



(10) **DE 10 2013 003 329 A1** 2014.08.28

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 003 329.2**  
(22) Anmeldetag: **25.02.2013**  
(43) Offenlegungstag: **28.08.2014**

(51) Int Cl.: **C07F 7/18 (2006.01)**  
**C08G 77/04 (2006.01)**  
**C08G 77/06 (2006.01)**  
**G03F 7/075 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686, München,  
DE**

(72) Erfinder:  
**Trötschel, Daniela, 97440, Werneck, DE; Domann,  
Gerhard, 97204, Höchberg, DE**

(74) Vertreter:  
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339,  
München, DE**

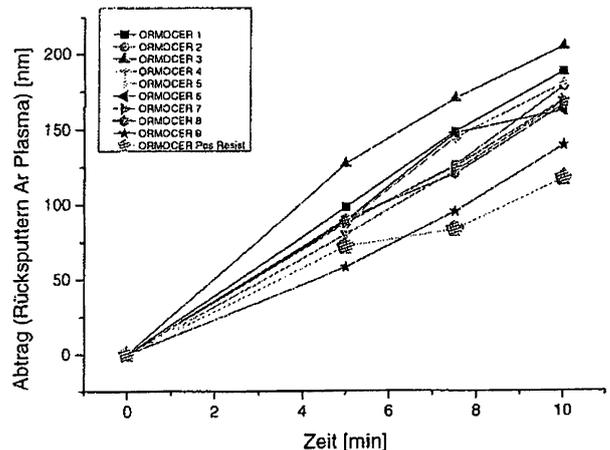
(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**DE 198 22 721 A1**  
**WO 2012/ 129 380 A2**  
**JP 2012- 180 324 A**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Silane, Hybridpolymere und Photolack mit Positiv-Resist Verhalten sowie Verfahren zur Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Heteropolymer, nämlich eine Kieselsäure (hetero)poly(co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten, das sich durch Polykondensation bzw. Copolykondensation speziell modifizierter Silane auszeichnet. Die Erfindung betrifft ebenso monomere Silane, aus denen sich die entsprechenden Heteropolymere, sprich die Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate herstellen lassen. Die erfindungsgemäße Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate sind für einen Photolack einsetzbar, der ein Positiv-Resist-Verhalten aufweist. Zudem betrifft die Erfindung entsprechende Verfahren sowohl zur Herstellung der Silane, der Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate bzw. ein Verfahren zur photochemischen Strukturierung des erfindungsgemäßen Photolacks, der auf den Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensaten basiert.



### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Heteropolymer, nämlich eine Kieselsäure(hetero)poly (co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten, das sich durch Polykondensation bzw. Copolykondensation speziell modifizierter Silane auszeichnet. Die Erfindung betrifft ebenso monomere Silane, aus denen sich die entsprechenden Heteropolymere, sprich die Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate herstellen lassen. Die erfindungsgemäße Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate sind für einen Photolack einsetzbar, der ein Positiv-Resist-Verhalten aufweist. Zudem betrifft die Erfindung entsprechende Verfahren sowohl zur Herstellung der Silane, der Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate bzw. ein Verfahren zur photochemischen Strukturierung des erfindungsgemäßen Photolacks, der auf den Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensaten basiert.

**[0002]** Photoresiste oder auch Photolacke finden heutzutage häufig Anwendung in der UV-lithographischen Herstellung integrierter Schaltkreise. Dabei wird zwischen positiv-tone Resisten, bei denen die Löslichkeit durch die Wechselwirkung mit Licht gesteigert wird und negativ-tone Resisten, bei denen die Löslichkeit verringert wird, unterschieden. Die Steigerung der Löslichkeit wird häufig durch die Erzeugung von funktionellen Gruppen oder durch Bindungsbrüche und somit der Reduzierung des Molekulargewichts erreicht. Bei der Verringerung der Löslichkeit dagegen werden durch Polymerisationsreaktionen Produkte mit einem größeren Molekulargewicht als das Ausgangsmaterial generiert, die im Lösungsmittel dann nicht mehr gelöst werden können. Photolacke mit positiv-tone Verhalten weisen meist eine bessere Auflösung auf als negativ-tone Resiste, weil bei letzteren der Vernetzungsreaktion häufig Kettenreaktionen zugrunde liegen, die – im Vergleich zu den einzeln induzierten Bindungsbrüchen der positive-tone Resiste – ein größeres Reaktionsvolumen besitzen. Um ein Positiv-Verhalten zu ermöglichen, muss eine erhöhte Löslichkeit generiert werden. Dies kann zum einen durch Bindungsbrüche in der Polymerkette, d. h. der Verringerung der molekularen Masse erfolgen oder aber durch chemische Reaktionen, die in der Erzeugung anderer funktioneller Gruppen resultieren und somit zu einer veränderten Polarität führen. Für die Löslichkeit in wässrigen, Lösungsmitteln sind polare Gruppen, wie zum Beispiel Alkohol- oder Carbonsäuregruppen, aber grundsätzlich auch Aminofunktionen geeignet. Die Reaktion zu diesen funktionellen Gruppen kann intrinsisch oder aber durch zusätzliche Additive bzw. Initiatoren erfolgen.

**[0003]** Photolacke werden häufig entweder als sogenannte Opferlacke oder aber als strukturierbare funktionale Schichten eingesetzt. Bei der Verwendung als Opferlacke wird die strukturierte Photolack-Schicht seinerseits als Maske für die Abscheidung anorganischer Schichten oder für das Ätzen der zwischen den Strukturen freigelegten Materialien verwendet. Am häufigsten verbreitet ist dabei die Ätzstrukturierung. Dadurch ergibt sich eine zweite Anforderung an den Photolack. Dieser muss unter den Ätzbedingungen, wie z. B. O<sub>2</sub>-Plasma, stabil bleiben und darf nicht ebenfalls abgetragen werden.

**[0004]** Die Ätzstabilität rein organischer Photolacke kann durch die Verwendung anorganische Komponente verbessert werden, z. T. weil sich, im Falle der Verwendung Silicium-organischer Komponenten, durch die Wechselwirkung des Plasmas mit den Silicium-organischen Filmen unter SiO<sub>2</sub>-Bildung, ein für die Ätzbedingungen stabiler Oberflächenfilm bildet. Darauf basierend berichten bereits einige Veröffentlichungen die Einarbeitung von Silicium-haltigen Verbindungen in Positiv-Photolacke. Die daraus resultierenden Silicium-haltigen Positiv-Photolacke basieren z. T. auf Zweikomponenten-Systemen: Die eine Komponente besteht aus einem im wässrigen Entwickler löslichen siliciumhaltigen Polymer die andere Komponente aus einem in wässrigen Lösungsmitteln unlöslichen Polymer wie zum Beispiel DNQ, welches unter Wechselwirkung mit aktinischer Strahlung reagiert und polare Gruppen bildet, wodurch auch die zweite Komponente nach der Belichtung und somit der gesamte Photolack im wässrigen Entwickler löslich wird [Y. Kimura, T. Etou, M. Kondo, US 20110008589 A1; T. Aoai, K. Mizutani, EP 410606 A2, 30.01.1991. [3] A. Tanaka, Radiat. Curin Polym. Sci. Technol. 19934381–386; D. S. Uh, C. I. Oh, D. H. Kim, H. C Yun, J. K. Lee, I. Nam, J. S. Kim, US 20070148586 A; K. Mizutani, H. Kanda, H. Inabe, US 20070065753 A1] In weiteren Arbeiten werden diese beiden Komponenten, d. h. siliciumhaltige Monomere sowie rein organische Monomere, welche die photolabilen Gruppen besitzen, durch kovalente Bindungen verknüpft und bilden (Block)Copolymere [A. H. Gabor, R. D. Allen, P. Gallagher-Wetmore, C. K. Ober, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 1996, 2724, 410–417; E. W. Van der Drift, J. C. Van de Grampel, R. Puyenbroek, B. Rousseeuw, WO 9411788 A1; K. G. Sachdeo, R. W. Kwong, M. M. Khojasteh, H. S. Sachdeo, US 4665006 A; P. Foster, G. Spaziano, B. B. De, US 20050042542 A1]. Zudem können die siliciumhaltigen Bestandteile auch nach Ausbildung des Netzwerks der photolabilen Komponente als sogenannte Macromere, durch Substitution in den Seitenketten des Netzwerks implementiert werden. Alle diese Methoden besitzen den grundsätzlichen Nachteil, dass durch die siliciumfreien Bestandteile die positiven Ätzeigenschaften des Siliciums verdünnt werden.

**[0005]** Andere Arbeiten berichten von der Einführung der photolabilen Gruppe, z. B. als Ester, in die Seitenketten des rein aus den siliciumhaltigen Monomeren aufgebauten Netzwerks. Beispiele sind hierfür leiterförmige Netzwerke, sog. Polysilsesquioxane, die in Cyclohexylseitenketten photolabile Gruppen besitzen [J. Hatakeyama, M. Nakashima, I. Kaneko, S. Nagura, T. Ishihara, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 1998333362–72.].

**[0006]** Die Einführung dieser Schutzgruppen erfolgt häufig durch die Reaktion von Hydroxylgruppen der Silsesquioxanseitenketten mit  $\alpha$ -Halogen-carbonsäureestern [T. Nakamuura, K. Tamura, T. Yamada, T. Hirayama, D. Kawana, T. Hosono, US 20090068586 A1]. Zudem können Substituenten mit photolabilen Gruppen durch Hydrosilylierungsreaktionen, d. h. der katalysierten Reaktion einer C=C-Bindung des zukünftigen Substituenten mit Si-H-Gruppen des Silans, erfolgen oder durch Substitution von Hydroxylgruppen polycyclischer Seitenketten (z. B. Norbornene) [K. Noda, K. Takemura, Y. Hamada, M. Nakashima, US 20050079443 A1]. Neben Estergruppen können auch Substituenten an das Alkoxysilan gebunden werden, die die oben bereits genannte Gruppe DNQ besitzen und daher intrinsisch photolabil sind [T. Noguchi, K. Nito, H. Tomita, J. Seto, Polym. Microelectron. Proc. Int. Symp. 1990305–316.].

**[0007]** In weiteren Arbeiten wird die lichtinduzierte Reaktion von Polysilanen zu Polysiloxanen zur Strukturierung mit Positiv-Verhalten genutzt, da das Reaktionsprodukt in wässrigen Lösungsmitteln löslich ist [P. Gallagher-Wetmore, G. M. Wallraff, R. D. Allen, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 19952438694–708.]. Stark hydrolyseempfindliche Photolacke, wie z. B. Silazane, können unter Lichteinwirkung mit dem durch den Katalysator gebildeten Protonen sowie der Feuchtigkeit aus der Umgebung hydrolysiert und zersetzt werden. [W. Li, G. S. sandu, US 20110065050 A1]. Die resultierende, keramik-ähnliche Schicht ist in wässrigen Lösungsmitteln löslich und kann entfernt werden. Da diese Schicht jedoch ebenfalls isolierend und stabil gegenüber dem im Ätzschrift eingesetzten Plasma sein kann, schließt sich bei dieser Strukturierungsmethode nach der Entwicklung ein erneuter Belichtungsschritt zur Bildung einer strukturierten keramikähnlichen SiO<sub>2</sub>-Schicht an. Eine weitere Möglichkeit zur Einführung photolabiler Gruppen bieten Sulfonamide [S. Kanagasabapathy, G. G. Barclay, US 20040161698 A1].

**[0008]** Die Wasserlöslichkeit des Photolackes kann durch weitere Substituenten, wie z. B. Fluoride, weiter gesteigert werden [K. Noda, K. Takemura, Y. Hamada, M. Nakashima, US 20050079443 A1]. Allerdings ist der Einbau dieser Substituenten nicht in einem unendlich hohen Anteil möglich, da dadurch die Ätzeigenschaften verringert werden. Die Einführung dieser Substituenten ist ebenfalls grundsätzlich für die vorliegende Erfindung möglich, z. B. durch die kombinierte Hydrolyse und Kondensation des Alkoxysilans, welches die photolabile Gruppe trägt, und eines fluorierten Alkoxysilans.

**[0009]** Des Weiteren ist es möglich, die Auflösung der hier vorgestellten ORMOCER®-haltigen Photolacks mit positive-tone Verhalten dadurch zu steigern, dass ein zusätzliches Additiv zugegeben wird, welches die reaktiven Spezies, die zur lichtinduzierten Reaktion führen, abfängt und dadurch verhindert, dass die reaktiven Spezies in großer Zahl in die unbelichteten Bereiche diffundieren und dort ebenfalls die Bildung löslicher Komponenten induzieren können. Hierzu geeignet sind zum Beispiel Amine wie sie auch in zahlreichen anderen Arbeiten zu Photolacken mit positive-tone Verhalten berichtet wurden.

**[0010]** ORMOCER®e basieren auf hydrolysierten und kondensierten Alkoxysilanen bzw. Alkoxyelementverbindungen, wie z. B. Ti, Zr. Bei Systemen aus reinen Alkoxysilanen können durch die stabile Si-C Bindung funktionelle Gruppen in das Material integriert werden, die auch nach der Hydrolyse und Kondensation des Silans (Mono-, Di- oder Trialkoxysilan) noch im resultierenden Material enthalten sind. Die Übergangsmetalle, wie z. B. Zr oder Ti bilden dagegen hydrolyseempfindliche Bindungen zu Kohlenstoffsubstituenten aus. Die Integration funktioneller Gruppen muss hierbei deshalb über stabile Chelatkomplexe erfolgen, da nur die dabei gebildeten Metall-ligand-Bindungen hydrolysestabil sind.

**[0011]** Die ORMOCER®e bilden eine Materialklasse, welche aufgrund der Vielseitigkeit der in den Alkoxysilane integrierbaren funktionellen Gruppen, Eigenschaften von keramischen Werkstoffen, Siliconen, organischen Polymeren oder auch Gläsern besitzen können [K.-H. Haas, Adv. Engin. Mater. 20002(9), 571–582.]. Durch die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten können die mechanischen, elektrischen, thermischen und optischen Eigenschaften dünner ORMOCER®-Schichten in einem weiten Bereich variiert werden. Beispiele für funktionelle ORMOCER®-Schichten sind Wellenleiter-Materialien [N. Kondo, T. Hayashi, M. Popall, L. Fröhlich, R. Houbertz, S. Cochet, US 20090252471 A1], kratzfeste Beschichtungen [K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Thin Solid Films, 1999351, 198–203.], Passivierungsschichten für optische und elektronische Bauteile [M. Popall, J. Kappel, M. Pilz, J. Schulz, J. Sol-Gel Sci. Technol. 19942, 157–160.], Oberflächenbeschichtung von weichen, flexiblen Polymersubstraten und Folien [C. Sanchez, B. Man, P. Belleville, M. Popall, J. Mater.

Chem. 2005, 15 (35–36)3559.] bzw. von temperaturempfindlichen Substraten [K.-H. Haas, Adv. Engin. Mater. 20002(9), 571–582.] sowie schmutzabweisende, anti-adhäsive oder antistatisch Beschichtungen [K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Thin Solid Films, 1999351, 198–203.].

**[0012]** Ausgehend hier von war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die zuvor vorgestellten Hybrid-Polymermaterialien (Omocere bzw. Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate herzustellen, bei denen sich die zuvor erwähnten guten Eigenschaften der Omocere um einen Positiv-Tone-Charakter ergänzt wird. Es ist zudem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, entsprechende monomere Materialien anzugeben, aus denen sich die entsprechenden Omocer-Polymeren herstellen lassen bzw. Anwendungszwecke derartiger Polymeresysteme aufzuzeigen. Es ist weiterhin die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Herstellungsmöglichkeiten für die zuvor genannten Substanzklassen aufzuzeigen.

**[0013]** Diese Aufgaben werden gemäß einem Verfahren zur Herstellung Silanen mit Positiv-Resist-Verhalten mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, einem Silan mit Positiv-Resist-Verhalten gemäß Patentanspruch 7, einem Verfahren zur Herstellung eines Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensates mit den Merkmalen des Patentanspruchs 9, einem Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12, einem Einkieselsäure(hetero)poly(co)kondensat enthaltenen Photolack mit den Merkmalen des Patentanspruchs 13 sowie einem Verfahren zur fotochemischen Strukturierung des erfindungsgemäßen Photolacks mit den Merkmalen des Patentanspruchs 15 gelöst. Die jeweiligen abhängigen Patenansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildung dar.

**[0014]** Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird somit ein Verfahren zur Herstellung von Silanen mit Positiv-Resist-Verhalten gemäß der allgemeinen Formel I



beschrieben, wobei

P eine photolabilisierbare oder photolabile Gruppe darstellt,

X eine funktionelle, durch eine chemische Reaktion hergestellte Verknüpfung,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten oder ungesättigten Alkylengruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> eine Gruppe -OR<sup>3</sup> darstellt, wobei R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

a 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, oder 2 ist,

mit der Bedingung, dass a und b so gewählt sind, dass gilt: 4-a-b ≥ 1,

c bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und 0 oder 1 ist,

bei dem eine Verbindung der allgemeinen Formel II



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



zur Verbindung der allgemeinen Formel I umgesetzt wird, wobei in den Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III die Reste P, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, a, b und c die oben angegebene Bedeutung aufweisen und X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> funktionelle Gruppen sind, die zur funktionellen Verknüpfung X reagieren.

**[0015]** Das erfindungsgemäße hergestellte Silan gemäß der allgemeinen Formel I weist dabei eine photolabilisierbare oder photolabile Gruppe auf. Unter einer photolabilisierbaren Gruppe werden dabei funktionale Gruppierungen verstanden, die auf indirekte Art und Weise durch Photochemische Induktion abgespalten oder modifiziert werden können. Hierzu ist ein Hilfsreagenz notwendig, das sich bei Bestrahlung zersetzt und dabei eine aktive Spezies freisetzt, die die photolabilisierbare Gruppe spaltet oder modifiziert. Eine photolabile Gruppierung ist direkt lichtempfindlich, sodass eine direkte Modifikation bzw. Spaltung dieser photolabilen Gruppe

bei Lichtbestrahlung erfolgt. Bevorzugt weisen diese Gruppierungen eine Lichtempfindlichkeit im sichtbaren Bereich des Spektrums auf, jedoch kann ebenso eine UV-Empfindlichkeit oder Infrarot-Empfindlichkeit gegeben sein. Die Gruppe P kann dabei je nach gewünschtem Anwendungszweck gewählt und auf die entsprechenden Anforderungen abgestimmt werden.

**[0016]** Die Gruppierung  $R^2$  stellt dabei eine Oxo-Gruppierung dar, beispielsweise eine Alkoxy-Gruppe, insbesondere eine Ethoxy- oder Methoxy-Gruppe dar. Die Gruppe  $R^2$  ist somit hydrolyseempfindlich, sodass das entsprechende Silan gemäß der Formel I unter entsprechenden Bedingungen durch Polykondensation bzw. Copolykondensation vernetzt werden kann.

**[0017]** Die Indices und b können dabei gemäß den oben angegebenen Bedingungen frei gewählt werden, eine beispielhaft bevorzugte Ausführungsform sieht vor:  $b = 0$   $a = 1$ .

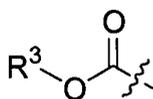
**[0018]** Die vorliegende Erfindung bietet somit eine Erweiterung der zur Einführung der photolabilen Gruppe möglichen Reaktionspfade. Hierbei wird der Ester z. B. durch eine Michael-Typ Reaktion einer Thiolgruppe mit einer C=C-Bindung an das zugrunde liegende Alkoxysilan gebunden. Grundsätzlich geeignet als Substituenten mit photolabilen Gruppen sind daher doppelbindungshaltige Carbonsäureester, bei denen die C=C-Gruppen carboxylatseitig gebunden sind. Besonders bevorzugt sind dabei (Meth)acrylsäureester, die durch die Konjugation von C=C- und C=O-Bindung besonders für die Addition eines Thiols aktiviert sind. Die Alkoxygruppe des photolabilen Esters sollte typischerweise einem tertiären Alkohol zugrunde liegen, um die Triebkraft zur säurekatalysierten Hydrolyse, d. h. dem Entschützen durch die mittels aktinischer Strahlung generierte Photosäure, zu steigern.

**[0019]** Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I wird durch Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel II mit Verbindungen der allgemeinen Formel III hergestellt. Die Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  sind dabei funktionelle Gruppen, die zur funktionellen Verknüpfung X reagieren.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung bietet somit eine Erweiterung der zur Einführung der photolabilen Gruppe möglichen Reaktionspfade. Hierbei wird der Ester z. B. durch eine Michael-Typ Reaktion einer Thiolgruppe mit einer C=C-Bindung an das zugrunde liegende Alkoxysilan gebunden. Grundsätzlich geeignet als Substituenten mit photolabilen Gruppen sind daher doppelbindungshaltige Carbonsäureester, bei denen die C=C-Gruppen carboxylatseitig gebunden sind. Besonders bevorzugt sind dabei (Meth)acrylsäureester, die durch die Konjugation von C=C- und C=O-Bindung besonders für die Addition eines Thiols aktiviert sind. Die Alkoxygruppe des photolabilen Esters sollte typischerweise einem tertiären Alkohol zugrunde liegen, um die Triebkraft zur säurekatalysierten Hydrolyse, d. h. dem Entschützen durch die mittels aktinischer Strahlung generierte Photosäure, zu steigern.

**[0021]** Das stöchiometrische Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel II und III hängt dabei naturgemäß von der Art der eingesetzten Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  ab, bevorzugt werden zur Herstellung der Verknüpfung X Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  gewählt, die ein möglichst äquimolares Verhältnis der Verbindungen der Formel II und III erlauben, so dass eine hohe Ökonomie der Reaktion gegeben ist.

**[0022]** Beispielhafte Photolabilisierbare Gruppen P sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Resten der allgemeinen Formel IV



Formel IV

wobei  $R^3$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt tertiäre Alkylgruppen, wie z. B. t-Butyl-, 1-Ethylbornyl-, 1-Methylcyclohexyl-, 1-Ethylcyclopentyl-, 2(2-Ethyl)adamantyl- oder t-Amylgruppen; Trialkylsilylgruppen, wie z. B. Trimethylsilyl-, Triethylsilyl- oder Dimethyl-tert-butylsilylgruppen; Estergruppen, wie z. B. t-Butoxycarbonyloxy (t-BOC) oder Oxoalkylgruppen (z. B. 3-Oxocyclohexylgruppe).

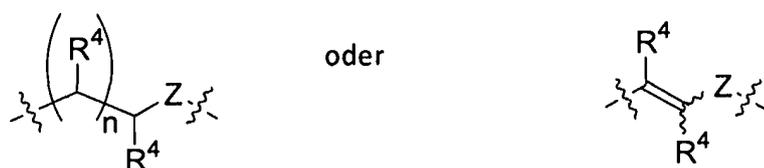
**[0023]** Derartige Gruppen zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch ein entsprechendes Reagenz, das bei Bestrahlung erzeugt wird, modifiziert werden können. Im Beispielfalle der Gruppierung gemäß der oben angegebenen Formel IV erfolgt die Modifikation durch Verseifung des Esters, sodass aus einem relativ hydropho-

ben Rest eine relativ hydrophile Gruppierung, beispielsweise die freie Carbonsäure, hergestellt werden kann, mit der eine merkliche Änderung der Polarität des Silans einhergeht. Für den Fall, dass das Silan polymergebunden ist z. B. in einem Omocer-Netzwerk (wie weiter unten noch ausführlicher beschrieben wird) gilt die Änderung der Polarität selbstverständlich auch für die hergestellten Polykondensate bzw. Copolykondensate.

**[0024]** Die zuvor genannten bevorzugten Reste  $R^3$  stellen allesamt ausgezeichnete Abgangsgruppen dar, sodass eine leichte und umfassende Verseifung der Estergruppe möglich ist.

**[0025]** Bevorzugte photolabile Gruppen, die durch Bestrahlung direkt chemisch modifiziert werden können, sind dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mittels Photostrahlung dissoziierbaren Gruppierungen. Derartige photolabile Gruppen sind beispielsweise in der EP 0 568 476 A2 genannt, bezüglich möglicher einsetzbarer photolabiler Gruppen für die vorliegende Erfindung wird diesbezüglich insbesondere auch auf diese Druckschrift verwiesen. Sämtliche der dort genannten photolabilen Gruppen können auch gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Eine besonders bevorzugte photolabile Gruppe ist dabei die 1,2-Diazonaphthochinon-Gruppierung.

**[0026]** Eine bevorzugte funktionale Verknüpfung X ist dabei ausgewählt aus einer der nachfolgend abgebildeten Gruppierungen:



wobei

Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, O,  $NR^4$ ,  $C(R^4)_2$ ,

$R^4$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff sowie linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und  $n$  0 oder 1 ist.

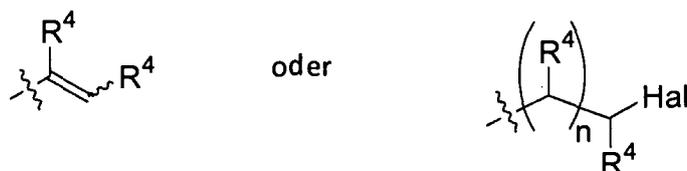
**[0027]** Die oben links dargestellte Gruppierung X kann beispielsweise durch Additions-Reaktion hergestellt werden, während die rechts dargestellte Gruppierung X beispielsweise durch Kreuzkupplungen etc. zugänglich ist.

**[0028]** Somit sind die in den oben angegebenen Formeln III enthaltenen Gruppen  $X^1$  und  $X^2$  bevorzugt Gruppen, die miteinander durch Addition, Substitution, Kreuzkupplung oder Metathese zur funktionellen Verknüpfung X reagieren.

**[0029]** Nachfolgend werden besonders bevorzugte Paarungen von Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  dargestellt, die gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, um die funktionelle Verknüpfung X zu erhalten. In einer ersten Variante stellt  $X^1$  die nachfolgend abgebildete Gruppierung dar



und  $X^2$  ist ausgewählt den nachfolgend abgebildeten Gruppierungen



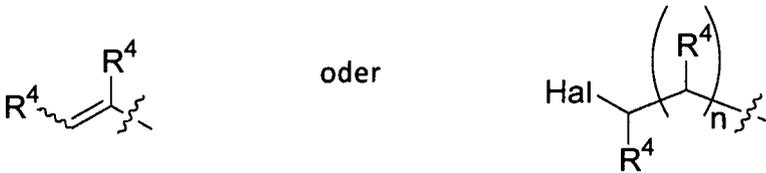
**[0030]** Hierbei bedeutet Hal Cl, Br, oder I.

**[0031]** Die in den zuvor genannten Formeln enthaltenen Variablen entsprechen dabei den weiter oben bereits angegebenen Definitionen. Diese Angabe gilt auch für sämtlich der nachfolgend genannten Formeln sowie den

enthaltenen Variablen, diese werden zur Vermeidung von Wiederholungen und aus Übersichtlichkeitsgründen nicht näher genannt, sondern entsprechen jeweils den weiter oben angegebenen Definitionen.

**[0032]** Gemäß der zuvor genannten Paarung der Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  ist die funktionelle Verknüpfung  $X$  insbesondere durch Addition der Gruppierung HZ – an eine Doppelbindung oder durch Nukleophile Substitution der entsprechenden Gruppierung HZ – an ein Alkylhalogenid darstellbar.

**[0033]** Alternativ und ebenso bevorzugt kann jedoch die Polarität der beiden Gruppierungen  $X^1$  und  $X^2$  umgekehrt werden. Gemäß dieser Variante ist es bevorzugt, wenn  $X^1$  ausgewählt ist den nachfolgend abgebildeten Gruppierungen



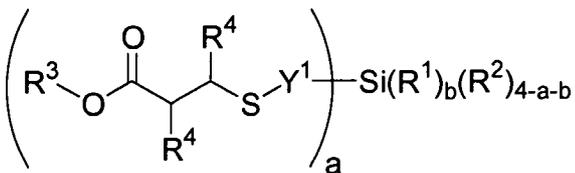
und  $X^2$  die nachfolgend abgebildete Gruppierung darstellt



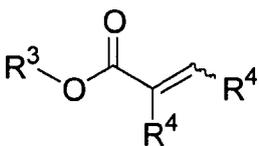
wobei

Hal Cl, Br, oder I bedeutet.

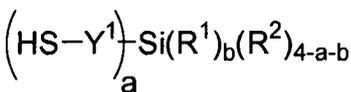
**[0034]** In einer besonders bevorzugten Variante weist das Silan der allgemeinen Formel I die nachfolgende Strukturformel auf,



das entsprechende Silan ist dabei durch Reaktion von Verbindungen der allgemeinen Formel II mit nachfolgender Struktur



und einer Verbindung der allgemeinen Formel III mit nachfolgender Struktur



herstellbar. Das Silan der allgemeinen Formel I wird durch Thiol-En-Addition der Verbindung der allgemeinen Formel II und der Verbindung der allgemeinen Formel III erhalten.

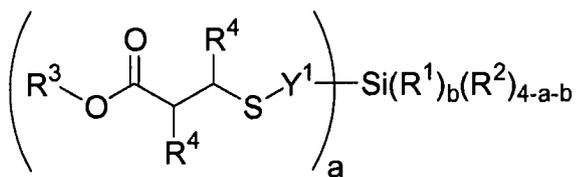
**[0035]** Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahrensprodukt des zuvor vorgestellten erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. ein Silan mit Positiv-Resist-Verhalten gemäß der allgemeinen Formel I



Formel I

**[0036]** Sämtliche der verwendeten Parameter (d. h. die in Formel I angegebenen Variablen) bzw. bevorzugten Ausführungsformen hinsichtlich der Variablen entsprechen dabei bereits zuvor gemachten Ausführungsformen.

**[0037]** Insbesondere und besonderes bevorzugt weist das erfindungsgemäße Silan die nachfolgende Struktur auf



**[0038]** Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegend Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensaten mit Positiv-Resist-Verhalten aus einem Silan der allgemeinen Formel I wie voranstehend definiert, bei dem ein Silan gemäß der allgemeinen Formel I unter Bedingungen, bei denen eine Hydrolyse, z. B. in Anwesenheit von Wasser, des Restes R<sup>2</sup> stattfindet, polykondensiert oder mit mindestens einer weiteren hydrolysefähigen Silanverbindung copolykondensiert wird.

**[0039]** Im einfachsten Fall kann hierbei beispielsweise ein zuvor beschriebenes Silan der allgemeinen Formel I einer polykondensierenden Hydrolysereaktion unterzogen werden. Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe von Wasser ausgeführt werden, kann jedoch auch durch Wahl geeigneter Katalysatoren oder unter geeigneten Bedingungen unter Abwesenheit von Wasser ausgeführt werden.

**[0040]** Gemäß einer weiteren Variante können auch Gemische aus verschiedenen Silanen der allgemeinen Formel I copolykondensiert werden. Denkbar hier ist beispielsweise eine Ausführungsform, bei der die Parameter a und b beim Silan der Formel I unterschiedlich gewählt werden, beispielsweise können Silane mit a = 1 und b = 0 mit Silanen der Formel I bei den a = 1 oder 2 und b = 0 oder 1 copolykondensiert werden. Durch die zuvor genannte Modifikation können sowohl die Konzentration der photolabilisierbaren oder photolablen Gruppe P sowie die Reaktivität, d. h. die Hydrolysefreudigkeit des Silans gezielt eingestellt werden.

**[0041]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann zusätzlich zu einem oder mehreren der zuvor genannten Silane der Formel I mit einem weiteren hydrolysefähigen Silan copolykondensiert werden. Hierzu können beispielsweise Alkoxysilane verwendet werden. Diese Alkoxysilane können unmodifiziert sein (d. h. beispielsweise keine photolabilisierbare Gruppe P tragen) oder aber auch weitere reaktive Reste beispielsweise Reste mit ungesättigten Verbindungen wie ungesättigte Doppelbindungen, beispielsweise (Meth)Acrylsäure bzw. (Meth)Acrylat-Gruppen tragen. Durch die Anwesenheit von weiteren reaktiven organischen Resten ist somit eine Quervernetzung des durch Polykondensation erhaltenen Siloxan-Grundgerüsts möglich.

**[0042]** Die zuvor genannte Hydrolysereaktion wird vorzugsweise in Anwesenheit eines Katalysators, bevorzugt Ammoniumfluorid durchgeführt.

**[0043]** Bei der Polykondensation anfallende Nebenprodukte, insbesondere Verbindungen gemäß der Formel R<sup>2</sup>H werden während und/oder nach Abschluss der Reaktion vorzugsweise aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, insbesondere durch Abdestillation. Insbesondere Alkohole, wie beispielsweise Methanol bzw. Ethanol (die beiden entsprechen der Wahl des Restes R<sup>2</sup> anfallen) können so auf leichte Art und Weise und quasi vollständig aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden, sodass die Gleichgewichtslage der Polykondensationsreaktion zur Produktseite hin verschoben wird.

**[0044]** Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Verfahrensprodukte des zuvor vorgestellten Polykondensationsverfahrens, nämlich Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate mit Positiv-Resist-Verhalten. Aufgrund der möglichen Quervernetzung während der (Co)polykondensation, ist es nicht möglich, eine entsprechende eindeutige Strukturformel für die erhaltend Verfahrensprodukte anzugeben. Dem Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat liegt jedoch ein Siloxan-Netzwerk zugrunde. Je nach dem, ob beispielsweise zusätzlich weitere reaktionsfähige Gruppierungen erhalten sind, kann noch weiter eine Quervernetzung, beispielsweise durch UV-Bestrahlung etc. durchgeführt werden, wobei ein zusätzliches, zweites, organisches Netzwerk entsteht.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate (ORMOCERE) weisen ein Positiv-Resist-Verhalten auf, in dem bei photobestrahlung (bei photolabiler Gruppe) bzw. bei Zusatz eines entsprechenden Reagenzes, dass bei Photobestrahlung eine reaktionsfähige Spezies bildet, die mit der Photolabilisierbaren Gruppe P reagiert, eine chemische Modifizierung des Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensates erfolgt. Dies kann beispielsweise die Verseifung einer vorhandenen Estergruppierung sein (Photolabilisierbare Gruppe) oder die direkte Spaltung einer beispielsweise enthaltenen Azogruppierung (Photolabile Gruppe). In-

sofern weisen die Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensate gemäß der vorliegenden Erfindung eine definierte Lichtempfindlichkeit auf, die zur Eigenschaftsänderungen führt.

**[0046]** ORMOCER®e bieten bereits als eigene Materialklasse ein breites Portfolio an Anwendungsmöglichkeiten und einstellbaren Eigenschaften an, welche zum Teil durch die Photostrukturierbarkeit der ORMOCER®e bestimmt wird. Die momentan ausschließlich verwendete Methode des Negativ-Resists stößt dabei immer wieder aufgrund der im Entwicklungsschritt notwendigen organischen Lösungsmittel an seine Grenzen. Häufig werden von Anwenderseite Photolacke gefordert, deren Löslichkeit in wässrigen Systemen gegeben ist. Zu diesem Problem bietet die vorliegende Erfindung eine Lösung, da die belichteten Bereiche des hier entwickelten Systems in wässrigen Lösungen (z. B. TMAH) löslich ist. In Kombination mit dem bereits sehr breiten Anwendungsgebiet der ORMOCER®e ergeben sich daher für die in der vorliegenden Erfindung beschriebene Materialklasse neue Anwendungsmöglichkeiten.

**[0047]** Diese Eigenschaft der Kiesel(hetero)poly(co)kondensate gemäß der vorliegenden Erfindung kann insbesondere für Photolacke verwendet werden. Daher betrifft ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung einen Photolack mit Positiv-Resist-Verhalten, enthaltend ein Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten wie zuvor beschrieben mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt Propylenglycolmonomethylether-1,2-acetat (PGMEA, CAS-Nr.: 108-65-6), Methylisobutylketon, n-Propylacetat, Butylacetat, Butyllactat, Ethanol oder Mischungen hiervon, sowie, für den Fall, dass dem Photolack ein Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit photolabilisierbarer Gruppe P zugrunde liegt, eine photoaktivierbare Verbindung, die bei Photoaktivierung die photolabilisierbare Gruppe P zersetzt.

**[0048]** Der Photolack kann beispielsweise auf Substrate aufgebracht werden, eine Aushärtung erfolgt dabei beispielsweise durch Verdunsten des enthaltenen Lösungsmittel. Dadurch ist eine homogene und dünne Schicht auf beliebigen Substraten erzeugbar.

**[0049]** Bevorzugte photoaktivierbare Verbindungen sind dabei insbesondere Photosäuregeneratoren, die bevorzugt ausgebildet sind aus der Gruppe bestehend aus Oniumsalzphotosäuregeneratoren, halogenhaltigen Photosäuregeneratoren, sulfonsäure- oder sulfonathaltigen Photosäuregeneratoren.

**[0050]** Bevorzugte Säuregeneratoren, die auch gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können sind beispielsweise in US 2005/007944 A1 genannt. Sämtliche der dort beschriebenen Photosäuregeneratoren sind auch gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar.

**[0051]** Des Weiteren ist es möglich, die Auflösung der hier vorgestellten ORMOCER®-haltigen Photolacks mit positive-tone Verhalten dadurch zu steigern, dass ein zusätzliches Additiv zugegeben wird, welches die reaktiven Spezies, die zur lichtinduzierten Reaktion führen, abfängt und dadurch verhindert, dass die reaktiven Spezies in großer Zahl in die unbelichteten Bereiche diffundieren und dort ebenfalls die Bildung löslicher Komponenten induzieren können.

**[0052]** Hierzu geeignet sind zum Beispiel Amine wie sie auch in zahlreichen anderen Arbeiten zu Photolacken mit positive-tone Verhalten berichtet wurden.

**[0053]** Des Weiteren ist die Auflösung, in Photolacken die auf dem positivtone-Verhalten basieren in der Regel besser als in den entsprechenden negativ-tone Photolacken. So kann erwartet werden, dass die Auflösung im Vergleich zu herkömmlichen ORMOCER®en verbessert wird, welche zudem durch die in diesem Fall mögliche Kontaktbelichtung noch weiter gesteigert werden kann.

**[0054]** Bevorzugte Säuregeneratoren, die auch gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können sind beispielsweise in US 2005/007944 A1 genannt. Sämtliche der dort beschriebenen Photosäuregeneratoren sind auch gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar.

**[0055]** Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Photochemischen Strukturierung eines zuvor vorgestellten Photolackes, bei dem ein Substrat mit dem Photolack beschichtet und die erhaltene Schicht aus dem Photolack bereichsweise mit Strahlung belichtet wird, wobei

- a) die photoaktivierbare Verbindung, aktiviert wird und dadurch die photolabilisierbare Gruppe P zersetzt wird, oder
- b) die photolabile Gruppe P zersetzt wird.

**[0056]** Die bereichsweise Bestrahlung des Photolacks kann beispielsweise durch entsprechende partielle Abschattung des Substrate erfolgen. Hierzu kommen bereits aus dem Stand der Technik bekannte Methoden bevorzugt zum Einsatz, wie beispielsweise UV-Lithographie oder Mehrphotonenpolymerisation.

**[0057]** Nach Belichtung wird das mit dem Photolack versehende Substrat bevorzugt einem Entwicklungsschritt unterzogen, wobei die Beschichtung mit einer wässrigen-alkalischen-Lösung, insbesondere einer wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid behandelt wird.

**[0058]** Durch die Behandlung der Beschichtung, d. h. der Photolackschicht mit einer Wässrig-Alkanischen-Lösung werden die Bereiche, an denen eine Zersetzungen der photolabilisierbaren Gruppe P bzw. der photolabilen Gruppe P stattgefunden hat, aus der Polymermatrix herausgelöst bzw. zumindest angelöst.

**[0059]** Hierdurch findet eine strukturelle Veränderung der enthaltenen Photolackschicht statt. Dabei bleiben die unmodifizierten Bereiche, die beispielsweise eine höhere Hydrophobie aufweisen als die durch die Belichtung modifizierten Bereiche des Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensates weitestgehend erhalten.

**[0060]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung nach Auftrag und/oder nach Belichtung thermisch behandelt, bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 200°C, weiter bevorzugt von 100 bis 140°C und/oder bevorzugt über einen Zeitraum von 1 s bis 10 min, weiter bevorzugt von 30 s bis 2 min.

**[0061]** Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden beispielhaften Ausführungen sowie des beigefügten Beispiels und der Figur näher beschrieben, ohne die Erfindung jedoch auf die dargestellten bevorzugten Ausführungsformen zu beschränken.

**[0062]** Die Erfindung beschreibt die Herstellung und Strukturierung eines anorganisch-organischen Hybridpolymers auf Basis von ORMOCER<sup>®</sup>en (eng/. organically modified ceramics, eingetragene Marke der Fraunhofer-Gesellschaft e. V.) sowie die entsprechenden zugrunde liegenden Monomere. Dieses neuartige Hybridpolymer zeichnet sich dadurch aus, dass es nach der Auftragung als Schicht auf eine Behandlung mit aktinischer Strahlung mit einer erhöhten Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln reagiert. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die zunächst uniform aufgebrachte Polymerschicht mit aktinischer Strahlung durch geeignete Verfahren (wie zum Beispiel UV-Lithographie oder Mehrphotonenpolymerisation) zu strukturieren. Die Steigerung der Löslichkeit aufgrund von Wechselwirkung mit Licht wird als Positiv-Verhalten bezeichnet, da die entstehenden Strukturen ein Abbild der verwendeten Maske bzw. des Belichtungsmusters sind.

**[0063]** Durch lichtinduzierte Zersetzung eines Katalysators kann die photolytische Zersetzung gestartet und so eine Strukturierbarkeit des Materials ermöglicht werden. Als zugrunde liegende Reaktion wurde die für Photolacke mit Positiv-Verhalten häufig verwendete säurekatalysierte Hydrolyse eines Esters gewählt. Die Esterfunktion wirkt dabei als Schutzgruppe für eine Carbonsäure-Funktion, welche im Vergleich zum Edukt eine erhöhte Löslichkeit in wässrigen Medien besitzt, und demnach auch als photolabile Gruppe bezeichnet wird. Die Estergruppe ist dabei Teil eines ORMOCER<sup>®</sup>s, d. h. eines Oligosiloxans, welches zuvor durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen hergestellt wurde. Das Grundgerüst des ORMOCER<sup>®</sup>s bildet somit ein organisch modifiziertes, anorganisches Si-O-Netzwerk. Dieses kann darüber hinaus auch durch die Zugabe weiterer sogenannter Quervernetzer modifiziert werden.

**[0064]** Die daraus erhaltene photostrukturierte ORMOCER-Schicht kann als sogenannter Opferlack für die nachfolgende Strukturierung unter dem ORMOCER befindlicher Schichten oder je nach zusätzlichen funktionellen Gruppen als photostrukturierte, funktionelle Beschichtung verwendet werden.

**[0065]** Die organischen Substituenten der den ORMOCER<sup>®</sup>en zugrundeliegenden Alkoxysilane können, wenn sie entsprechende funktionelle Gruppen besitzen, die lichtinduzierten Polymerisierbarkeit des ORMOCER<sup>®</sup>s ermöglichen. Bisher wurden auf diese Weise nur ORMOCER<sup>®</sup>e mit Negativtone-Verhalten entwickelt, z. B. durch polymerisierbare Methacrylat-, Styryl-, Epoxid- oder Norbornenhaltige Gruppen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Zweikomponentensystemen bzw. (Block)Copolymeren ist die Verteilung der Silicium-Ionen in den erfindungsgemäßen ORMOCER<sup>®</sup>en sehr homogen, weshalb sich diese Materialklasse sehr gut als Basis für die Entwicklung neuartiger Positiv-Resiste eignet.

**[0066]** Die photolabile Gruppe wird dabei durch eine Thiol-En-Reaktion in das dem ORMOCER<sup>®</sup> zugrunde liegenden Alkoxysilan integriert. Anschließend erfolgt die Bildung des SiO-Netzwerks durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen mit geeigneten Katalysatoren. Typische Katalysatoren für diese Reaktionen sind Säuren oder Basen. Die Herausforderung liegt dabei darin, die säurelabile Gruppe, welche auch unter stark alkalischen

Bedingungen abgespalten werden kann, im Alkoxysilan zu behalten und nicht erneut abzuspalten. Dies gelingt im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Ammoniumfluorid-Katalyse. Bei der photochemischen Strukturierung von negative-tone ORMOCER<sup>®</sup>-en mittels UV-Lithographie ist dabei eine Abstandsbelichtung unbedingt erforderlich, da auch nach der Temperaturbehandlung im Prebake-Schritt der ORMOCER<sup>®</sup>-Film noch nicht fest ist und durch Kontaktbelichtung die Maske beschädigt oder stark verunreinigt werden kann.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 – Synthese des Monomers

Monomer Herstellung eines ORMOCER<sup>®</sup>s mit photolabilen Substituenten.

**[0067]** In einem mit Argon gespülten Kolben werden 55,45 mmol (7,886 g) t-Butylmethacrylat vorgelegt und mit 16,99 g n-Propylacetat verdünnt. Anschließend werden 55,45 mmol (13,222 g) 3-Mercaptopropyltriethoxysilan dazu gegeben. Zur Mischung wird langsam eine frisch hergestellte 88-%ige KOH-Lösung (3,13 g, 0,55 mmol KOH) zugegeben.

**[0068]** Die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Silan erfolgt dabei durch Thiol-En-Reaktion der Thiolgruppe an die ungesättigte Gruppierung der Acrylat-Gruppe.

##### Beispiel 2 – Herstellung des Polykondensats

**[0069]** Nach abgeschlossener Reaktion in Beispiel 1 wird zu einem Fünftel des Ansatzes 101 µl einer 1,1 M NH<sub>4</sub>F-Lösung sowie 16,6 mmol (0,299 g) Wasser zu gegeben und die Reaktionsmischung bei 25°C für 16 h gerührt. Anschließend werden 22,8 ml PGMEA zur Reaktionsmischung gegeben und das Syntheseprodukt durch destillative Entfernung der bei der Hydrolyse und Kondensation freigesetzten flüchtigen Bestandteile erhalten. Das Lösungsmittel PGMEA wird dabei in der Reaktionsmischung belassen, sodass bereits ein fertiger Photolack erhältlich ist.

##### Beispiel 3 – Strukturierung und Entwicklung des Photolacks

**[0070]** Das Syntheseprodukt welches bereits das Lösungsmittel PGMEA enthält wird nach Zugabe eines Photosäuregenerators (PAG, cyracure 6975) mittels Schleuderbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen. Mit der Verdünnung lässt sich die Dicke des Photolackes einstellen, beispielsweise 500–1000 nm. Nach dem Schleuderauftrag wird ein Pre-bake bei 120°C für 1 min durchgeführt. Anschließend wird die Schicht in einem Maskenbelichter (Hg-Dampflampe, I-line) für 30 s belichtet. Im nächsten Schritt erfolgt ein Post-Exposure-Bake bei 120°C für weitere 1 min. Die belichteten Stellen können anschließend mit einer wässrig-alkalischen Lösung (TMAH) entwickelt werden. Das nicht belichtete Produkt kann im späteren Prozess ebenfalls entfernt werden (Stripping), beispielsweise mittels Methylisobutylketon.

##### Beispiel 4 – Ätzstabilität

**[0071]** Die nach der Photostrukturierung und Entwicklung erhaltene Schicht wurde anschließend einem Argonplasma ausgesetzt (Leistung: 300 W, Argondruck: 1,0-10.3 mbar). Die Auftragung des zeitabhängigen Abtrags zeigt, dass sich das dieser Erfindung zugrunde liegende ORMOCER<sup>®</sup> mit positive-tone Verhalten gegenüber einem Rückspalterprozess (Argon-Plasma) mindestens genauso stabil verhält wie konventionell vernetzte ORMOCER<sup>®</sup>e (Fig. 1).

**[0072]** ORMOCER<sup>®</sup>e bieten bereits als eigene Materialklasse ein breites Portfolio an Anwendungsmöglichkeiten und einstellbaren Eigenschaften an, welche zum Teil durch die Photostrukturierbarkeit der ORMOCER<sup>®</sup>e bestimmt wird. Die momentan ausschließlich verwendete Methode des Negativ-Resists stößt dabei immer wieder aufgrund der im Entwicklungsschritt notwendigen organischen Lösungsmittel an seine Grenzen. Häufig werden von Anwenderseite Photolacke gefordert, deren Löslichkeit in wässrigen Systemen gegeben ist. Zu diesem Problem bietet die vorliegende Erfindung eine Lösung, da die belichteten Bereiche des hier entwickelten Systems in wässrigen Lösungen (z. B. TMAH) löslich ist. In Kombination mit dem bereits sehr breiten Anwendungsgebiet der ORMOCER<sup>®</sup>e ergeben sich daher für die in der vorliegenden Erfindung beschriebene Materialklasse neue Anwendungsmöglichkeiten.

**[0073]** Des Weiteren ist die Auflösung, in Photolacken die auf dem positivtone-Verhalten basieren in der Regel besser als in den entsprechenden negativ-tone Photolacken. So kann erwartet werden, dass die Auflösung im

Vergleich zu herkömmlichen ORMOCER®-en verbessert wird, welche zudem durch die in diesem Fall mögliche Kontaktbelichtung noch weiter gesteigert werden kann.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

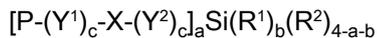
- US 20110008589 A1 [0004]
- EP 410606 A2 [0004]
- US 20070148586 A [0004]
- US 20070065753 A1 [0004]
- WO 9411788 A1 [0004]
- US 4665006 A [0004]
- US 20050042542 A1 [0004]
- US 20090068586 A1 [0006]
- US 20050079443 A1 [0006, 0008]
- US 20110065050 A1 [0007]
- US 20040161698 A1 [0007]
- US 20090252471 A1 [0011]
- EP 0568476 A2 [0025]
- US 2005/007944 A1 [0050, 0054]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- A. Tanaka, Radiat. Curin Polym. Sci. Technol. 19934381–386 [0004]
- A. H. Gabor, R. D. Allen, P. Gallagher-Wetmore, C. K. Ober, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 1996, 2724, 410–417 [0004]
- J. Hatakeyama, M. Nakashima, I. Kaneko, S. Nagura, T. Ishihara, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 1998333362–72. [0005]
- T. Noguchi, K. Nito, H. Tomita, J. Seto, Polym. Microelectron. Proc. Int. Symp. 1990305–316 [0006]
- [P Gallagher-Wetmore, G. M. Wallraff, R. D. Allen, Proc. SPIEE – The International Society for Optical Engineering, 19952438694–708 [0007]
- K.-H. Haas, Adv. Engin. Mater. 20002(9), 571–582 [0011]
- K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Thin Solid Films, 1999351, 198–203 [0011]
- M. Popall, J. Kappel, M. Pilz, J. Schulz, J. Sol-Gel Sci. Technol. 19942, 157–160 [0011]
- C. Sanchez, B. Man, P. Belleville, M. Popall, J. Mater. Chem. 2005, 15 (35–36)3559 [0011]
- K.-H. Haas, Adv. Engin. Mater. 20002(9), 571–582 [0011]
- K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Thin Solid Films, 1999351, 198–203 [0011]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silanen mit Positiv-Resist-Verhalten gemäß der allgemeinen Formel 1



Formel I

wobei

P eine photolabilisierbare oder photolabile Gruppe darstellt,

X eine funktionelle, durch eine chemische Reaktion hergestellte Verknüpfung,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> eine Gruppe -OR<sup>3</sup> darstellt, wobei R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

a 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, oder 2 ist,

mit der Bedingung, dass a und b so gewählt sind, dass gilt: 4-a-b ≥ 1,

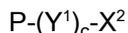
c bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und 0 oder 1 ist,

bei dem eine Verbindung der allgemeinen Formel II



Formel II

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III

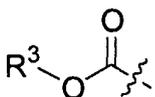


Formel III

zur Verbindung der allgemeinen Formel I umgesetzt wird, wobei in den Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III die Reste P, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, a, b und c die oben angegebene Bedeutung aufweisen und X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> funktionelle Gruppen sind, die zur funktionellen Verknüpfung X reagieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass P

a) eine photolabilisierbare Gruppe ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Resten der allgemeinen Formel IV



Formel IV

wobei R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt tertiäre Alkylgruppen, wie z. B. t-Butyl-, 1-Ethylbornyl-, 1-Methylcyclohexyl-, 1-Ethylcyclopentyl-, 2(2-Ethyl)adamantyl- oder t-Amyl-gruppen; Trialkylsilylgruppen, wie z. B. Trimethylsilyl-, Triethylsilyl- oder Dimethyl-tert-butylsilylgruppen; Estergruppen, wie z. B. t-Butoxycarbonyloxy (t-BOC) oder Oxoalkylgruppen (z. B. 3-Oxocyclohexylgruppe), oder

b) eine photolabile Gruppe ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mittels Photostrahlung dissoziierbaren Gruppierungen, insbesondere Azo-Gruppen enthaltenden Gruppen, wie z. B. 1,2-Diazonaphthochinon-gruppen.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass X eine der nachfolgend abgebildeten Gruppierungen darstellt:



wobei

$Z$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, O,  $NR^4$ ,  $C(R^4)^2$ ,

$R^4$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff sowie linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und  $n$  0 oder 1 ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $X^1$  und  $X^2$  Gruppen sind, die miteinander durch Addition, Substitution, Kreuzkupplung oder Metathese zur funktionellen Verknüpfung  $X$  reagieren.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass  
a)  $X^1$  die nachfolgend abgebildete Gruppierung darstellt

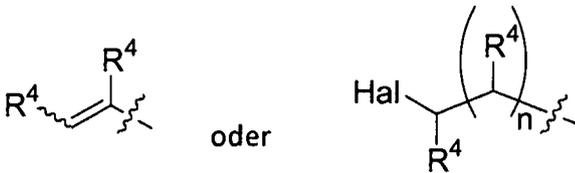


und  $X^2$  ausgewählt ist den nachfolgend abgebildeten Gruppierungen



oder

b)  $X^1$  ausgewählt ist den nachfolgend abgebildeten Gruppierungen



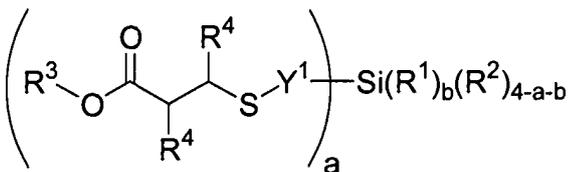
und  $X^2$  die nachfolgend abgebildete Gruppierung darstellt



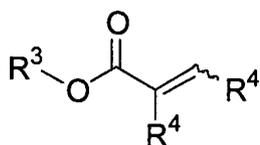
wobei

Hal Cl, Br, oder I bedeutet.

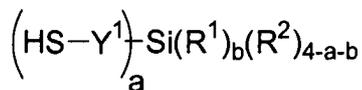
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silan der allgemeinen Formel I die nachfolgende Struktur aufweist



die Verbindung der allgemeinen Formel III die nachfolgende Struktur aufweist

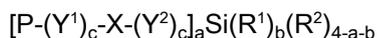


und die Verbindung der allgemeinen Formel II die nachfolgende Struktur aufweist,



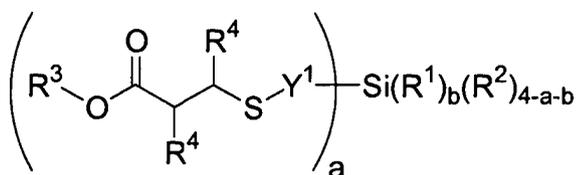
wobei die das Silan der allgemeinen Formel I durch Thiol-En-Addition der Verbindung der allgemeinen Formel II und der Verbindung der allgemeinen Formel III erhalten wird.

7. Silan mit Positiv-Resist-Verhalten gemäß der allgemeinen Formel I



Formel I

8. Silan nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die nachfolgende Struktur aufweist:



9. Verfahren zur Herstellung eines Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensaten mit Positiv-Resist-Verhalten aus einem Silan der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 7 bis 8, bei dem ein Silan gemäß der allgemeinen Formel I unter Bedingungen, bei denen eine Hydrolyse, z. B. in Anwesenheit von Wasser, des Restes  $\text{R}^2$  stattfindet, polykondensiert oder mit mindestens einer weiteren hydrolysefähigen Silanverbindung copolykondensiert wird.

10. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators, bevorzugt Ammoniumfluorid durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass während und/oder nach Abschluss der Reaktion anfallende Kondensationsprodukte, insbesondere Verbindungen gemäß der Formel  $\text{R}^2\text{H}$ , aus dem Reaktionsgemisch entfernt, insbesondere abdestilliert werden.

12. Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11.

13. Photolack mit Positiv-Resist-Verhalten, enthaltend ein Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit Positiv-Resist-Verhalten nach vorhergehendem Anspruch, mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt Propylenglycolmonomethylether-1,2-acetat (PGMEA, CAS-Nr.: 108-65-6), Methylisobutylketon, n-Propylacetat, Butylacetat, Butyllactat, Ethanol oder Mischungen hiervon, sowie, für den Fall, dass dem Photolack ein Kieselsäure(hetero)poly(co)kondensat mit photolabilisierbarer Gruppe P zugrunde liegt, eine photoaktivierbare Verbindung, die bei Photoaktivierung die photolabilisierbare Gruppe P zersetzt.

14. Photolack nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die photoaktivierbare Verbindung ein Photosäuregenerator ist, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oniumsalzphotosäuregeneratoren, halogenhaltigen Photosäuregeneratoren, sulfonsäure- oder sulfonathaltigen Photosäuregeneratoren.

15. Verfahren zur photochemischen Strukturierung eines Photolacks nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Substrat mit dem Photolack beschichtet und die erhaltene Schicht aus dem Photolack bereichsweise mit Strahlung belichtet wird, wobei

- a) die photoaktivierbare Verbindung, aktiviert wird und dadurch die photolabilisierbare Gruppe P zersetzt wird, oder
- b) die photolabile Gruppe P zersetzt wird.

16. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Photolack nach Belichtung einem Entwicklungsschritt unterzogen wird, wobei die Beschichtung mit einer wässrig-alkalischen Lösung, insbesondere einer wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid behandelt wird.

17. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung nach Auftrag und/oder nach Belichtung thermisch behandelt wird, bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 200°C, weiter bevorzugt von 100 bis 140°C und/oder bevorzugt über einen Zeitraum von 1 s bis 10 min, weiter bevorzugt von 30 s bis 2 min.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

