

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein positiv-arbeitendes lichtempfindliches Gemisch, insbesondere ein Photoresistgemisch, im wesentlichen bestehend aus einem Bindemittel und einer lichtempfindlichen Verbindung.

Die Herstellung von positiv-arbeitenden Photoresistgemischen ist bekannt (US-A-3,666,473, US-A-4,115,128, US-A-4,173,470 und US-A-4,550,069). Dabei handelt es sich im wesentlichen um Kombinationen eines alkalilöslichen Novolakharzes bzw. eines Polyvinylphenols mit einer lichtempfindlichen Verbindung, gewöhnlich einer substituierten o-Chinondiazidverbindung. Die Harze und lichtempfindlichen Substanzen sind in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und werden als dünne Schicht bzw. Beschichtung auf einen geeigneten Schichtträger aufgebracht.

Die Novolak- bzw. Polyvinylphenolkomponenten dieser Photoresistgemische sind zwar in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich, die lichtempfindlichen o-Chinondiazidverbindungen wirken allerdings als Auflösungsverzögerer auf das Harz. Wenn jedoch bestimmte Bereiche des beschichteten Trägers mit aktinischer Strahlung belichtet werden, erfährt die lichtempfindliche Verbindung eine durch die Bestrahlung induzierte strukturelle Umwandlung, und die belichteten Bereiche der Beschichtung werden löslicher als die unbelichteten. Aufgrund dieses Löslichkeitsunterschiedes lösen sich die belichteten Bereiche der Photoresistschicht in einer alkalischen Entwicklerlösung, so daß auf dem Träger ein positives Reliefbild entsteht.

In den meisten Fällen wird der belichtete und entwickelte Träger mit einer Ätzlösung behandelt, wobei die Photoresistschicht die nicht belichteten Bereiche des Trägers vor dem Ätzmittel schützt.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren auf dem Träger erzeugte Reliefbild eignet sich für verschiedene Anwendungszwecke, zum Beispiel als Maske oder Bild, beispielsweise bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen in der Mikroelektronik.

Wichtige Eigenschaften für die kommerzielle Nutzung eines Photoresists sind die folgenden: Lichtempfindlichkeit, Entwicklungskontrast, Bildauflösung und Haftung des Resists auf dem Träger.

Hohe Lichtempfindlichkeit ist für einen Photoresist insbesondere dann wichtig, wenn er für Anwendungen eingesetzt wird, bei denen mehrere Belichtungen erforderlich sind, z.B. bei der Erzeugung von Mehrfachbildern in einem Wiederholungsverfahren oder in Fällen, in denen Licht mit abgeschwächter Intensität verwendet wird, z.B. in der Projektionsbelichtungstechnik, bei der das Licht eine Reihe von Objektiven und monochromatischen Filtern durchläuft.

Unter Entwicklungskontrast ist der Unterschied zwischen dem Prozentanteil des Schichtverlusts in den belichteten Bereichen nach dem Entwickeln und dem Prozentanteil des Schichtverlusts in den unbelichteten Bereichen (Dunkelabtrag) zu verstehen. Normalerweise wird ein resistbeschichteter Träger nach dem Belichten so lange entwickelt, bis die Schicht sich in den belichteten Bereichen im wesentlichen vollständig abgelöst hat. Der Entwicklungskontrast kann daher dadurch bestimmt werden, daß nach dem vollständigen Ablösen der belichteten Schichtbereiche der Prozentanteil des Schichtverlusts in den unbelichteten Bereichen gemessen wird.

Unter Auflösung des Resists versteht man die Fähigkeit eines Resistsystems zur Wiedergabe der kleinsten, im gleichen Abstand voneinander angeordneten Linienpaare und der zugehörigen Zwischenräume einer für die Belichtung verwendeten Maske, mit einem hohen Grad an Flankensteilheit des Bildes in den entwickelten belichteten Zwischenräumen.

Für viele technische Anwendungen, insbesondere für die Herstellung von Halbleiterbauelementen in der Mikroelektronik, muß ein Photoresist einen hohen Auflösungsgrad aufweisen, wenn er sehr kleine Linien- und Zwischenraumbreiten (in der Größenordnung von 1 µm) wiedergeben soll.

Die Fähigkeit eines Resists zur Wiedergabe sehr kleiner Abmessungen in der Größenordnung von 1 µm und darunter ist bei der Herstellung von LSI-Schaltungen (Large-Scale-Integrated) auf Siliziumchips und ähnlichen Bauteilen von größter Bedeutung. Die Schaltungsdichte auf einem solchen Chip kann bei Einsatz photolithographischer Verfahren nur durch eine Steigerung des Auflösungsvermögens des Resists erhöht werden.

Zur Erzielung der erforderlichen Lichtempfindlichkeit und des gewünschten Kontrastes muß die Konzentration an lichtempfindlichen Verbindungen in dem Photoresistgemisch hoch genug sein, um ein Lösen der unbelichteten Resistbereiche während der Entwicklung zu verhindern. Hohe Konzentrationen an lichtempfindlichen Verbindungen können entweder dadurch erreicht werden, daß man in der Photoresistlösung ein Gemisch aus hochlöslichen und weniger gut löslichen lichtempfindlichen Verbindungen löst oder daß man die Photoresistlösung mit einer lichtempfindlichen Verbindung übersättigt.

Konzentrationen an lichtempfindlicher Verbindung in der Photoresistlösung, die nahe der Sättigungsgrenze liegen, können jedoch die Lagerfähigkeit der Photoresistlösung bedeutend herabsetzen, da die Lösung in diesem Fall zu Instabilität neigt oder ein Ausfallen der lichtempfindlichen Verbindung vor oder bei

der Verwendung des Photoresistgemischs möglich ist. Auf dieses Problem wird in US-A-4,397,937 und US-A-4,526,856 hingewiesen.

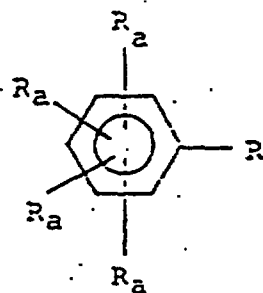
Die Kondensationsprodukte aus 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäure und aromatischen Diolen oder Polyolen stellen eine bedeutende Gruppe von lichtempfindlichen Verbindungen dar. Photoresistgemische, die diese Verbindungen enthalten, zeichnen sich bei Belichtung im mittleren UV-Bereich im allgemeinen durch gute Lichtempfindlichkeit und hervorragenden Kontrast aus. Aber auch hier besteht die Neigung zu geringer Löslichkeit und zu Lösungsinstabilität.

In US-A-4,397,937 wird zur Verbesserung der Löslichkeit vorgeschlagen, als lichtempfindliche Verbindung einen Bisester aus einer 1-Oxo-2-diazonaphthalinsulfonsäure und einem unsymmetrischen primären oder sekundären aliphatischen Diol, das ein Gemisch aus geometrischen Isomeren und Diastereoisomeren ist, einzusetzen. Als 1,2-Naphthochinondiazidsulfonsäuren können sowohl die -4-sulfonsäuren, die -5-sulfonsäuren als auch Mischungen der beiden eingesetzt werden, bei denen eine Hydroxylgruppe des unsymmetrischen aliphatischen Diols mit einer 1,2-Naphthochinon-5-sulfonsäure verestert, während die andere Hydroxylgruppe mit einer 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäure verestert wird. Es kommen allerdings nur bestimmte unsymmetrische aliphatische Diole in Betracht.

In US-A-4,526,856 wird versucht, die Probleme, die bei der Erhöhung der Konzentration der lichtempfindlichen Verbindungen auftreten, durch eine Veränderung des Lösemittelsystems der Photoresistgemische zu umgehen. In bestimmten, genau einzuhaltenden Mischungsverhältnissen führt die Verwendung eines Lösemittelgemisches aus Cyclopentanone, bzw. Cyclopentanone und Cyclohexanon, und einem aliphatischen Alkohol zu gutem Lösungsverhalten.

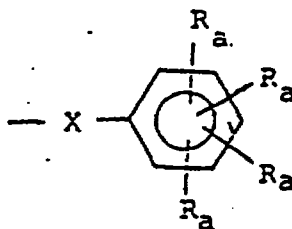
Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein lichtempfindliches Gemisch vorzuschlagen, welches auch bei höheren Konzentrationen der lichtempfindlichen Verbindung ausgezeichnete Lösungseigenschaften und eine verbesserte Lagerstabilität aufweist, ohne bezüglich der erzielbaren Lichtempfindlichkeit und des Kontrastes Nachteile zu zeigen.

Erfindungsgemäß wird ein lichtempfindliches Gemisch vorgeschlagen, enthaltend ein in wässrigen Systemen unlösliches, in wässrig-alkalischen und organischen Lösemitteln lösliches, zumindest aber quellbares Bindemittel sowie eine lichtempfindliche Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Verbindung ein Kondensationsprodukt ist aus einer Phenolverbindung der Formel I

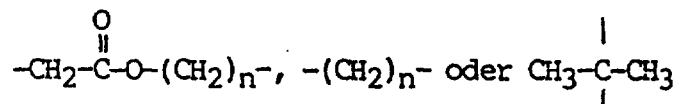
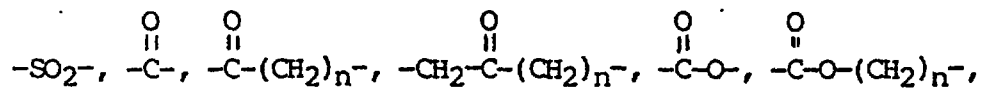


(I)

in der
R Wasserstoff, -X-Rb oder



darstellt,
Ra Wasserstoff, eine OH-Gruppe, Halogen oder eine niedere Alkylgruppe darstellt, wobei mindestens zwei und höchstens sechs Ra-Gruppen OH-Gruppen sind,
X eine C-C-Bindung, -O-, -S-

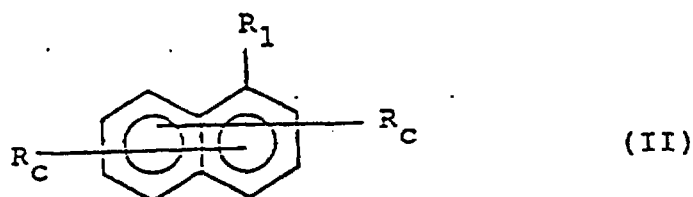


darstellt,

n 1 oder 2 bedeutet und

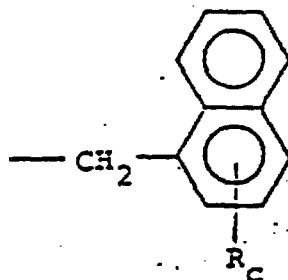
R_b Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

oder der Formel II



in der

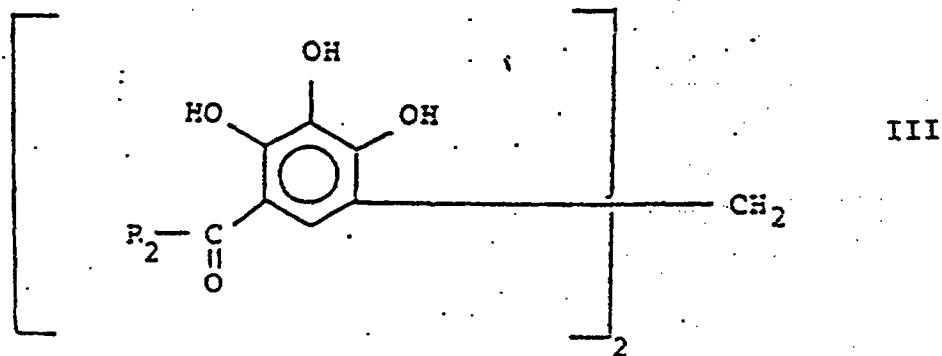
R₁ Wasserstoff oder



bedeutet und

R_c Wasserstoff, oder eine OH-Gruppe bedeutet, wobei mindestens zwei R_c-Gruppen OH-Gruppen sind;

oder der Formel III



in der

R₂ Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

mit einer Mischung aus einem 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurechlorid (Diazoverbindung) und einem organischen Säurehalogenid der Formel IV

W-R₃ (IV)

in der
W

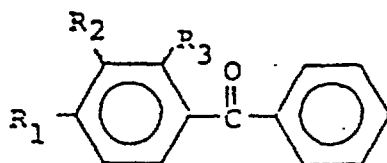


oder -SO₂-V bedeutet, wobei V ein Halogen darstellt, und R₃ eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet.

Erfindungsgemäß wird außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials vorgeschlagen, bei dem ein geeigneter Träger mit einem Photoresistgemisch im wesentlichen bestehend aus einem Bindemittel und einer lichtempfindlichen Verbindung der vorstehend beschriebenen Art beschichtet wird, der beschichtete Träger mittels UV-Strahlung bildmäßig belichtet wird, und schließlich die belichteten Schichtteile mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler vom Träger entfernt werden.

Erfindungsgemäß wird dem Ausfallen der lichtempfindlichen Verbindungen und der damit verbundenen Instabilität und geringen Lagerfähigkeit von Photoresistlösungen dadurch entgegengewirkt, daß ein Mischester aus Phenolverbindungen mit 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäure und einer nicht lichtempfindlichen organischen Säure eingesetzt werden. Beim Einsatz dieser Mischester aus Diazoverbindung und organischer Säure mit einem alkalilöslichen Bindemittel erhöht sich die Haltbarkeit und Lagerfähigkeit der Gemische, wobei im Vergleich mit anderen lichtempfindlichen Gemischen, die lediglich Ester der Diazoverbindung enthalten, die Lichtempfindlichkeit und der Entwicklungskontrast nicht reduziert sind.

Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Verbindungen werden durch Kondensation von Phenolverbindungen mit einem Gemisch aus der Diazoverbindung und einem organischem Säurehalogenid erhalten. Das Molverhältnis von Diazoverbindung zu organischem Säurehalogenid in dem Gemisch liegt zwischen 1:1 und 39:1, bevorzugt zwischen 4:1 und 19:1, insbesondere zwischen 85:15 und 93:7. Beispielsweise wird 1 Mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon mit einem Gemisch im Mischungsverhältnis 9:1 aus 2,7 Mol Diazoverbindung und 0,3 Mol Methansulfonsäurechlorid kondensiert. Die erhaltene lichtempfindliche Verbindung umfaßt Einheiten der allgemeinen Formel



in der R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander jeweils eine 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonyloxygruppe (Diazoverbindung) oder eine Methansulfonyloxygruppe bedeuten können.

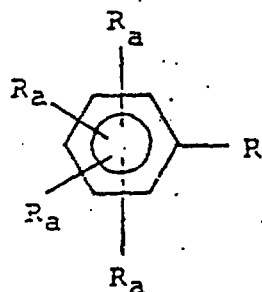
Erfindungsgemäß werden lichtempfindliche Verbindungen vorgeschlagen, die durch Kondensation der Phenolverbindungen mit Gemischen aus Diazoverbindung und organischen Säurehalogeniden erhalten werden. Die Diazokomponente und die Säurehalogenidkomponente des Gemischs können gleichzeitig oder nacheinander mit der Phenolverbindung kondensiert werden.

Die Umsetzung des Gemisches aus Diazoverbindung und organischem Säurehalogenid mit den Phenolverbindungen erfolgt vorzugsweise in stöchiometrischen Verhältnissen. Doch müssen die Phenolverbindungen nicht vollständig verestert sein; es können auch kleinere als stöchiometrische Mengen an Diazoverbindung und organischem Säurehalogenid mit den Phenolverbindungen umgesetzt werden.

Die Gesamtmenge der mit den Phenolverbindungen umgesetzten Mischung aus Diazoverbindung und organischem Säurehalogenid sollte so bemessen sein, daß eine lichtempfindliche Verbindung erhalten wird, die eine ausreichende Löslichkeit des lichtempfindlichen Gemisches in alkalischem Medium nach dem Belichten gewährleistet.

Die Phenolverbindungen, die für die Kondensation mit dem Gemisch aus Diazoverbindung und organischem Säurehalogenid geeignet sind, entsprechen den nachstehend beschriebenen allgemeinen Formeln I), II), oder III):

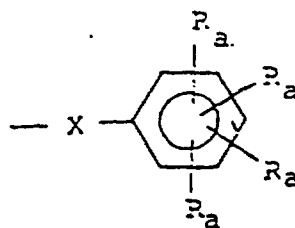
I)



(I)

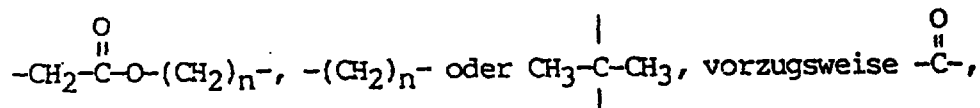
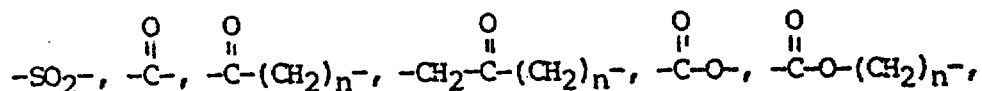
in der
R

Wasserstoff, -X-R_b oder



darstellt,

R_a Wasserstoff, eine OH-Gruppe, Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, oder eine niedere Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen darstellt, besonders bevorzugt Wasserstoff und OH-Gruppen, wobei mindestens zwei und höchstens sechs R_a-Gruppen OH-Gruppen sind,
X eine C-C-Bindung, -O-, -S-,

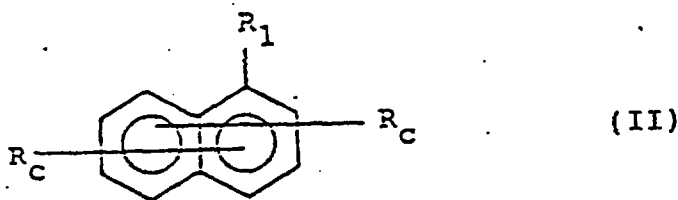


darstellt,

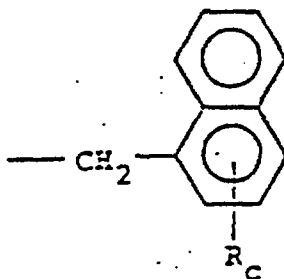
n 1 oder 2 bedeutet und

R_b Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, wobei die Alkylgruppe bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 C-Atome besitzt, die Arylgruppe bevorzugt eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe ist, und die Alkyl-, bzw. Arylgruppe als Substituenten gegebenenfalls niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, niedere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogenatome, insbesondere Chlor oder Brom, aufweisen; besonders bevorzugt ist eine unsubstituierte Phenylgruppe;

II)

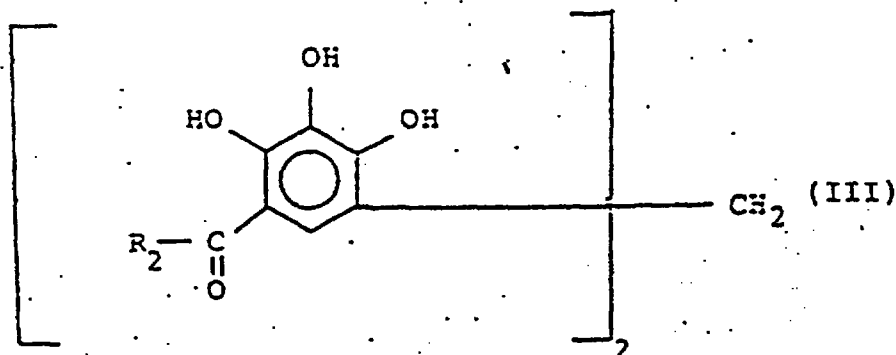


in der
R₁ Wasserstoff oder



R_c bedeutet und
Wasserstoff oder eine OH-Gruppe bedeutet, wobei mindestens zwei R_c-Gruppen OH-Gruppen
sind; oder

(III)



in der
R₂

Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, wobei die Alkylgruppe bevorzugt 1 bis 20 C-Atome besitzt, gerade oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls Halogenatome oder niedere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen als Substituenten aufweist; die Arylgruppe bevorzugt 1 bis 10 C-Atome besitzt, bevorzugt einkernig ist und gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogenatome als Substituenten aufweist. Dabei werden Verbindungen, in denen R₂ eine Arylgruppe, insbesondere eine Phenylgruppe darstellt, bevorzugt.

Zu den Phenolverbindungen nach der allgemeinen Formel (I) zählen vorzugsweise:
Hydroxylgruppen tragende Benzolverbindungen, wie z.B.

1,2-Dihydroxybenzol,
1,3-Dihydroxybenzol,
1,4-Dihydroxybenzol,

1,2,3-Trihydroxybenzol,
1,2,4-Trihydroxybenzol,
1,3,5-Trihydroxybenzol.;

Dihydroxybenzophenone, wie z.B.

- 2,2'-Dihydroxybenzophenon,
 2,3'-Dihydroxybenzophenon,
 2,4-Dihydroxybenzophenon,
 2,4'-Dihydroxybenzophenon,
 5 2,5-Dihydroxybenzophenon,
 3,3'-Dihydroxybenzophenon,
 4,4'-Dihydroxybenzophenon.;
 Trihydroxybenzophenone, wie z.B.
 2,2',6-Trihydroxybenzophenon,
 10 2,3,4-Trihydroxybenzophenon,
 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon,
 2,4,6-Trihydroxybenzophenon,
 3,4,5-Trihydroxybenzophenon.;
 Tetrahydroxybenzophenone, wie z.B.
 15 2,2',3,4-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,2',4,6'-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,2',5,6'-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,3',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,3',4,6-Tetrahydroxybenzophenon,
 2,4,4',6-Tetrahydroxybenzophenon,
 3,3',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon.;
 Pentahydroxybenzophenone;
 Hexahydroxybenzophenone;
 25 Dihydroxy- und Trihydroxy-phenyl-alkyl-ketone, wie z.B.
 2,4-Dihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 2,5-Dihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 3,4-Dihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 3,5-Dihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 30 2,3,4-Trihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 3,4,5-Trihydroxyphenyl-alkyl-ketone,
 2,4,6-Trihydroxyphenyl-alkyl-ketone.
 wobei vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt sind, eingesetzt
 werden, wie z.B. Methyl, Ethyl, Butyl, n-Hexyl, Heptyl, Decyl, Dodecyl;
 35 Dihydroxyphenyl-aralkyl-ketone;
 Trihydroxyphenyl-aralkyl-ketone;
 Dihydroxydiphenyle;
 Trihydroxydiphenyle, wie z.B.
 2,2',4-Trihydroxydiphenyl;
 40 Tetrahydroxydiphenyl, wie z.B.
 2,2',4,4'-Tetrahydroxydiphenyl;
 Dihydroxydiphenylether;
 Dihydroxydibenzylether;
 Dihydroxydiphenylalkane, vorzugsweise mit niederen Alkylketten, wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen.;
 45 Dihydroxybenzoesäure;
 Trihydroxybenzoesäuren;
 Dihydroxy- und Trihydroxy-benzoesäurealkylester, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome,
 insbesondere 1 bis 8 C-Atome besitzt, wie z.B.
 n-Butyl-2,4-, -2,5-, -3,4- und -3,5-dihydroxybenzoat,
 50 2,4,4-Trimethylpentyl-2,4-dihydroxybenzoat.;
 Dihydroxy- und Trihydroxybenzoesäurephenylester;
 Dihydroxy-, Trihydroxy-, und Tetrahydroxydiphenylsulfide,
 wie z.B. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid;
 Dihydroxydiphenylsulfone;
 55 Dihydroxy- und Trihydroxyphenylnaphthylketone, wie z.B.
 2,3,4-Trihydroxyphenylnaphthyl-I-keton;
 und ähnliche Verbindungen.

Zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen wenigstens eine R_a-Gruppe ein Halogen-

atom oder eine niedere Alkylgruppe darstellt, gehören beispielsweise

2,4-Dihydroxy-3,5-dibrombenzophenon,

5-Brom-2,4-dihydroxybenzoesäure und ihre Ester,

2,4,2',4'-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetrabromdiphenyl,

5 4,4'-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-5,5'-di-tert.-butyldiphenyl,

4,4'-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-5,5'-di-tert.butyldiphenylsulfid, 2,4,2',4'-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetrabromodiphenylsulfon und ähnliche Verbindungen.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden Benzophenone, insbesondere die Trihydroxybenzophenone, werden als Phenolverbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt eingesetzt.

10 Zu den Phenolverbindungen der allgemeinen Formel (II) gehören vorzugsweise folgende Verbindungen:

Dihydroxynaphthaline, wie z.B.

1,2-Dihydroxynaphthalin,

1,4-Dihydroxynaphthalin,

1,5-Dihydroxynaphthalin,

15 1,6-Dihydroxynaphthalin,

1,7-Dihydroxynaphthalin,

1,8-Dihydroxynaphthalin,

2,3-Dihydroxynaphthalin,

2,6-Dihydroxynaphthalin,

20 2,7-Dihydroxynaphthalin,;

Dihydroxydinaphthylmethane, wie z.B.

2,2'-Dihydroxydinaphthylmethan.

Die Dihydroxynaphthaline werden bevorzugt eingesetzt.

Die Hydroxylgruppen der Dihydroxynaphthaline können sich dabei sowohl an einem Kern, als auch an beiden Kernen des Naphthalinmoleküls befinden.

25 Zu den Phenolverbindungen der allgemeinen Formel (III) gehören vorzugsweise folgende Verbindungen:

Bis-(3-benzoyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

Bis-(3-acetyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

Bis-(3-propionyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

30 Bis-(3-butyryl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

Bis-(3-hexanoyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

Bis-(3-heptanoyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan,

Bis-(3-decanoyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan und

Bis-(3-octadecanoyl-4,5,6-trihydroxyphenyl)-methan.

35 Die organischen Säurehalogenide, die neben den 1,2-Napththochinon-4-sulfonsäurechloriden zur Herstellung der Mischester herangezogen werden, entsprechen der allgemeinen Formel IV

W-R₃ (IV)

40 in der
W



45

oder -SO₂-V darstellt, wobei V Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bedeutet und R₃ eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe darstellt; dabei besitzen die Alkylgruppen bevorzugt 1 bis 20 C-Atome, sind gerade- oder verzweigt-kettig und weisen gegebenenfalls Halogenatome, insbesondere Brom oder Chlor, oder niedere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen als Substituenten auf; die Arylgruppen besitzen bevorzugt 6 bis 10 C-Atome, sind bevorzugt einkernig und weisen gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogenatome, bevorzugt Br oder Cl, als Substituenten auf; Phenylgruppen werden bevorzugt; ganz besonders werden Alkylgruppen, insbesondere niedere Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt.

55

Zu den organischen Säurehalogeniden der vorstehenden Formel zählen beispielsweise Alkylsulfonylhalogenide, wie z.B. Methansulfonylchlorid,

Ethansulfonylchlorid,
 Propansulfonylchlorid,
 n-Butansulfonylchlorid,
 Dodecansulfonylchlorid.;

- 5 Arylsulfonylchloride, wie z.B.
 Benzolsulfonylchlorid,
 Naphthalinsulfonylchloride.;
- 10 Acylhalogenide, wie z.B.
 Acetylchlorid,
 Butanoylchlorid,
 Valeroylchlorid,
 Benzoylchlorid,
 Benzoylbromid,
 Naphthoylchloride.

- 15 Bevorzugt werden niedere Alkylsulfonylhalogenide und niedere Alkylacylhalogenide mit 1 bis 6 C-Atomen, sowie Benzolsulfonylhalogenide und Benzoylhalogenide. Die Säurehalogenide können gegebenenfalls substituiert sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische, insbesondere von Photoresists, erfolgt durch Mischen der lichtempfindlichen Verbindungen mit alkalilöslichen Harzen, Lösemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Geeignete alkalilösliche Harze sind beispielsweise Novolake und Polyvinylphenole.

Alkalilösliche Novolake, die für die Herstellung von lichtempfindlichen Gemischen verwendet werden können, sind bekannt. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Novolake ist in "Chemistry and Application of Phenolic Resins" (Chemie und Anwendung von Phenolharzen), von A. Knop und W. Scheib, Springer

- 25 Verlag, New York, 1979, Kapitel 4, beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische werden der Novolak oder das Polyvinylphenol und die lichtempfindliche Verbindung in einem Lösemittel gelöst. Hierfür geeignete Lösemittel sind beispielsweise Glykolether, wie z.B. Ethylenglykolmonomethylether und Ethylenglykolmonoethylether oder auch deren Acetate wie Propylenglykolmethyletheracetat; Ester, wie z.B. Ethylacetat und

- 30 Butylacetat; Ketone, wie z.B. Methylethylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol und Xylol. Gemische aus diesen Lösemitteln können ebenfalls eingesetzt werden. Die genaue Auswahl des Lösemittels, bzw. Lösemittelgemisches, hängt im Einzelfall unter anderem von dem jeweiligen Beschichtungsverfahren, der gewünschten Schichtdicke, den Trocknungsbedingungen, der Löslichkeit der einzelnen Komponenten und der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösemittels nach der Beschichtung des Trägers mit dem Photoresistgemisch ab.

Dem erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemisch können vor dem Aufbringen auf einen Schichtträger noch Zusätze, wie z.B. Farbstoffe, Verlaufmittel, Weichmacher, Haftvermittler, Entwicklungsbeschleuniger und Tenside, z.B. nichtionische Tenside, zugegeben werden.

In bevorzugter Ausführung liegt der Gehalt an festen Bestandteilen des lichtempfindlichen Gemisches für den Novolak oder das Polyvinylphenol bei etwa 15 bis 99 Gewichtsprozent, für die lichtempfindliche Verbindung bei etwa 1 bis 85 Gewichtsprozent. Insbesondere ist das Bindemittel in einem Anteil von etwa 50 bis 97 Gewichtsprozent, und ganz besonders bevorzugt von etwa 65 bis 93 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der festen Bestandteile, in dem Gemisch enthalten. Der Anteil an lichtempfindlicher Verbindung liegt insbesondere bei etwa 3 bis 50 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt bei etwa 7 bis

- 45 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der festen Bestandteile des Gemischs. Zur Herstellung des lichtempfindlichen Gemisches werden das Bindemittel und die lichtempfindliche Verbindung so mit dem Lösemittel gemischt, daß das Lösemittel in einem Anteil von etwa 40 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 60 bis 85 Gewichtsprozent, und insbesondere von etwa 65 bis 80 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Gemisches, vorhanden ist.

Farbstoffe, die als Zusätze für die erfindungsgemäßen Photoresistgemische verwendet werden können, sind zum Beispiel Methylviolett 2B (C.I. 42 535), Kristallviolett (C.I. 42 555), Malachitgrün (C.I. 42 000), Victoriablau B (C.I. 44 045) und Neutralrot (C.I. 50 040). Diese Farbstoffe werden in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, zugesetzt. Die Farbstoffzusätze verringern die Rückstreuung von Licht vom Träger und tragen so zu

- 55 einer verbesserten Auflösung bei.

Verlaufmittel können in einer Menge bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, eingesetzt werden.

Geeignete Weichmacher sind zum Beispiel Phosphorsäuretri-(β -chloroethyl)-ester, Stearinsäure, Dicamp-

her, Polypropylen, Acetalharze, Phenoxyharze und Alkydharze, die in Anteilen von 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, zugesetzt werden können. Die Weichmacherzusätze verbessern die Beschichtungseigenschaften des Gemischs und ermöglichen das Auftragen in einer glatten und gleichmäßig dicken Schicht auf den Schichtträger.

Geeignete Haftvermittler zur besseren Haftung des Gemisches auf dem Träger sind zum Beispiel β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, p-Methyldisilanmethylemethacrylat, Vinyltrichlorsilan und γ -Aminopropyltriethoxysilan in einem Anteil bis zu 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung.

Als Entwicklungsbeschleuniger können beispielsweise Pikrinsäure, Nicotinsäure oder Nitrozimtsäure in einem Anteil bis zu 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, zugegeben werden. Diese Beschleuniger führen dazu, daß die Löslichkeit der lichtempfindlichen Schicht sowohl in den belichteten als auch in den unbelichteten Bereichen zunimmt. Sie werden deshalb bei solchen Anwendungen eingesetzt, bei denen es in erster Linie auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ankommt. Während die belichteten Bereiche der Photoresistschicht durch den Zusatz von Beschleunigern vom Entwickler schneller gelöst werden, bewirken die Entwicklungsbeschleuniger gleichzeitig aber auch einen größeren Verlust an Photoresistschicht aus den unbelichteten Bereichen, so daß eventuell ein gewisser Grad an Kontrast verloren geht.

Als nicht-ionische Tenside können zum Beispiel

Nonylphenoxy-poly(ethylenoxy)-ethanol,

Octylphenoxy(ethylenoxy)-ethanol, und

Dinonylphenoxy-poly(ethylenoxy)-ethanol in einem Anteil bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gemeinsame Gewicht von Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird ferner ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, im wesentlichen bestehend aus dem oben beschriebenen lichtempfindlichen Gemisch und einem Träger, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Photoresistschablone unter Verwendung des Aufzeichnungsmaterials:

Das lichtempfindliche Gemisch kann nach einem der in der Photoresisttechnik üblichen Verfahren, wie Tauchen, Sprühen und Aufschleudern, auf einen Träger aufgebracht werden. Beim Aufschleudern kann zum Beispiel der Prozentanteil an Feststoffen in der Resistlösung so eingestellt werden, daß sich in Abhängigkeit von der im Einzelfall verwendeten Aufschleudervorrichtung und der für den Aufschleudervorgang angesetzten Zeitspanne eine Beschichtung in der gewünschten Dicke ergibt. Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind: Silicium, Aluminium oder polymere Harze, Siliciumdioxid, dotiertes Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Tantal, Kupfer, polykristallines Silicium (polysilicon), Keramik und Aluminium/Kupfer-Legierungen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten lichtempfindlichen Gemische eignen sich insbesondere zum Auftragen auf Silicium-Wafern, die eine Schicht aus thermisch gezüchtetem Siliciumdioxid tragen, wie sie bei der Herstellung von Mikroprozessoren und anderen in der Mikroelektronik verwendeten Halbleiterbauelementen verwendet werden. Ebenso kann auch ein Wafer aus Aluminium mit einer Aluminiumoxidschicht eingesetzt werden. Der Träger kann auch aus verschiedenen polymeren Harzen, insbesondere aus transparenten Polymeren, wie zum Beispiel Polyestern, bestehen.

Nach dem Auftragen des lichtempfindlichen Gemisches auf den Schichtträger wird der Träger einer Vortrocknung bei etwa 80 bis 105 °C unterworfen. Diese Wärmebehandlung wird so lange fortgeführt, bis das Lösemittel im wesentlichen vollständig verdampft ist und eine dünne Schicht von etwa 1 µm auf dem Schichtträger zurückbleibt.

Der beschichtete Träger wird anschließend in bekannter Weise mittels aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, durch geeignete Masken, Negative, Schablonen, usw. bildmäßig belichtet.

Die bildmäßig belichteten Aufzeichnungsmaterialien werden in eine wäßrig-alkalische Entwicklerlösung getaucht, wobei die Lösung vorzugsweise durch Durchblasen von Stickstoff stark bewegt wird.

Nach dem Herausnehmen der entwickelten Wafer aus der Entwicklerlösung kann eine Wärmenachbehandlung bzw. Einbrennbehandlung durchgeführt werden, um die Haftung und die chemische Beständigkeit der Schicht gegen Ätzlösungen und andere Substanzen zu erhöhen. Die Wärmebehandlung nach dem Entwickeln kann aus einer Ofenhärtung von Schicht und Träger bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes der Schicht bestehen.

Für industrielle Anwendungen, insbesondere bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen auf Siliciumträgern mit einer Siliciumdioxidschicht können die entwickelten Träger mit einer gepufferten Ätzlösung auf der Basis von Flußsäure behandelt werden. Die erfindungsgemäßen Photoresistgemische sind gegen derartige Ätzlösungen auf Säurebasis resistent und gewährleisten einen wirksamen Schutz der unbelichteten, mit dem Photoresistgemisch beschichteten Stellen des Trägers.

Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische eignen sich bevorzugt als Photoresistgemische. Sie können allerdings auch als lichtempfindliche Gemische für die Druckplattenherstellung und für Farbprüf-

folien Verwendung finden.

Herstellung lichtempfindlicher Verbindungen

Die Herstellung von lichtempfindlichen Verbindungen auf der Basis von Naphthochinondiaziden ist beispielhaft in US-A-3,046,118, US-A-3,106,645 und US-A-4,397,937 beschrieben. Die lichtempfindlichen Verbindungen für das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch werden durch Kondensation des 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonsäurechlorids und des organischen Säurehalogenids mit einer mehr als eine Hydroxylgruppe enthaltenden Phenolverbindung des Typs I bis III in Gegenwart einer säurebindenden Substanz hergestellt. Die so erhaltenen lichtempfindlichen Verbindungen können gegebenenfalls noch gereinigt werden.

Für die Durchführung der Reaktion geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, p-Dioxan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Pyridin, usw.

Die Säure bindende Substanz kann anorganisch sein, z.B. Natriumcarbonat, oder organisch, z.B. ein Natriumsalz einer schwachen organischen Säure, ein tertiäres Amin, z.B. Triethylamin oder ein Pyridin-derivat).

Beispiel I

Es wird ein mit 10 Mol-% Methansulfonylchlorid modifizierter 2,3,4-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazidsulfonsäuretriester hergestellt. Dafür werden 23,0 g 2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 72,6 g 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurechlorid (Diazoverbindung) in 350 ml Aceton miteinander verrührt. 3,6 g Methansulfonylchlorid werden hinzugefügt. Dann werden 36,4 g Triethylamin langsam tropfenweise zugegeben, wobei die Innentemperatur bei 30 °C gehalten wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unter 15 °C abgekühlt, mit Aktivkohle und Kieselgur behandelt, filtriert, mit 350 ml Aceton gewaschen und in 3,5 Liter 1 N Salzsäure aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wird abgefiltert, mit Wasser gewaschen und in einem Umluftschrank bei einer Temperatur unter 40 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85,9 g, entsprechend 97,5 % d.Th.

Das so erhaltene Produkt kann gegebenenfalls noch gereinigt werden.

Das beschriebene Herstellungsverfahren ist nicht das einzig mögliche. Jeder Fachmann kann durch Variieren der verwendeten Lösemittel, Basen oder Reaktionsbedingungen ohne weiteres zu vergleichbaren Produkten gelangen.

Nach dem vorstehend beschriebenen Beispiel werden eine Reihe von Kondensationsprodukten hergestellt, in denen die Molverhältnisse von Diazoverbindung zum organischen Säurehalogenid entsprechend den Tabellen I und 2 geändert werden.

Zum Vergleich wird 2,3,4-Trihydroxybenzophenon mit 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonylchlorid im Molverhältnis 1:3 kondensiert.

Lösungsstabilität

Nach dem bereits beschriebenen Verfahren werden lichtempfindliche Gemische hergestellt. Die Gemische mit den unterschiedlichen lichtempfindlichen Verbindungen werden in einer gefilterten Lösung aus 24 % Novolakharz und 76 % Propylenglykoldimethylätheracetat (PGMEA) gelöst. Die Resistgemische werden so eingestellt, daß das Absorptionsvermögen der lichtempfindlichen Verbindung bei einer Wellenlänge von 377 nm 1,0 l/g · cm beträgt. Wenn beispielsweise eine Probe von 30 mg 2,3,4-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester in einem Liter Aceton bei 377 nm ein Absorptionsvermögen von 0,731 besitzt, hat das Photoresistgemisch folgende Zusammensetzung:

4,1 %	lichtempfindliche Verbindung
23,0%	Novolakharz
72,9%	PGMEA

Die Photoresist-Versuchslösungen werden zunächst durch ein Ertel-Filter Nr. 8 und anschließend durch ein Fluoropore-Filter (Herst. Millipore Corporation) mit Filteröffnungen von 0,2 bis 0,5 µm Durchmesser abfiltriert. Die Versuchslösungen werden unter Lichtausschluß 5 Tage in einem Trockenschrank bei einer konstanten Temperatur von 50 °C gelagert. Anschließend wird untersucht, ob sich ein sichtbarer Niederschlag abgesetzt hat. Falls ja, hat die jeweilige Lösung die Stabilitätsprüfung nicht bestanden. Die Testergebnisse für eine Reihe modifizierter und unmodifizierter Photoresistgemische sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle 1

Lichtempfindl. Verbindung	Modifizierung (Mol-%)	Lösungsstabilität
A	keine	nicht bestanden
B	keine	nicht bestanden
C	keine	nicht bestanden
D	2,5 % Methansulfonylchlorid	bestanden
E	2,5 % Methansulfonylchlorid	bestanden
F	5 % Methansulfonylchlorid	bestanden
G	5 % Methansulfonylchlorid	bestanden
H	10 % Methansulfonylchlorid	bestanden
I	10 % Methansulfonylchlorid	bestanden
J	10 % Methansulfonylchlorid	bestanden
K	20 % Methansulfonylchlorid	bestanden
L	20 % Methansulfonylchlorid	bestanden
M	10 % Ethansulfonylchlorid	bestanden
N	10 % Benzolsulfonylchlorid	bestanden
O	10 % Valerylchlorid	bestanden
P	10 % Dichlorbenzoylchlorid	bestanden

(1) Die lichtempfindlichen Verbindungen der Proben wurden durch Umsetzen von 2,3,4-Trihydroxybenzophenon mit einer stöchiometrischen Menge eines Gemischs aus Diazoverbindung und organischem Säurehalogenid hergestellt. Die Zahlen in dieser Spalte geben die jeweilige Menge an organischem Säurehalogenid in den Gemischen an. In den Versuchen, bei denen keine Modifizierung stattfand, wurde das 2,3,4-Trihydroxybenzophenon nur mit der Diazoverbindung kondensiert.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die modifizierten lichtempfindlichen Verbindungen Gemische mit besserer Lösungsstabilität ergeben als die unmodifizierten lichtempfindlichen Verbindungen.

Durch die Wahl des Lösemittelsystems kann die Möglichkeit zur Herstellung einer Lösung aus einer bestimmten lichtempfindlichen Verbindung beeinträchtigt werden. Es kommt vor, daß eine lichtempfindliche Verbindung in einem Lösemittelsystem nur schwerlöslich ist, während sie in einem anderen Lösemittelsystem ohne Schwierigkeiten gelöst werden kann. Es ist jedoch allgemein so, daß in Lösemittelsystemen, in denen sowohl die unmodifizierte als auch die entsprechende modifizierte lichtempfindliche Verbindung praktisch allen Fällen ist bei diesen Verbindungen vor Ablauf von 3 Monaten eine Ausfällung zu beobachten. Die einzelnen Ergebnisse des dreimonatigen Lagerungstests sind nachstehend in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Lichtempfindl. Verbindung	Modifizierung(1) (Mol-%)	Lösungsstabilität(2) (Lagerfähigkeit)
------------------------------	-----------------------------	--

B	keine	nicht bestanden
---	-------	-----------------

U	keine	nicht bestanden
---	-------	-----------------

V	keine	nicht bestanden
---	-------	-----------------

F	5 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	--------------------------------	-----------

G	5 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	--------------------------------	-----------

H	10 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	---------------------------------	-----------

Lichtempfindl. Verbindung	Modifizierung(1) (Mol-%)	Lösungsstabilität(2) (Lagerfähigkeit)
------------------------------	-----------------------------	--

I	10 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	---------------------------------	-----------

J	10 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	---------------------------------	-----------

K	20 % Methansulfonyl- chlorid	bestanden
---	---------------------------------	-----------

L	20 % Methansulfonyl-	bestanden
---	----------------------	-----------

(1) s. Tabelle 1

(2) Die Proben wurden nach drei Monaten untersucht.

"Nicht bestanden" bedeutet, daß eine Ausfällung sichtbar stattfand, "bestanden" bedeutet, daß keine Ausfällung erkennbar war.

Die Angaben zeigen, daß die modifizierten lichtempfindlichen Verbindungen im Vergleich mit der unmodifizierten, nur die Diazoverbindung enthaltenden lichtempfindlichen Verbindung eine weitaus geringere Ausfällungsneigung zeigen. Folglich besitzen die mit den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Verbindungen hergestellten Photoresistgemische eine erhöhte Lagerfähigkeit.

Beispiel 2

Mit den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemischen werden Resistansätze formuliert und so eingestellt, daß das Absorptionsvermögen der lichtempfindlichen Verbindung bei einer Wellenlänge von 377 nm $0,76 \pm 0,025$ l/g * cm beträgt. Die jeweils zu prüfende lichtempfindliche Verbindung wird in einer gefilterten Stammlösung aus 24 % Novolakharz und 76 % Propylenglykoldimethylätheracetat gelöst. Anschließend werden die Resistlösungen durch ein Eitel-Filter Nr. 8 filtriert.

Die Photoresistgemische werden zu einer Trockenschichtdicke von 2,0 µm auf Siliciumwafer aufgeschleudert. Die Wafer werden bei 90 °C 30 Minuten getrocknet.

Die ursprüngliche Dicke der Photoresistschichten wird mit einem Rudolph-Dickenmeßgerät ermittelt. Anschließend wird mit unterschiedlichen Dosen UV-Licht (350-450 nm) belichtet. Die Photoresists werden 1 Minute bei 25 °C mit einem metallionenhaltigen alkalischen Entwickler aus KOH und Borsäure, der im Verhältnis 1:3 mit entionisiertem Wasser verdünnt wurde, entwickelt. Bei dieser Entwicklerkonzentration kann der Dunkelabtrag oder Grad der Abtragung nicht-belichteter Resistschichtteile durch den Entwickler im allgemeinen bei 0,005 bis 0,015 µm pro Minute gehalten werden. Anschließend wird die verbliebene Schichtdicke gemessen und so der bei der jeweiligen Energiedosis auftretende Schichtverlust bestimmt.

Die Lichtempfindlichkeit wird anhand einer Kennkurve nach R.W. Wake und M.C. Flanigan, "A Review of Contrast in Positive Photoresists," SPIE Bd. 539, Advances in Resist Technology and Processing II (1985, S. 291) gemessen, wobei der Schichtdickenverlust nach einer Entwicklungsdauer von einer Minute gegen den Logarithmus der UV-Belichtungsdosis aufgetragen wird. Durch Interpolieren dieser Kurve auf einen Schichtdickenverlust von 1 µm wird der jeweilige Lichtempfindlichkeitswert in mJ/cm² erhalten. Die Neigung des linearen Teils der Kurve gibt den Kontrast an.

Die Ergebnisse, die bei der Prüfung der Lichtempfindlichkeit, des Kontrasts und des Dunkelabtrags mehrerer Photoresistgemische erzielt werden, in denen erfindungsgemäß lichtempfindliche Verbindungen enthalten sind, sind in Tabelle 4 zusammenfassend dargestellt und werden mit Photoresistgemischen verglichen, die nichtmodifizierte lichtempfindliche Verbindungen enthalten. Statistische Vergleichswerte werden erhalten, indem man drei Photoresistproben untersucht, die einen unmodifizierten 2,3,4-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester (nur mit Diazoverbindung hergestellt) enthalten. Jede Probe wird dreimal einer Lichtempfindlichkeits- und Kontrastmessung unterzogen, so daß insgesamt 9 Datensätze erhalten werden. Der Abweichungsbereich der Lichtempfindlichkeit (mJ/cm²) von der mittleren Lichtempfindlichkeit beträgt ± 10 %. Die absolute Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Lichtempfindlichkeitswert beträgt 20 Prozent, bezogen auf den unteren Wert. Auch der Abweichungsbereich der einzelnen Kontrastwerte vom Mittelwert beträgt ± 10 Prozent; die absolute Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Meßwert beträgt in diesem Fall 24 Prozent, ebenfalls bezogen auf den unteren Wert.

Die in Tabelle 3 dargestellten Prüfungsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Photoresistgemische auch bezüglich ihrer Kopiereigenschaften den analogen unmodifizierten Gemischen nicht nachstehen.

1. Lichtempfindliches Gemisch, enthaltend ein in wässrigen Systemen unlösliches, in wässrig alkalischen und organischen Lösemitteln lösliches, zumindest aber quellbares Bindemittel sowie eine lichtempfind-

Tabelle 3

Lichtempfindl. Verbindung Nr.	Modifizierung (Mol-%)	Absorptionsvermögen (1/g·cm bei 377nm)	Dunkelabtrag (/µm/min.)	Lichtempfindlichk.(1) (% höher(-) bzw. nie- driger (+) als Verjl.- wert)	Bildkontrast(2) (% höher (+) bzw. niedriger (-) als Vergleichswert)
D	2,5 % Methan- sulfonylchlorid	0,762	0,007	+4	0
F	5 % Methan- sulfonylchlorid	0,759	0,011	+22	+15
G	5 % Methan- sulfonylchlorid	0,782	0,009	+13	+16
H	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,758	0,006	-3	+3
I	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,752	0,003	+8	-3
J	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,778	0,001	+6	-2
K	20 % Methan- sulfonylchlorid	0,775	0,005	+43	+23
L	20 % Methan- sulfonylchlorid	0,770	0,006	+54	+18
M	10 % Ethan- sulfonylchlorid	0,756	0,011	+16	+12
N	10 % Benzol- sulfonylchlorid	0,775	0,007	+39	+6
O	10 % Valeryl- chlorid	0,770	0,010	+29	-17
P	10 % Dichlorben- zoylchlorid	0,767	0,008	+38	-15

(1) Die typischen Lichtempfindlichkeiten von Standards 2,3,4,-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester betragen bei einer Breitbandbelichtung (350-450 nm), gemessen bei 405 nm, 18,9 mJ/cm² bei einer Schmalbandbelichtung (365 nm), gemessen bei 365 nm, 20,6 mJ/cm²

(2) Die typischen Bildkontrastwerte des Standards 2,3,4,-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester betragen bei einer Breitbandbelichtung (350-450 nm), gemessen bei 405 nm, 3,09 und bei einer Schmalbandbelichtung (365 nm), gemessen bei 365 nm, 2,43.

Tabelle 3

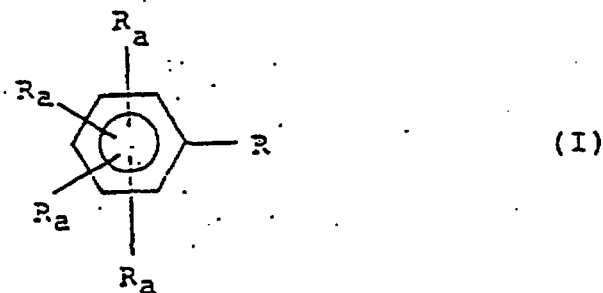
Lichtempfindl. Verbindung Nr.	Modifizierung (Mol-%)	Absorptionsvermögen (1/g·cm bei 377nm)	Dunkelabtrag (/µm/min.)	Lichtempfindlichk.(1) (% höher(-) bzw. nie- driger (+) als Verjl.- wert)	Bildkontrast(2) (% höher (+) bzw. niedriger (-) als Vergleichswert)
D	2,5 % Methan- sulfonylchlorid	0,762	0,007	+4	0
F	5 % Methan- sulfonylchlorid	0,759	0,011	+22	+15
G	5 % Methan- sulfonylchlorid	0,782	0,009	+13	+16
H	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,758	0,006	-3	+3
I	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,752	0,003	+8	-3
J	10 % Methan- sulfonylchlorid	0,778	0,001	+6	-2
K	20 % Methan- sulfonylchlorid	0,775	0,005	+43	+23
L	20 % Methan- sulfonylchlorid	0,770	0,006	+54	+18
M	10 % Ethan- sulfonylchlorid	0,756	0,011	+16	+12
N	10 % Benzol- sulfonylchlorid	0,775	0,007	+39	+6
O	10 % Valeryl- chlorid	0,770	0,010	+29	-17
P	10 % Dichlorben- zoylchlorid	0,767	0,008	+38	-15

(1) Die typischen Lichtempfindlichkeiten von Standards 2,3,4,-Trihydroxybenzophenon-1,2-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester betragen bei einer Breitbandbelichtung (350-450 nm), gemessen bei 405 nm, 18,9 mJ/cm² bei einer Schmalbandbelichtung (365 nm), gemessen bei 365 nm, 20,6 mJ/cm²

(2) Die typischen Bildkontrastwerte des Standards 2,3,4,-Trihydroxybenzophenon-1,2,-naphthochinondiazid-4-sulfonsäuretriester betragen bei einer Breitbandbelichtung (350-450 nm), gemessen bei 405 nm, 3,09 und bei einer Schmalbandbelichtung (365 nm), gemessen bei 365 nm, 2,43.

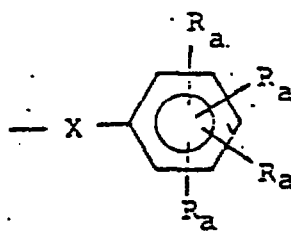


liche Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Verbindung ein Kondensationsprodukt ist aus einer Phenolverbindung der Formel I



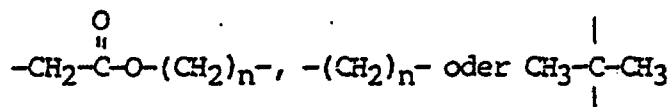
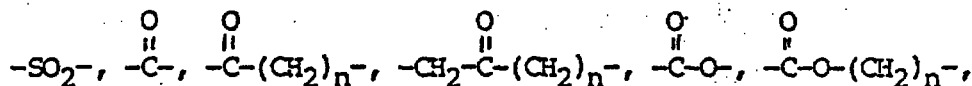
15 in der

R Wasserstoff, -X-R_b oder



darstellt,

30 R_a Wasserstoff, eine OH-Gruppe, Halogen oder eine niedere Alkylgruppe darstellt, wobei mindestens zwei und höchstens sechs R_a-Gruppen OH-Gruppen sind,
 X eine C-C-Bindung, -O-, -S-,



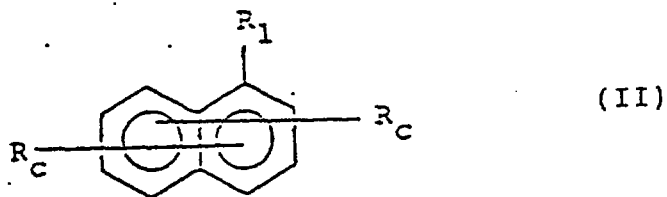
darstellt,

n 1 oder 2 bedeutet und

50 R_b Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

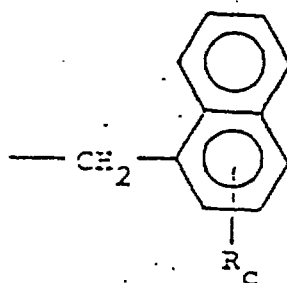
oder der Formel II





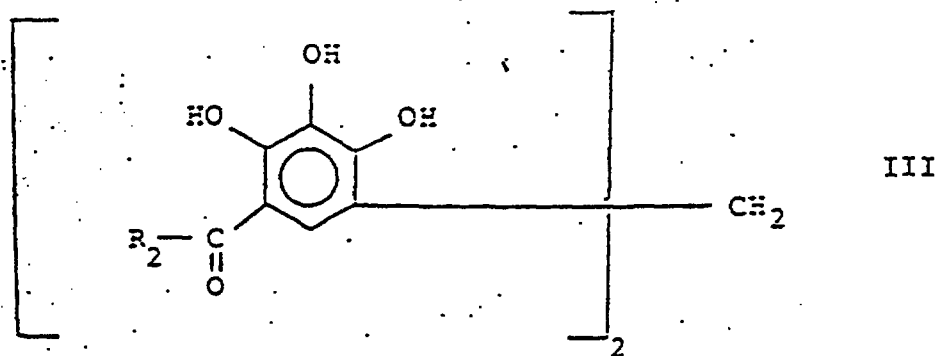
10 in der

R_1 Wasserstoff oder



25 R_c bedeutet und Wasserstoff, oder eine OH-Gruppe bedeutet, wobei mindestens zwei R_c -Gruppen OH-Gruppen sind;

oder der Formel III



35 in der

40 R_2 Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

mit einer Mischung aus einem 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurechlorid (Diazoverbindung) und einem organischen Säurehalogenid der Formel IV

50 W- R_3 (IV)

in der

55 W





5 oder -SO₂-V bedeutet, wobei V ein Halogen darstellt, und
 R_a eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet.

2. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von
 jeweils mit der Phenolverbindung umgesetzter Diazoverbindung zu umgesetztem organischen Säureha-
 10 logenid von 1:1 bis 39:1 reicht.

3. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Phenolverbin-
 dung der Formel I

15 R -X-R_b
 R_a Wasserstoff und OH-Gruppen
 x

20



25 R_b Aryl, insbesondere Phenyl,
 in der Phenolverbindung der Formel II

R₁ Wasserstoff
 R_c OH-Gruppen

30

und in der Phenolverbindung der Formel III

R₂ Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen

35 sowie in dem organischen Säurehalogenid der Formel IV

R₃ Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl

bedeutet.

40

4. Lichtempfindliches Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
 net, daß das Bindemittel ein Novolak oder ein Polyvinylphenol ist.

5. Lichtempfindliches Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
 45 net, daß das Gemisch ein Lösemittel bzw. ein Lösemittelgemisch enthält.

6. Lichtempfindliches Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
 net, daß das Gemisch zusätzlich Farbstoffe, Verlaufmittel, Weichmacher, Haftvermittler, Entwicklungs-
 beschleuniger und/oder nicht-ionische Tenside enthält.

50

7. Lichtempfindliches Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeich-
 net, daß das Bindemittel in einer Konzentration von 15 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die festen
 Bestandteile des lichtempfindlichen Gemisches, vorliegt.

55 8. Lichtempfindliches Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeich-
 net, daß die lichtempfindliche Verbindung in einer Konzentration von 1 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die
 festen Bestandteile des lichtempfindlichen Gemisches, vorliegt.



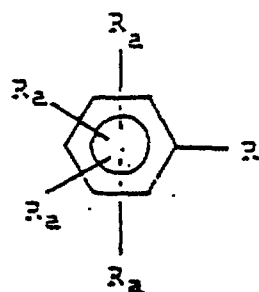
9. Aufzeichnungsmaterial, im wesentlichen bestehend aus einem Träger und einer lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht dem lichtempfindlichen Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 entspricht.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein mit einer thermisch geätzten Siliciumdioxidschicht beschichteter Siliciumwafer ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Photoresistschablone unter Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials nach den Ansprüchen 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das lichtempfindliche Gemisch auf den Träger aufgebracht wird, das Aufzeichnungsmaterial einer Vortrocknung bei 80 bis 105 °C unterworfen wird, bildmäßig belichtet und anschließend entwickelt und sowie ggf. einer Wärmebehandlung unterworfen wird.

Claims

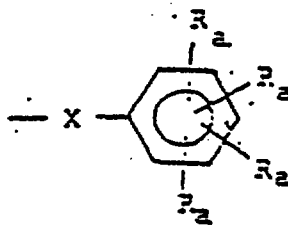
1. Light-sensitive mixture, containing a binder, which is insoluble in aqueous systems and soluble or at least swellable in aqueous-alkaline and organic solvents, and also a light-sensitive compound, characterised in that the light-sensitive compound is a condensation product of a phenolic compound of the formula I



(I)

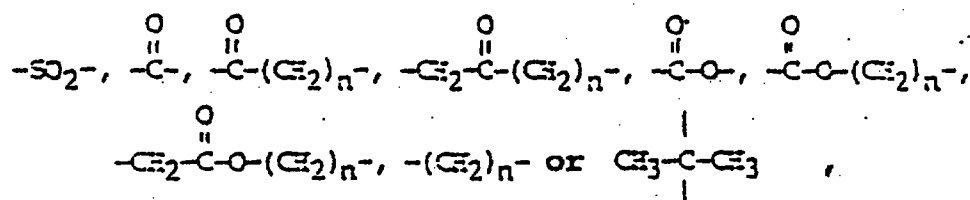
in which

R is hydrogen, -X- R_b or



R_a is hydrogen, an OH group, halogen or a lower alkyl group, at least two and at most six R_a groups being OH groups,

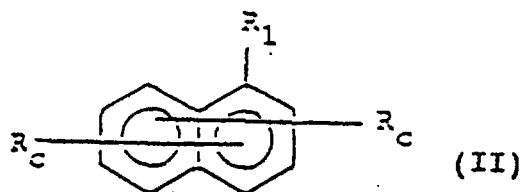
X is a C-C bond, -O-, -S-,



n is 1 or 2 and

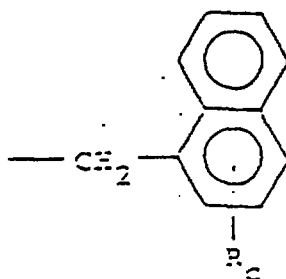


R_b is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl or aryl group, or of the formula II



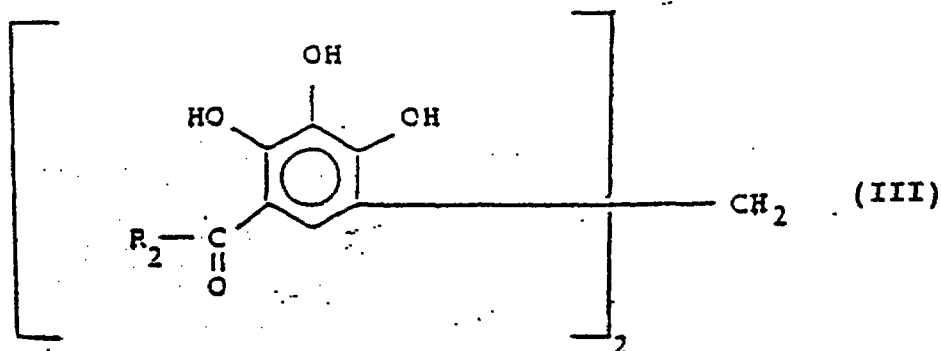
in which

R_1 is hydrogen or



and

R_c is hydrogen or an OH group, at least two R_c groups being OH groups, or of the formula III



in which

R_2 is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl or aryl group, with a mixture of a 1,2-naphthoquinone-diazide-4-sulphonic acid chloride (diazo compound) and an organic acid halide of the formula IV

W- R_3 (IV)

in which

W is



or $-SO_2-V$, V being a halogen, and R_3 is a substituted or unsubstituted alkyl or aryl group.



2. Light-sensitive mixture according to Claim 1, characterised in that the molar ratio of diazo compound reacted with the phenolic compound to the reacted organic acid halide ranges in each case from 1:1 to 39:1.

3. Light-sensitive mixture according to Claim 1 or 2, characterised in that

R is -X-R_b,
 R_a is hydrogen and OH groups,
 X is



and
 R_b is aryl, especially phenyl,
 in the phenolic compound of the formula I,
 R₁ is hydrogen and
 R_c represents OH groups
 in the phenolic compound of the formula II, and
 R₂ is phenyl or alkyl having 1 to 20 carbon atoms
 in the phenolic compound of the formula III and, furthermore,
 R₃ is alkyl having preferably 1 to 6 carbon atoms or phenyl
 in the organic acid halide of the formula IV.

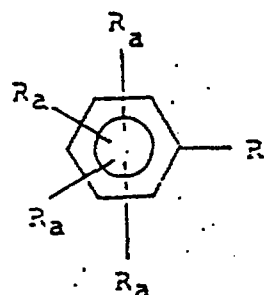
4. Light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 3, characterised in that the binder is a novolak or a polyvinylphenol.
5. Light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 4, characterised in that the mixture contains a solvent or solvent mixture.
6. Light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 5, characterised in that the mixture additionally contains dyes, flow agents, plasticisers, adhesion promoters, development accelerators and/or nonionic surfactants.
7. Light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 6, characterised in that the binder is present in a concentration from 15 to 99 % by weight, relative to the solid constituents of the light-sensitive mixture.
8. Light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 7, characterised in that the light-sensitive compound is present in a concentration from 1 to 85 % by weight, relative to the solid constituents of the light-sensitive mixture.
9. Recording material, essentially consisting of a support and a light-sensitive layer, characterised in that the light-sensitive layer corresponds to the light-sensitive mixture according to one or more of Claims 1 to 8.
10. Recording material according to Claim 9, characterised in that the support is a silicon wafer coated with a thermally grown silica layer.
11. Process for producing a photoresist stencil, using a recording material according to Claim 9 or 10, characterised in that the light-sensitive mixture is applied to the support, the recording material is subjected to pre-drying at 80 to 105 °C, imagewise exposed and then developed and also, if desired, subjected to a heat treatment.

Revendications

1. Composition photosensible contenant un liant insoluble dans des systèmes aqueux, soluble ou au moins



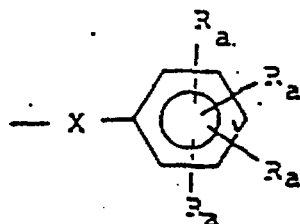
apte à gonfler dans des solvants organiques et aqueux-alcalins, ainsi qu'un composé photosensible, caractérisée en ce que le composé photosensible est un produit de condensation obtenu à partir d'un composé de type phénol de formule I



(I)

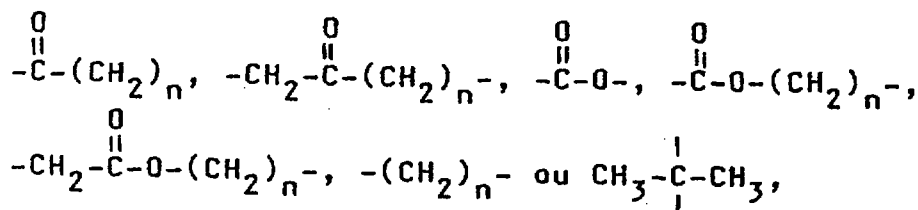
dans laquelle

R représente un atome d'hydrogène, $-X-R_b$ ou



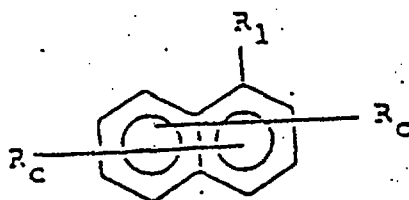
R_a représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, le groupe OH ou un groupe alkyle inférieur, au moins deux et au maximum six groupes R_a étant des groupes OH,

X représente une liaison C-C-, -O-, -S-, -SO₂-,



n est 1 ou 2 et

R_b représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle éventuellement substitué; ou de formule II

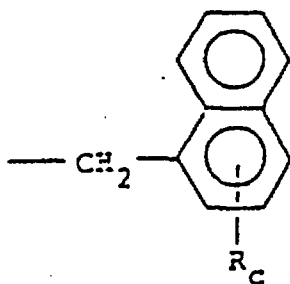


(II)



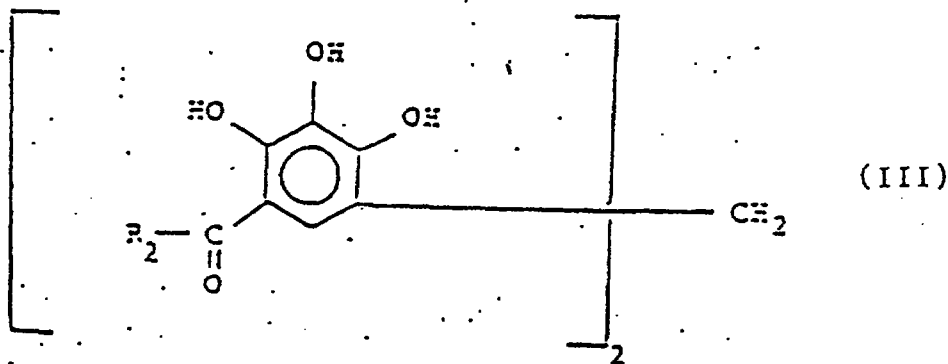
dans laquelle

R_1 représente un atome d'hydrogène ou



et

R_C représente un atome d'hydrogène ou le groupe OH, au moins deux groupes R_C étant des groupes OH; ou de formule III



dans laquelle

R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle éventuellement substitué; avec un mélange d'un chlorure de 1,2-naphtoquinonediazide-4-sulfonyl (composé diazo) et d'un halogénure d'acide organique de formule IV

W- R_3 (IV)

dans laquelle

W représente



ou $-SO_2-V$, V représentant un halogène, et

R_3 représente un groupe alkyle ou aryle éventuellement substitué.

2. Composition photosensible selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport molaire du composé diazo, mis en réaction avec le composé de type phénol, à l'halogénure d'acide organique mis en réaction, va de 1:1 à 39:1.

3. Composition photosensible selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que, dans le composé de type phénol de formule I

R représente $-X-R_b$,



R_a représente un atome d'hydrogène ou le groupe OH,
 X représente

5



10

R_b représente un groupe aryle, en particulier phényle;
 dans le composé de type phénol de formule II

R_1 représente un atome d'hydrogène,

R_c représente le groupe OH;

et dans le composé de type phénol de formule III

15

R_2 représente le groupe phényle ou un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone;
 et dans l'halogénure d'acide organique de formule IV

R_3 représente un groupe alkyle ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ou le groupe phényle.

20

4. Composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le liant est une Novolaque ou un polyvinylphénol.

5. Composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la composition contient un solvant ou un mélange de solvants.

25

6. Composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le mélange contient en outre des colorants, agents d'étalement, plastifiants, agents favorisant l'adhérence, accélérateurs de développement et/ou surfactifs non ioniques.

30

7. Composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le liant est présent à une concentration de 15 à 99 % en poids, par rapport aux constituants solides de la composition photosensible.

35

8. Composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé photosensible est présent à une concentration de 1 à 85 % en poids, par rapport aux constituants solides de la composition photosensible.

40

9. Matériau de reprographie, essentiellement constitué d'un support et d'une couche photosensible, caractérisé en ce que la couche photosensible correspond à la composition photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8.

45

10. Matériau de reprographie selon la revendication 9, caractérisé en ce que le support est une plaquette de silicium revêtue d'une couche de dioxyde de silicium produite thermiquement.

50

11. Procédé pour la préparation d'un masque de photoresist avec utilisation d'un matériau de reprographie selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la composition photosensible est appliquée sur le support, le matériau de reproduction est soumis à un pré-séchage à 80-105 °C, exposé selon l'image et ensuite développé et éventuellement soumis à un traitement thermique.

55

