletylmetakrylat.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att den ljuskänsliga beläggningssammansättningen innefattar 3-50 viktdelar av nämnda aminoplastharts, 90-40 viktdelar av nämnda reaktiva vätehaltiga förening och 2-30 viktdelar av nämnda fotosyragenerator.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att nämnda syrahärdande hartssystem innefattar fenoplastharts samt en formaldehyd genererande förening och att nämnda fenoplastharts är närvarande i den ljuskänsliga beläggningssammansättningen i en mängd av 50-95 viktdelar, nämnda formaldehyd genererande förening är närvarande i en mängd av 40-3 viktdelar och nämnda fotosyragenerator är närvarande i en mängd av 2-30 viktdelar.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att den ljuskänsliga beläggningssammansättningen innefattar 20-30 vikt-% av nämnda fotosyragenerator och 80-75 vikt-% av nämnda syrahärdande hartssystem, räknat på sammansättningens totalhalt av fastämnen.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att beläggningssammansättningen är ett i lämpligt lösningsmedel löst novolakharts som fotoresist och en naftokinondiazid såsom ljussyragenerator och att denna sammansättning innehåller 5-50 viktdelar syrahärdande aminoplast och formaldehyd genererande förening, varvid dessa viktdelar är baserade på 100 delar novolakharts.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** av att skärpan av den formade bilden är cirka 0,7 mikrometer.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, för bildande av en värmestabil, positiv eller negativ skiktbild på substratytan, **kännetecknat** av att en positiv eller negativ bild åstadkommes på ytan av ett substrat och att förfarandet upprepas för åstadkommande av en skiktbild.

FIG. 1



84942

84942

FIG.2



84942

FIG.3



84942

FIG. 4



FIG. 5



84942

FIG. 6



84942

FIG. 7



84942

FIG. 8

