

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

| | | |
|------|-------------------------|------|
| ⑩ ES | ⑪ NUMERO | ⑫ A1 |
| | ⑪ 480.802 | |
| | ⑬ FECHA DE PRESENTACION | |
| | 22-5-79 | |

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| ⑭ PRIORIDADES: | | |
| ⑮ NUMERO | ⑯ FECHA | ⑰ PAIS |
| 907.874 | 22 de mayo de 1.978 | EE. UU. de A. |
| ⑱ FECHA DE PUBLICIDAD | ⑲ CLASIFICACION INTERNACIONAL | ⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | H01L 21/70 | |
| ㉑ TITULO DE LA INVENCION | | |
| PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ARTICULOS CON CAPAS PROTECTORAS SENSIBLES A LA RADIACION. | | |
| ㉒ SOLICITANTE (S) | | |
| WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| 222 Broadway, New York, New York 10038, EE. UU. de A. | | |
| ㉓ INVENTOR (ES) | | |
| MURRAE JOHN STANLEY BOWDEN, LARRY EDWARD STILLWAGON, LARRY FLACK THOMSON. | | |
| ㉔ TITULAR (ES) | | |
| | | |
| ㉕ REPRESENTANTE | | |
| D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO. | | |

Los circuitos pequeños o elementos de circuitos de tamaño característico del orden de unos micrómetros o menores experimentan generalmente una o más fases de delineación litográfica en su fabricación. Una de estas categorías de circuitos, que frecuentemente se fabrican en silicio epitaxial, se conoce como integración a gran escala (LSI). La fabricación dominante se basa en conjuntos de máscaras separadas modeladas por medio de luz ultravioleta, haz electrónico u otra radiación actínica. Otra forma de enfocar el problema, conocida como "elaboración directa", se basa en una delineación de modelado primario en capas de enmascaramiento fijadas directamente al dispositivo o circuito durante la fabricación.

Todos estos procedimientos comprenden delineación de modelado primario o secundario para permitir eventualmente la metalización, mordentado u otra modificación del material activo subyacente exclusivamente en regiones desnudas de las capas enmascarantes provistas de aberturas.

Los circuitos impresos y después los circuitos integrados fueron modelados por delineantes. El resultado final era un producto sofisticado basado en el diseño primario. Este producto, una "mascara" que contenía muchos dibujos idénticos colocados con precisión, se obtenía por reducción fotográfica, escalonamiento y repetición del dibujo. Los modelos así producidos en capas "protectoras" sensibles a la radiación se copiaban frecuentemente en un metal subyacente para dar por resultado máscaras "duras". La fabricación de circuitos integrados de silicio típicos (SIC) pueden comprender el empleo de un conjunto de 10 o más de dichas máscaras, cuyos elementos se delinear con precisión necesariamente y se colocan para permitir la coincidencia.

A medida que continuó la tendencia hacia la miniaturación, al aumentar la densidad de dispositivos, al reducirse el tamaño característico mínimo a dimensiones micrométricas, se adoptaron otras formas de la delineación primaria de modelos.

5 Un procedimiento que está ganando importancia comprende la deli-
neación a escala 1:1 por medio de un haz electrónico programa-
do. Cualquiera que sea la forma en que se producen las máscaras,
se emplean patrones o copias en la réplica de modelos en
capas protectoras formadas como capas adherentes sobre el mate-
10 rial del circuito que se elabora. En los SIC dicha capa protec-
tora se forma en cada fase litográfica de la secuencia de ela-
boración. Los modelos en relieve reproducidos sirven para en-
mascarar el material del circuito durante procedimientos tales
como mordentado, metalizado, injerto iónico y similares.

15 Actualmente la luz ultravioleta de longitud de onda
larga (cerca de u.v.) es la radiación actínica dominante que se
emplea para modelos de reproducción. Reconociendo el hecho de
que una miniaturización adicional importante puede tener como
impedimento la difracción, por ondas estacionarias, y aún por
20 dimensiones de longitud de onda, se está realizando un esfuerzo
considerable relativo a capas protectoras y procedimientos que
dependen de otras formas de radiación, v.g., luz ultravioleta
de longitud de onda corta (más allá de u.v.), rayos X, así como
partículas de carga acelerada, notablemente electrones.

25 Existe el consenso de opinión de que la tecnología de
las máscaras se convertiría finalmente por sí misma en una limi-
tación al avance de la miniaturización de dispositivos. El em-
pleo de tecnologías sin máscara, que se pueden preveer en cier-
to grado mediante el empleo de radiación actínica de reproduc-
30 ción de longitud de onda más corta, según cabe esperar puede

llegar a ser importante para las reglas de diseño en la gama micrométrica o submicrométrica. El avance a partir de la integración a gran escala (LSI) hasta el nivel siguiente de integración, llamado en ocasiones integración a muy gran escala (VLSI), puede marcar una transición a la "elaboración directa".

La elaboración directa contempla principalmente delineación de modelos primarios en una capa protectora sobre el material del circuito. Así, en lugar de delinear un modelo o patrón en una capa protectora para producir una máscara separada, el modelo se delinea directamente en una capa protectora sobre el dispositivo que se fabrica. Las demandas impuestas en el material de la capa protectora son a veces implícitas: Adherencia apropiada, estabilidad, sensibilidad a la radiación deseada, resolución, contraste, etc. Todas estas exigencias se vuelven más rigurosas al aumentar la miniaturización. Así, por ejemplo, la adherencia debe ser más perfecta, se debe reducir el conteo de defectos, etc. Otras exigencias impuestas ahora en la capa protectora de elaboración directa se traducen de las demandadas originalmente en la capa protectora de reproducción. Además de las exigencias enumeradas y otras exigencias litográficas, las capas protectoras de elaboración directa y los procedimientos de fabricación ideados para acomodarlas, deben ser las necesarias para dar por resultado un mínimo deterioro de los modelos durante una amplia variedad de fases de elaboración. Son particularmente rigurosas las fases de elaboración "en seco" consideradas preferibles a la elaboración "en húmedo" para una escala muy fina. La elaboración en seco, v.g., mordentado por plasma, mordentado por bombardeo iónico, fresado iónico, mordentado iónico reactivo, pueden producir un efecto deteriorante pronunciado sobre los ma-

teriales de las capas modeladas.

5 El metacrilato de polimetilo (PMMA) es un material protector de haz electrónico todavía popular. Aunque en general se considera de sensibilidad insuficiente para satisfacer los requerimientos comerciales, el PMMA es por otra parte un material protector positivo casi perfecto para usarse en máscaras separadas (las características positivas son debidas a la separación selectiva de porciones irradiadas por el aumento de solubilidad causado por la reducción en el peso molecular).

10 La adecuabilidad en general conocida del PMMA como material protector positivo de haz electrónico, ha conducido a efectuar investigaciones hacia una mayor sensibilidad.

15 En una de estas investigaciones, se copolimerizó MMA con acrilonitrilo (ACN). Vease 35 (2) Organic Coatings and Plastics Chemistry Preprints, 258 (1975). Aunque se dijo que la sensibilidad fue aumentada significativamente para un copolímero de dicha naturaleza conteniendo 7 moles% de ACN, los intentos realizados para reproducir el trabajo se tradujeron en una sensibilidad electrónica de solamente 6×10^{-5} culombios/cm², lo cual se considera un valor indeseablemente bajo. El uso de un mayor contenido en ACN en el copolímero sólo se tradujo en una sensibilidad inferior. 37 (2) "Coatings and Plastics Preprints" 38 (1977) contiene una pre-impresión de una charla presentada el 29 de agosto de 1977. La charla estaba relacionada con el trabajo realizado por los presentes inventores. En este trabajo, el PMMA fue copolimerizado con alfa-
25 metilacrilonitrilo (MACN). En estos estudios, se encontró que el MACN mostraba cierta mejora, con respecto al ACN, como comonomero con MMA. Se indicó que la sensibilidad litográfica
30 con respecto a MMA experimentó un aumento, dentro de la gama

de porcentaje en peso de MACN de 10 a 20%. Se encontró que la sensibilidad para el copolímero se redujo al aumentar el contenido en MACN, traduciéndose en una menor sensibilidad con respecto a PMMA para un contenido en MACN del 45% o mas.

5

10

Para la elaboración en directo, el PMMA es solo de utilidad restringida, puesto que se degrada rápidamente por despolimerización durante muchas formas de la elaboración en seco. La estabilidad en la elaboración en seco puede mejorarse por reticulación química posterior a la delineación de modelos; vease Third International Conference Electron, Ion Beam Sci. Technol., por E.D. Roberts, ed, R. Bakish, página 104. Dicho tratamiento no tiene efecto alguno sobre la sensibilidad litográfica.

15

20

25

La fabricación de dispositivos o circuitos de detalle fino (micrométricos o inferiores) por procedimientos que comprenden litografía, da por resultado la imposición de un cierto número de requisitos. Cualquiera que sea la técnica de fabricación, cualquiera que sea el tipo de radiación actínica utilizado, los requisitos impuestos en los materiales de capa protectora comprenden una resolución suficiente, contraste, duración en almacenamiento, etc. Como el esplendor disponible de las fuentes de radiación es limitada, la sensibilidad del material sensible a la radiación (la capa protectora) puede ser importante. Esto es importante en la delineación de modelación primaria de característica fina, donde el diámetro pequeño del haz aumenta en si el tiempo de trazado a un esplendor dado.

30

Cuando la capa protectora se emplea como una capa protectora de reproducción sobre el material del dispositivo, o cuando el material del dispositivo se elabora directamente

5 por una técnica sin máscaras, el requisito de compatibilidad de las capas protectoras y los procedimientos puede ser de limitación. Para un tamaño característico pequeño, la "elaboración en seco", elaboración que comprende el empleo de haces iónicos, plasmas y similares, se traduce en exigencias extraordinarias respecto a la estabilidad de la radiación de la capa protectora modelada.

10 Las capas protectoras positivas, material en el cual los modelos son el resultado de la eliminación de material irradiado, pueden ser en sí inestables a las condiciones de elaboración de los dispositivos (la delineación comprende en general una cierta despolimerización por irradiación para aumentar la solubilidad). Se ha reconocido que dichos materiales son propensos a la despolimerización durante la elaboración en
15 seco.

En adición, el empleo de capas protectoras termoplásticas puede resultar en la pérdida de integridad de imagen debido al flujo a las temperaturas elevadas encontradas durante la elaboración.

20 El metacrilato de polimetilo (PMMA) es un material protector positivo que ha encontrado uso en la litografía por haz electrónico. Aunque es muy recomendado, carece significativamente de sensibilidad litográfica, lo que se traduce en un bajo rendimiento. Esta característica ha evitado su adaptación
25 general a la elaboración comercial. Por otra parte, la estabilidad del PMMA a muchos de los agentes húmedos y secos usados en la elaboración del dispositivo, es inadecuada.

30 Se describe aquí una familia de materiales protectores positivos, así como procedimientos compatibles. La sensibilidad a radiación actínica, así como la estabilidad de

imagen, de los materiales incluidos, son suficientes para permitir la designación de pares de material protector-elaboración que exhiben una sensibilidad litográfica adecuada y una estabilidad a la elaboración suficiente para muchos de los avances de fabricación contemplados.

5

Los materiales protectores de la invención están basados en metacrilonitrilo sustituido o insustituido (designados convenientemente MACN). El MACN puede ser homopolimerizado para obtener una capa protectora de sensibilidad comparable a la exhibida por el PMMA, teniendo al mismo tiempo una estabilidad suficiente para la mayor parte de la demanda de la fabricación de dispositivos. La copolimerización con cualquiera de una familia de comonómeros aumenta significativamente la sensibilidad, pudiéndose alcanzar factores de 5 a 10. Si bien la copolimerización con tales monómeros tiende a disminuir la estabilidad en la elaboración, las proporciones de monómeros preferidos producirán copolímeros de todavía suficiente estabilidad para la mayoría de los fines.

10

15

La obtención de resultados óptimos depende de la cuidadosa selección de los reveladores. De hecho, en ciertas modalidades, la elección de tales reveladores representa un avance significativo por si mismo. La elección adecuada puede ser responsable, en gran parte de una sensibilidad litográfica eficazmente elevada.

20

25

Una ventaja de los materiales protectores según la invención es la posibilidad de un tratamiento de pos-revelado para lograr una estabilización todavía más mejorada. Este efecto es atribuible a la naturaleza del MACN mismo. En ciertas modalidades, en donde el contenido en MACN es pequeño, puede hacerse uso de cantidades menores de un comonómero adicional que

30

puede ser reticulado por si mismo para mejorar la estabilización.

Las capas protectoras y procedimientos son adecuados para la deliniación de modelos por haz electrónico. La modelación primaria y secundaria emplea adecuadamente diversas fuentes de delineación.

La invención se refiere a procedimientos y capas protectoras compatibles para la delineación de modelado litográfico. Una modalidad preferible se refiere a la "elaboración en seco", por ejemplo, elaboración en la cual los modelos de capas protectoras sirven para proteger las regiones superficiales adherentes subyacentes durante la elaboración comprendiendo partículas cargadas, por ejemplo, iones, radicales iónicos o electrones, u otras especies reactivas por vapor, por ejemplo radicales libres. Esto se define como una modalidad preferible por la razón de que se aprovechan dos características útiles: (1) una producción sustancial debido a un nivel apropiado de sensibilidad a la radiación compatible con otras características de la capa protectora y (2) estabilidad de la capa protectora a los ambientes de elaboración en seco. A pesar de que la invención se define del modo más significativo con relación al par de composición-elaboración de la capa protectora, es conveniente exponerla con relación a ambas por separado.

Las composiciones de capa resistora dependen de los productos polimerizados de una clase de monómeros designados como MACN. Esta designación intenta representar toda la clase de alfa-halo-, alfa-metil- o alfa-ciano-acrilatos alquil- o aril-sustituidos. Los homopolímeros son los más estables de las capas protectoras de la invención bajo muchas condiciones. Una

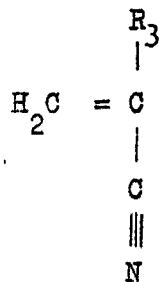
5 clase preferida, desde el punto de vista de una sensibilidad litográfica mejorada, depende de la copolimerización con un "diluyente". Dicho diluyente, probablemente un comonomero incluido en cantidades tan pequeñas como 5% en peso, basado en MACN-diluyente, se traduce en un aumento eficaz de la sensibilidad del orden de dos veces o más bajo muchas condiciones.

10 La estabilidad de la capa protectora modelada puede mejorarse frecuentemente mediante un tratamiento de pos-revelado el cual se describe en ciertas modalidades. Generalmente, el calentamiento se traduce en una transposición que realza probablemente el mecanismo inherentemente responsable de la estabilidad intrínseca del MACN mismo. Cuando se desea una estabilización adicional, probablemente de interés en modalidades generalmente no preferidas que contienen cantidades relativamente pequeñas de MACN, puede incluirse un comonomero adicional. Este comonomero, metacrilato de tetrahidrofurfurilo (THFM) 15 añadido normalmente en pequeñas cantidades, por debajo del 5% en peso basado en MACN-diluyente-THFM, puede reticularse térmicamente en presencia de oxígeno.

20 Otras variaciones en la composición están relacionadas con los aditivos para diversas finalidades conocidas. Así, por ejemplo, mientras que la sección transversal para una longitud de onda de rayos X específica puede aumentarse mediante la selección permitida del sustituyente halógeno en MACN como se indica más abajo, dichos materiales halogenados o, de hecho, 25 otros materiales apropiados, pueden mezclarse físicamente e incluso copolimerizarse. Entre los contemplados se encuentran los aditivos antioxidantes, antiozonantes y promotores de la adhesión.

Monómeros.-

(1) MACN: Esta clase de monómero se ilustra estructuralmente como:



en donde R₃ es metilo, cloro o bromo.

5 Si bien es necesario que exista un sustituyente distinto a hidrógeno en la posición R₃, existe poca preferencia para cualquiera de los sustituyentes indicados permitidos. Para la mayoría de los fines, este monómero toma la forma familiar de metacrilonitrilo efectuandose la sustitución de la

10 agrupación metilo principalmente en razón de ofrecer la sección transversal a la radiación actínica deseada. Aunque una finalidad importante, que gobierna el empleo de este monómero, se relaciona con la estabilidad mejorada durante la elaboración en seco, es también importante que el sustituyente R₃ se traduce

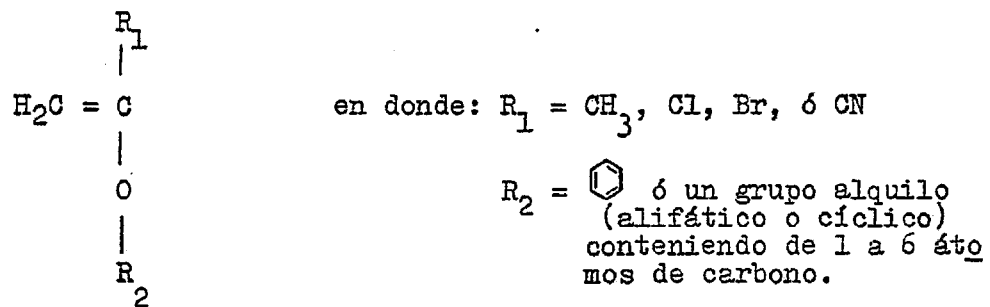
15 en un carbono cuaternario, el cual es, por si mismo, sensible a la radiación.

(2) Diluyente: Este ingrediente opcional, incluido como un comonómero, es generalmente designado de este modo puesto que para la mayoría de los fines los cambios resultantes en

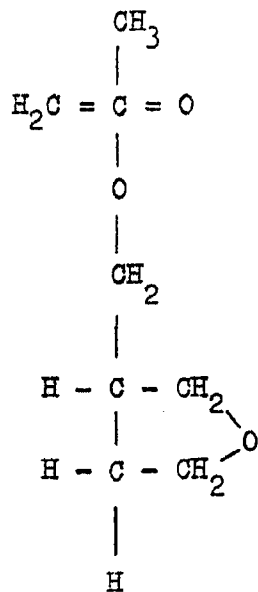
20 las características de la capa protectora son ascritas simplemente a la alteración en el comportamiento del MACN. La estabilidad del MACN queda ascrita a la transposición intramolecular necesariamente inducida durante la irradiación. Esta trans

posición, tan valiosa para muchos fines, compite con la escisión de cadena inducida por la radiación para lograr una menor sensibilidad eficaz. El principal efecto del diluyente es disminuir el mecanismo competitivo y obtener así una sensibilidad litográfica eficazmente aumentada.

Los diluyentes se caracterizan por la probabilidad relativamente pequeña de una polimerización o reticulación inducida por radiación. Esta propiedad se expresa convenientemente como un requerimiento de un valor para $G(x)$ inferior a 2 aproximadamente. $G(x)$ se define en Atomic Radiation and Polymers, A. Charlesby, Pergamon Oxford Press, (1960). Ejemplos de estos materiales incluyen acrilatos alfa-sustituídos (esta clase se designa como MMA) así como otros monómeros de bajo $G(x)$, por ejemplo isobutileno, ácido vinilacético. A continuación se ilustra una categoría de monómeros MMA...



(3) THFM: La mayoría de las propiedades de las capas protectoras anteriormente indicadas dependen bastante de los dos monómeros antes definidos: MAGN y diluyente. De acuerdo con una modalidad, se hace empleo de todavía otra comonómero (THFM) mostrado estructuralmente como:



El THFM puede reticularse a temperatura elevada en presencia de oxígeno para reducir el flujo y asegurar la integridad de modelación como ya se ha indicado.

5 En relación con la composición del polímero, se puede decir que la mayor parte de las propiedades significativas de la capa protectora se determinan por las cantidades relativas de MACN y diluyente. Para la mayoría de los fines, las propiedades a considerar en la especificación de la relación MACN/
10 diluyente son la sensibilidad litográfica y estabilidad. Cuando la última propiedad es de interés principal, se prefiere el empleo de una alta relación. De hecho, la composición más estable bajo muchas condiciones de elaboración es el homopolímero de MACN. La sensibilidad litográfica se aumenta al aumentar el contenido en diluyente y, para muchas formas de radiación,
15 se logra un factor 2 para una cantidad tan pequeña como de 5% en peso de diluyente (siempre expresado en términos de MACN + diluyente). El contenido en diluyente del 10% o más, sobre la misma base, puede traducirse en una mejora en la sensibilidad

de 5 veces o mayor.

5 En la mayoría de las formas de elaboración litográfica, existe la preferencia de una inclusión máxima de diluyente, no más de 50% en peso. Bajo muchas circunstancias, la
10 inclusión adicional no se traduce en un aumento adicional en la sensibilidad, sino que solamente se obtiene una deterioración adicional de la estabilidad. Sin embargo, y tomando como base que el empleo de una cantidad tan grande como 70% en peso de diluyente, se traduce todavía en una capa protectora de estabilidad suficiente para muchos fines, se define de este modo una amplia gama.

15 El polímero en el cual está basada la característica de la capa protectora ha sido definido primeramente en términos del material genérico de dos elementos y luego en términos de la modalidad de tres elementos. En cualquier caso, los
20 constituyentes poliméricos así definidos constituyen un mínimo de 80% en peso del polímero final. En general no se contempla que otros comonomeros puedan traducirse en una mejora sustancial bien en la sensibilidad o bien en la estabilidad a la radiación. Las adiciones son probamente para otros fines tales como adhesión mejorada o mayor sección transversal de absorción para radiación actínica particular. Sin embargo, y desde un punto de vista general, el material de capa protectora
25 adecuado se define apropiadamente como de una composición tal que los parámetros de sensibilidad litográfica y de estabilidad química en la elaboración en seco se determina principalmente por los constituyentes indicados.

30 Con respecto al peso molecular, es conocido que tanto el peso molecular como la distribución del peso molecular son parámetros significativos para el material de la capa pro-

5 tectora. El primero está relacionado con configuraciones tales como facilidad de aplicación, sensibilidad y disolución. Puesto que una dispersión en el peso molecular se traduce en una dispersión de tales parámetros, la mejor solución se obtiene para una estrecha distribución del peso molecular. Una gama de peso molecular promedio en peso adecuada para las capas protectoras de la invención, es de 500.000 a 5 millones. Los pesos moleculares más bajos afectan de modo adverso a la sensibilidad; los pesos superiores causan dificultades en la aplicación. La distribución en términos de la fracción $\frac{M_w}{M_n}$ en donde M_w es el peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en número, de hasta 3 aproximadamente, puede obtenerse generalmente y se considera como aceptable para la mayor parte de la demanda de elaboración.

15 En relación con la elaboración, ésta se describe en términos generales con límites indicados en aquellos casos donde sean adecuados. Los mejores modos contemplados se exponen en términos específicos como ejemplos.

20 A. Modelación

Los procedimientos contemplados comprenden la delineación de modelado primario, en un procedimiento con máscara o sin máscara, así como reproducción de modelos (delineación de modelación secundaria). Esta sección indica procedimientos que se pueden seguir en la delineación, que comprenden: (1) aplicación y otra preparación inicial; (2) exposición; (3) revelado; (4) elaboración de capa protectora subsiguiente.

25 (1) Aplicación y otra preparación inicial.

30 La solución de capa protectora se prepara disolviendo el material polímero en un disolvente apropiado. La solución se aplica entonces recubriendo un sustrato, empleando, por ejem

5 plo, técnicas de recubrimiento por centrifugación tradiciona-
les. Los disolventes que sirven de ejemplo son clorobenceno y
acetato de metoxietilo. Los factores que determinan su elección
comprenden el punto de ebullición (90-150°C); el punto de ebu-
llición inferior aumenta la necesidad de adoptar precauciones
para evitar pérdidas durante la deposición; el punto de ebu-
llición superior da por resultado proporciones de evaporación
inconvenientes durante la aplicación. La concentración, de nue-
vo, está determinada por consideraciones normales, como son
10 los espesores de película deseados y exigencias de viscosidad
para las condiciones de recubrimiento contempladas. En general,
una concentración de soluto del orden de 3 a 12% en peso de
soluto es útil para el recubrimiento por inundación-centrifuga-
ción.

15 A pesar de que la aplicación puede adoptar muchas
formas, los ejemplos emplean el recubrimiento tradicional por
inundación y ulterior centrifugación. (La elección dentro de la
gama de 1.000 a 10.000 rpm da por resultado un espesor adecua-
do para la concentración indicada de soluto-disolvente).

20 Después de la centrifugación, la película secada por
aire se puede estufar previamente para eliminar el disolvente
residual. Normalmente son apropiadas las temperaturas del or-
den de unos 150°C por espacio de unas horas. Si está presente
THFM, es conveniente excluir oxígeno u otros ingredientes oxi-
dantes de la atmósfera durante el preestufado para evitar la
25 reticulación. El preestufado en vacío aumenta la reticulación.
El preestufado en vacío puede reducir también al mínimo la po-
sibilidad de ciclización del MACN.

(2) Exposición.

30 Los espesores de película contemplados en general re-

quieren una dosis absorbida total del orden de 1-3 microculombios/cm². En la litografía por haz electrónico, esto es equivalente a una dosis incidente de aproximadamente 2 veces para un voltaje de aceleración de 10 kilovoltios, es decir de 2 a 6 microculombios/cm². El voltaje de aceleración en la gama de 5 a 20 kilovoltios da por resultado la compensación de la densidad electrónica en aumento y la reducción de la sección transversal de absorción para las fuentes electrónicas normales, por lo que la producción no se ve sensiblemente afectada.

La dosificación absorbida requerida es independiente de la forma de radiación actínica que se utilice. No obstante, la sección transversal de la absorción varía de una forma apreciable. Por ejemplo, incluso con una gran concentración de halógeno, las proporciones de extinción usuales pueden reducirse en solamente un 10% de absorción durante la exposición a los rayos X.

La dosificación indicada se refiere a la separación de material irradiado sin tener en cuenta el material sin irradiar. Los datos que se encuentran en publicaciones se basan a veces en el revelado forzado en el cual material sin irradiar se adelgaza durante el revelado. En esta base, la dosificación se puede reducir a partir de los valores indicados.

(3) Revelado.

La elección del revelador es crítica. Tiene en cuenta el hecho de que la capa protectora irradiada dentro de las composiciones de la invención no se traduce exclusivamente en una simple escisión de cadena. Es muy importante tener en cuenta el hecho de que cierta transposición es una consecuencia de la escisión. El revelador se elige no por su efecto de disolución sobre la capa protectora sin irradiar, sino por su

efecto de disolución sobre la capa protectora irradiada. El hecho de no tomar en cuenta esto puede servir para explicar los resultados aparentemente inconsistentes registrados en la literatura.

5 La literatura registra resultados tomados en cuenta frecuentemente sobre un par disolvente/no disolvente para la capa protectora positiva sin irradiar. Para PMMA un par registrado en la literatura es el de acetato de etilo/acetato de amilo. Se eligen normalmente cantidades relativas aumentando
10 la cantidad de no disolvente hasta que la capa protectora sin irradiar permanece sin afectar en grado significativo. El empleo de dicho par disolvente/no disolvente para la capa protectora de copolímero MMA puede ser impropio. Por ejemplo, cuando la copolimerización es con MACN, la suposición subyacente de
15 que las capas protectoras irradiada y sin irradiar son químicamente idénticas llega a ser incorrecto de manera que el revelador es impropio. El revelador debe ser elegido con respecto a las propiedades de disolución de material a disolver, es decir, el material irradiado, que en el caso de un polímero conteniendo MACN, se altera sustancialmente.
20

El revelador se designa adecuadamente eligiendo una solución conteniendo disolvente con respecto al material irradiado de la invención.

(4) Elaboración ulterior de la capa resistora.

25 El pos-estufado es en general deseable para liberar la capa protectora ahora revelada de disolvente de revelado. En ciertas circunstancias, como el mordentado con plasma, donde se produce un cierto calentamiento implícito, puede no ser necesario una fase de estufado ulterior por separado. Para espesores de capas protectoras que alcancen hasta una micra apro-
30

ximadamente, el disolvente se elimina virtualmente por estufa-
do durante un periodo de hasta 30 minutos aproximadamente, a
temperaturas de hasta unos 120°C. La atmósfera no es general
crítica, excepto si está presente THFM y se desea la reticula-
ción.

Cuando está presente THFM y se desea reducir al mí-
nimo el flujo, el pos-estufado se efectúa en presencia de oxí-
geno (por ejemplo, aire u oxígeno) para llevar a cabo la re-
ticulación. El calentamiento durante el periodo equivalente de
una hora a una temperatura de 150°C es suficiente para un alto
grado de reticulación así como separación del disolvente. Un
cambio significativo en las propiedades de flujo se obtiene
a partir del calentamiento en aire durante 15 minutos a una
temperatura de 150°C o equivalente, y esto puede ser suficien-
te en función del tamaño de características y temperaturas de
procesado o elaboración esperadas.

B. Construcción de la máscara.

Se comprenderá que los pares de material/elaboración
de la invención se pueden incorporar valiosamente en la fabri-
cación de máscaras. El empleo de la invención es particularmen-
te apropiado para máscaras de características extraordinariamen-
te finas donde se contempla la elaboración en seco, por ejemplo
mordentando con plasma, para la capa con soporte ahora subyacen-
te en la cual se ha de reproducir el modelo. Para muchas fina-
lidades, las estructuras críticas en este estadio en la elabora-
ción consisten en un sustrato de vidrio muy pulido que sostie-

ne una delgada capa de cromo y óxido de cromo que, a su vez, sostiene el modelo de capa protectora ahora delineado. En tales procedimientos se puede evitar la necesidad de extracción de calor o reducirse por una curación de delineación ulterior como en la elaboración directa. Una capa de cromo o de óxido de cromo de un espesor de 0,5 micrómetros o menos se puede delinear por exposición a un ambiente de plasma de tipo normal, v.g., una mezcla gaseosa de cloro y oxígeno con un contenido de cloro del orden del 30 al 70 % en volumen, una presión de 0,1-0,4 Torr, y una potencia de 100 a 500 wattios empleando un reactor de plasma tubular tradicional (13,5 megaherzios). Estas condiciones de plasma dan por resultado un régimen de mordentado del cromo o el óxido de cromo del orden de 10 y 40 manómetros/minuto. Después de la reproducción, el modelo de capa protectora se suele arrancar, por ejemplo, mediante soluciones de arranque químico ácido sulfúrico - dicromato potásico o por tratamiento de plasma de oxígeno.

Las composiciones de capas protectoras de la invención se pueden emplear para enmascarar superficies subyacentes durante un mordentado químico húmedo tradicional. Por ejemplo, el metal con soporte de vidrio o capa de óxido metálico, a su vez, que sirve de soporte a la capa protectora delineada se sumerge o se pulveriza con, v.g., una solución de nitrato de amonio cérico/ácido de mordentado. El tratamiento a temperatura ambiente por espacio de un minuto es en general suficiente; en la práctica normal, el mordentado continúa por espacio de 30 segundos más allá de la clarificación.

Como en otros puntos de esta memoria descriptiva, la práctica tradicional se refiere notablemente a procedimientos que sirven de ejemplo, Como en otras secciones, son apro-

piadas las variantes, v.g., mordentados en húmedo a base de permanganato potásico, así como mordentado iónico reactivo o mordentado por bombardeo iónico, que se puede utilizar en la fabricación de máscaras "duras".

5

C. Fabricación de dispositivos

Esta sección se refiere a la fabricación en gran escala de circuitos integrados, LSI. En este caso, el empleo en cuestión más significativo, se refiere a la fabricación en capas de silicio epitaxial con soporte de sustrato de silicio.

10

Tiene también interés en otros semiconductores así como en dispositivos magnéticos como los dispositivos de burbujas. La fabricación de dispositivos de burbujas típicos comprenden modelación de capas epitaxiales de granates magnéticos y permalloy. Los circuitos ópticos integrados representan otro ejemplo de dispositivos de línea fina que se pueden fabricar mediante el empleo de la invención. Los materiales a modelar pueden comprender SiO_2 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , etc.

15

La enseñanza de la invención es particularmente significativa en la fabricación y características finas por elaboración en seco. No obstante, la práctica comercial que favorece un inventario mínimo y un uso eficaz de los aparatos puede dar por resultado el empleo de fases de elaboración menos exigentes.

20

A título ilustrativo se expone una breve fabricación de un circuito integrado de silicio. El procedimiento comprende el empleo de una pastilla de silicio portadora de una capa epitaxial de silicio de calidad para dispositivos de un tipo de conductividad, resistividad, espesor, etc, apropiado. Lo indicado es en general una forma apropiada para la fabricación de MOS. Se contempla una variedad de alternativas que se puede

25

30

referir a dispositivos bipolares así como a dispositivos MOS. Cada una de las fases enumeradas asume una deposición, delinea-
ción y elaboración previas para dar por resultado un modelo de
capa protectora, completa. La explicación se expone en forma
5 de tabla con cada fase relativa a dos anotaciones alternativas,
cuando resulta apropiado, la primera dirigida a elaboración en
húmedo y la segunda a elaboración en seco. Aunque no se afirma,
es común a cada nivel con la posible excepción de la fase ter-
minal (a menos que se indique lo contrario), el arranque del
10 modelo de capa protectora después de la elaboración.

La elaboración en seco contempla la modificación de
regiones desnudas de sustrato por un agente de vapor. Para es-
tos fines, la elaboración en seco contempla todos los medios
no líquido/no sólido sin cambiar o cambiados y tanto de carga
15 equilibrada como sin equilibrar. El término "plasma" se emplea
sin que se refiera a significados especiales a veces asignados
por especialistas en diferentes disciplinas, v.g., no connota
necesariamente un medio dentro de un volumen en el cual las car-
gas se equilibran en una macroescala. En este punto, se emplea
20 una variedad de fases de elaboración en seco. Los términos des-
criptivos a veces se superponen pero todo se contempla cuando
al utilizarse el término elaboración en seco comprenden: Mor-
dentado iónico, fresado de haz iónico, mordentado iónico reac-
tivo, mordentado por plasma, mordentado por bombardeo iónico
25 reactivo, mordentado por bombardeo iónico y mordentado químico
en fase gaseosa.

Las elaboraciones en seco se pueden determinar también
para modificar sustrato subyacentes por introducción de mate-
rial u otros mecanismos, así como por remoción o eliminación.
30 Dicha elaboración en seco puede comprender una verdadera adición

de material como injerto, deposición por vacío, deposición por bombardeo iónico, así como deposición a través de las reacciones de reducción u oxidación; un otro cambio como, mejora de tensiones locales, v.f., como resultado de la deformación de retículo debido a bombardeo de elevada energía. No se pretende que la enumeración sea exhaustiva.

El esmascaramiento inverso se emplea tradicionalmente para delinear niveles de metalización final, v.g., sobre dispositivos semiconductores, así como modelos de fotomáscara. El procedimiento comprende delineación de modelación de la capa protectora seguido de deposición por inundación (deposición general que cubre las regiones enmascaradas y sin enmascarar) de la película deseada y arranque ulterior de la capa protectora-película en un disolvente apropiado. Para el experto en la materia es significativo el considerar dicho procedimiento combinado como "elaboración en seco" por la razón de que la deposición por inundación, normalmente por el empleo de una especie de vapor, es de control de la resolución.

Todas las especies indicadas, así como otras que pueden surgir, se incorporan convenientemente en la fabricación de circuitos, generalmente, para realizar con mayor facilidad una resolución fina y un control de anchura de línea.

A pesar de que una ventaja de las capas protectoras de la invención es su estabilidad comparativa al medio de elaboración en seco, han demostrado ser idóneas para los procedimientos de elaboración en húmedo igualmente. En general no se alega que estas capas protectoras sean necesariamente superiores a las capas protectoras conocidas actualmente. Es posible que su uso en elaboración húmeda pueda ser una cuestión de conveniencia. En general, en la economía de elaboración industrial

referente a la utilización de aparatos así como a control de inventario se consigue economía reduciendo al mínimo el número de agentes empleados. El mordentado en húmedo contemplado comprende, por lo tanto, la totalidad del espectro de procedimientos en uso que se puedan utilizar. Una relación de procesos en húmedo contemplados comprende: Mordentado por líquido, deposición por electrodos, sin electrodos, o por desplazamiento.

Procedimiento de fabricación de ISI de silicio

(1) Mordentado de nitruro de silicio CVD

SECO:

Reactor: Placa paralela (las condiciones indicadas son para un reactor de 381 mm de diámetro),
Mezcla gaseosa: 80-75 % en volumen de tetrafluormetano (TFM), resto oxígeno,
Potencia: 75-450 wátios,
Presión: 0,1-0,5 Torr,
Caudal: 60-250 cc/minuto,
Régimen de mordentado: 100-300 manómetros/minuto.

(2) Mordentado de nitruro de silicio pirolítico

SECO:

Reactor: Placa paralela (las condiciones indicadas son para un reactor de 381 mm de diámetro),
Mezcla gaseosa: 40-65 % en volumen de perfluormetano, resto trifluormetano,
Potencia: 750-1250 wátios,
Presión: 0,5-0,9 Torr,
Caudal: 60-120 cc/minuto
Régimen de mordentado: 15-35 manómetros/minuto.

(3) Mordentado de vidrio adulterado con fósforo

HUMEDO:

5 El mordentado líquido es una solución de 15 partes en volumen de ácido fluorhídrico; 10 partes en volumen de ácido nítrico y 300 partes en volumen de agua. El régimen de mordentado de esta mezcla es de aproximadamente 12-15 micrómetros/minuto.

SECO:

10 Las condiciones de mordentado en seco son idénticas a las del nitruro de silicio pirolítico con un régimen de mordentado resultante de 100-200 micrómetros/minuto.

(4) Mordentado de polisilicio

HUMEDO:

15 El reactivo líquido es una mezcla de tres partes en volumen de ácido fluorhídrico y cinco partes en volumen de ácido nítrico. El régimen de mordentado, normalmente de 20 manómetros/minuto, depende del tipo de silicio amorfo que se mordente.

SECO: Mordentado seco isotrópico

20 Reactor: Placa paralela de 381 mm de diámetro,
Mezcla gaseosa: 85-95 % en volumen de tetrafluoruro de carbono, resto oxígeno,
Potencia: 100-300 wátios,
Presión: 0,2-0,4 Torr,
25 Caudal: 90-150 cc/minuto,
Régimen de mordentado: 100-200 manómetros/minuto.

SECO: Mordentado en seco anisotrópico

30 Reactor: Placa paralela de 381 mm de diámetro,
Mezcla gaseosa: 70-90% en volumen de Perfluoretano, resto trifluorclorometano,

Potencia: 300-800 wátios,
Presión: 0,2-0,5 cc/minuto,
Caudal: 60-150 cc/minuto,
Régimen de mordentado: 80-130 manómetros/minuto

5 (5) Mordentado de aluminio y aleaciones aluminicas

HUMEDO:

10 El reactivo húmedo es una mezcla de 85 partes en volumen de ácido fosfórico; 5 partes ácido acético; 5 partes ácido nítrico; y 5 partes agua. El régimen de mordentado es de aproximadamente 1 micrómetro/minuto.

SECO:

15 Reactor: Placa paralela de 381 mm de diámetro,
Mezcla gaseosa: 75-95 % en volumen de tetracloruro de carbono, resto helio,
Potencia: 1000-2000 wátios,
Presión: 0,2-0,5 Torr,
Caudal: 900-1500 cc/minuto para CCl_4 con He el caudal se ajusta para que de
20 por resultado la presión total deseada,
Régimen de mordentado: 800-1500 manómetros/minuto. Corriente
25 temente esta es la más rigurosa de todas las condiciones de mordentado por plasma sometándose frecuentemente la capa protectora a temperaturas superiores a 250°C.

(6) Mordentado de dióxido de silicio (térnico y CVD)

HUMEDO:

30 El reactivo líquido es una solución acuosa tamponada

normal que contiene 34,6% en peso de fluoruro amónico y 6,8% en peso ácido fluorhídrico. El régimen de mordentado de esta mezcla es de 100 manómetros/minuto.

SECO:

5 El mordentado en seco se realiza empleando las mismas condiciones que el vidrio adulterado con fósforo que da por resultado un régimen de mordentado de 60-100 manómetros/minuto.

EJEMPLO 1

10 Un recipiente de reacción de resina de 2.000 ml, equipado con un agitador de velocidad variable, condensador de reflujo, termómetro y tubo de retirada de muestras, se carga con los siguientes ingredientes: 250 ml de MMA; 250 ml de MACN; 500 ml de benceno. Esta mezcla se calienta a reflujo y
15 después de 30 minutos de reflujo, se añaden 0,4 mg de peróxido de benzoilo. La reacción se deja continuar durante 8 horas obteniéndose 14 gr de copolímero. La mezcla de reacción se diluye con 500 ml de acetona y se precipita gota a gota en 50 litros de metanol. El copolímero precipitado se disuelve en un
20 litro de acetona y de nuevo se precipita en 12 litros de metanol. El copolímero precipitado se seca bajo vacío durante 48 horas. El análisis del polímero indica que la composición de copolímero contiene 50% de MACN siendo el resto MMA. El peso molecular, determinado por cromatografía de permeación de gel es $M_w = 8 \times 10^5$, $M_n = 3,2 \times 10^5$ con una distribución de 2,5
25 aproximadamente. Se disuelven 6 gr de este polímero en 100 ml de clorobenceno y se filtra. Una lámina de silicio con 0,5 micras de película de aluminio se reviste por centrifugado a 2.000 rpm con una solución de capa protectora. La capa protectora resultante tiene un espesor de una micra. El sustrato re-

30

vestido con capa protectora se precocura a 150°C durante una hora y se expone a un haz electrónico a una dosis de 8 micro-culombios/cm² a 20 kilovoltios. El revelado de la película expuesta se efectua por inmersión en una solución de metilisobutilcetona, durante 7 minutos. El sustrato-capa protectora modelado se cocura a 150°C durante una hora. El aluminio desnudo se mordenta en un procedimiento de mordentado seco asistido con plasma como anteriormente se ha descrito en el capítulo de "mordentado de aluminio y aleaciones de aluminio (en seco)". El mordentado asistido con plasma se traduce en cierto flujo de polímero y en la separación de aproximadamente 5.000 Angstroms de capa protectora. La resolución resultante es superior a una micra.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se emplea un sustrato de silicio oxidado con un espesor de 0,5 micras. El mordentado del dióxido de silicio se efectua según una técnica de mordentado asistido con plasma tal y como se describe en el capítulo "mordentado de dióxido de silicio (en seco)". La resolución en este sistema resulta ser de al menos 0,500 micras.

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 2 excepto que se emplea una técnica de mordentado líquido descrita en el capítulo "mordentado de dióxido de silicio (en húmedo)".

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que se deposita una película de polisilicio de una micra sobre la lámina de silicio antes de aplicar la capa protectora. El mordentado de la película de polisilicio se efectua

según una técnica de mordentado asistida con plasma tal y como se describe en el capítulo "mordentado de polisilicio (en seco).

EJEMPLO 5

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se emplean 150 ml de MACN en la preparación del polímero. El copolímero resultante contiene 47% de MACN y tiene un peso molecular $(M_w = 7 \times 10^5)$ con una distribución de 2,5. La capa protectora se procesa de forma idéntica al ejemplo 1. La resistencia al mordentado asistido con plasma del
10 polímero se mejora con respecto al polímero del ejemplo 1 (menor flujo de polímero y menor velocidad de separación de película de polímero). La resolución del modelo resultante de aluminio mordentado es de nuevo superior a una micra.

EJEMPLO 6

15 Un recipiente de reacción de resina de 1.000 ml equipado como en el ejemplo 1, se carga con 250 ml de MACN; y 250 ml de benceno. La mezcla se calienta a reflujo y después de 15 minutos de reflujo, se añaden 0,4 mg de peróxido de benzoino. La reacción se continua durante dos horas. La solución de
20 polímero resultante se precipita en 6 litros de metanol y se recoge el polímero. El polímero se disuelve en 500 ml de acetona y, de nuevo se precipita en 6 litros de metanol. El copolímero purificado resultante se seca sobre vacío a temperatura ambiente durante 48 horas. La composición del polímero, determinada por análisis elemental, contiene 100% de MACN. El peso
25 molecular, determinado por cromatografía de permeación de gel, resulta ser $M_w = 2,0 \times 10^5$ con una distribución de 2,5 aproximadamente. Se disuelven 6 gr de polímero en 100 ml de acetato de metoxietilo. La capa protectora se reviste por centrifugado

sobre un sustrato de una capa de aluminio de 0,5 micras sobre silicio a 2.000 rpm obteniendo un espesor de capa protectora de una micra aproximadamente. La película se precocura a 150°C en aire durante una hora. La película reticulada se expone entonces con un haz electrónico programado con una dosis de aproximadamente 30 microculombios/cm² a un voltaje de aceleración de 20 kilovoltios. El revelado de la película expuesta se efectúa por inmersión en mezclas 90:10 de metiletilcetona (alcohol isopropílico. La muestra se somete a un mordentado asistido con plasma para aluminio y aleaciones de aluminio tal y como se ha descrito anteriormente en el capítulo "mordentado de aluminio y aleaciones de aluminio (en seco)".

EJEMPLO 7

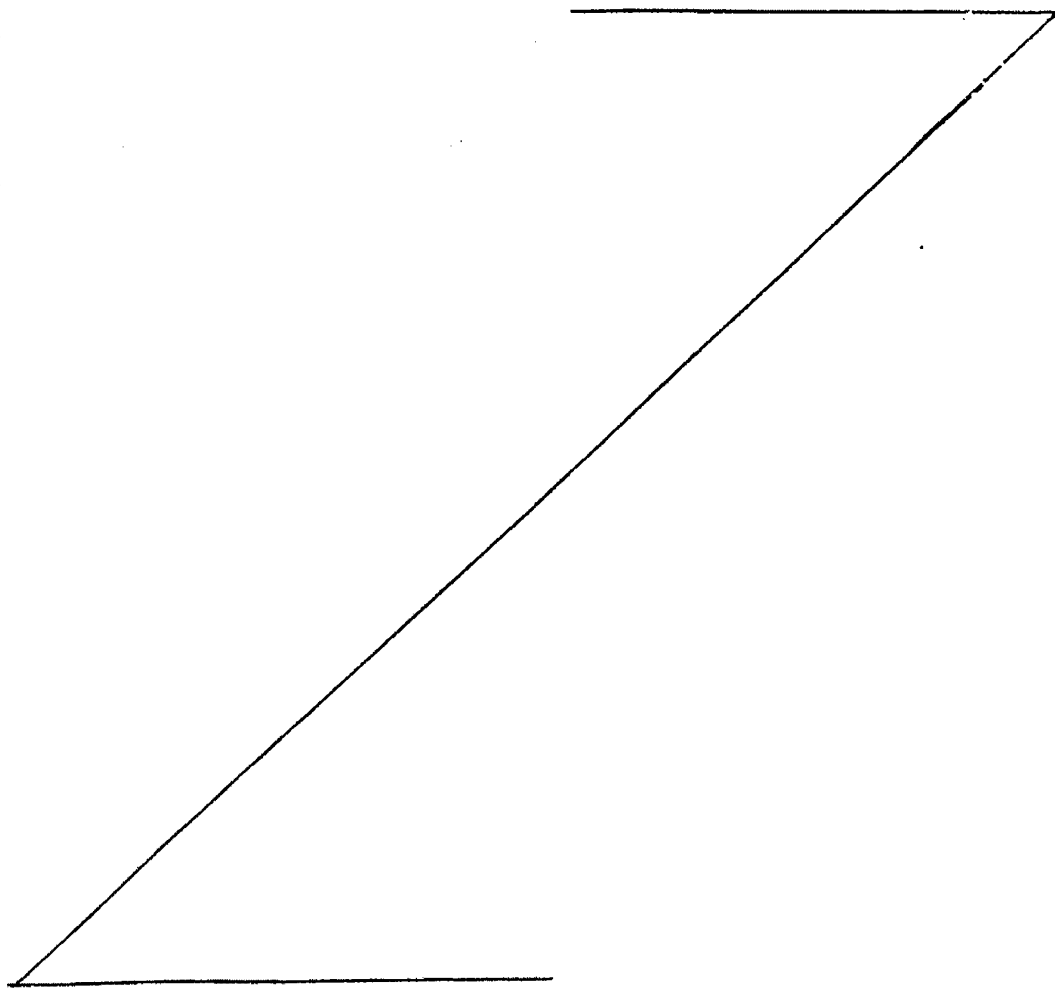
Un recipiente de reacción de resina de 250 ml, equipado con un agitador de velocidad variable, condensador de reflujo, termómetro y tubo de retirada de muestras, se carga con los siguientes ingredientes: 32 ml de MMA, 84 ml de MACN. Esta mezcla se calienta a reflujo y después de 30 minutos de reflujo se añaden 0,02 miligramos de peróxido de benzoilo. La reacción se deja continuar durante 20 horas obteniéndose 2 gr de copolímero. La mezcla de reacción se diluye con un litro de acetona y se precipita gota a gota en 4 litros de metanol. El copolímero precipitado se disuelve en 250 ml de acetona, y de nuevo, se precipita en un litro de metanol. El copolímero precipitado se seca bajo vacío durante 48 horas. El análisis del polímero indica que la composición de copolímero contiene 75% de MACN siendo el resto MMA. El peso molecular, determinado por cromatografía de permeación de gel, es $M_w = 1,5 \times 10^5$ con una distribución de 2,2. Se disuelve un gramo de este polímero en 10 ml de ciclopentanol y se filtra. Una lámina de silicio se

5

reviste por centrifugado a 2.000 rpm con una solución de capa protectora. El espesor resultante de la capa protectora es de una micra. El sustrato revestido con capa protectora se pre-cochura a 150°C durante una hora y se expone con una haz electrónico a una dosis de 8 microculombios/cm² a 20 kilovoltios. El revelado de la película expuesta se efectua por inmersión en una solución de metilisopropilcetona, durante 6 minutos.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento de fabricación de artículos con capas protectoras sensibles a la radiación, que comprende una operación durante la cual el artículo a fabricar incluye una superficie de artículo y una capa de elaboración actínica su-
10 peryacente, consistiendo esencialmente dicha capa de elaboración en material polimérico, cuyo procedimiento comprende las etapas de (1) exponer selectivamente porciones de dicha capa de elaboración a radiación actínica para definir un modelo, con lo cual se aumenta la facilidad de separación de dichas porciones de la capa de elaboración por un agente de revelado, dependiendo dicha facilidad de separación de la disminución eficaz del peso molecular de dicho material polimérico resul-
15 tante de la exposición por la citada radiación actínica; (2) tratar dicha capa de elaboración con el agente de revelado para separar selectivamente material dentro de dichas porciones para producir una capa de elaboración modelada; (3) tratar el artículo a fabricar con un agente de alteración que preferen-
20 temente altera regiones de la superficie del artículo correspondientes con las regiones expuestas de la capa de elaboración modelada; caracterizado porque dicho material polimérico consiste en al menos 80% en peso de un copolímero que puede ser considerado como conteniendo al menos 50% en peso de poliacri-
25 lonitrilo alfa-sustituido junto con al menos 5% en peso de diluyente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de alteración altera la superficie del artículo por separación de material.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el agente de alteración es líquido.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el agente de alteración no es líquido.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa (3) es una etapa de elaboración en seco.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la elaboración en seco puede caracterizarse como un proceso elegido del grupo consistente en mordentado iónico, fresado con haz iónico, mordentado iónico reactivo, mordentado con plasma, mordentado por bombardeo reactivo, mordentado por bombardeo, mordentado químico en fase gaseosa, implantación iónica, deposición en vacío, deposición por bombardeo y deposición química con vapor.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa (3) consiste en la separación de material de la superficie del artículo y porque la elaboración en seco puede caracterizarse como un proceso elegido del grupo consistente en mordentado iónico, fresado con haz iónico, mordentado con iones reactivos, mordentado con plasma, mordentado asistido con plasma, mordentado por bombardeo reactivo, mordentado por bombardeo, mordentado químico en fase gaseosa.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho artículo incluye un elemento de circuito de silicio.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho artículo es un circuito integrado de silicio en donde la superficie del artículo sujeto a fabricación contiene un óxido de silicio y porque la etapa (3) consiste en un mordentado asistido con plasma.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, carac-

terizado porque el agente de alteración se produce a partir de un gas que contiene fluor químicamente combinado o físicamente mezclado.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho artículo es un circuito magnético.

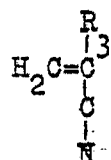
12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho artículo es un dispositivo de burbuja y la superficie del artículo es un material magnético.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho material magnético comprende una aleación de níquel e hierro.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha aleación es permalloy.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho artículo es un circuito óptico integrado.

20 16.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho copolímero tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 500.000 a 5.000.000 y el acrilonitrilo alfa-sustituido consiste en al menos un elemento de la fórmula estructural:



en donde R_3 es metilo, cloro o bromo.

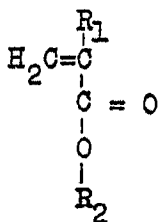
17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el acrilonitrilo alfa-sustituido es metacrilonitrilo.


25 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho copolímero contiene hasta 10% en peso de metacrilato de tetrahidrofurfurilo incorporado como un co-

monómero.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la capa de elaboración modelada se calienta en presencia de oxígeno para producir una reticulación que implica a dicho copolímero.

20.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho copolímero contiene al menos un comonómero diluyente tal y como se representa por la fórmula estructural:



en donde R_1 es CH_3 , Cl , Br , CN y R_2 es  o un grupo alquilo (alifático o cíclico) conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, estando incluido dicho comonómero en una cantidad de hasta 50% en peso aproximadamente del peso total de polímero constituido por dicho comonómero junto con metacrilonitrilo alfa-sustituido, indicándose los constituyentes poliméricos así definidos como "copolímero base".

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho copolímero contiene metacrilato de tetrahidrofurfurilo en una cantidad de hasta 5% en peso, basado en el peso total, constituyendo a su vez el "copolímero base", en su totalidad, al menos un 80% en peso de dicho copolímero.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque dicha capa de elaboración modelada se calienta en presencia de oxígeno para lograr la reticulación implicando

a dicho polímero.

23.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la radiación actínica consiste en electrones acelerados.

5 24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque los electrones acelerados se focalizan para formar al menos un haz que se modula y explora con respecto al artículo a fabricar para definir dicho modelo.

10 25.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la selectividad de exposición en la etapa (1) resulta de la exposición a radiación no selectiva de una máscara con aberturas.

26.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho artículo es una máscara separada.

15 27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque la superficie del artículo consiste esencialmente en un material elegido del grupo consiste en cromo y cromo oxidado.

20 28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero comprende metracrilonitrilo.

29.- Procedimiento de fabricación de artículos con capas protectoras sensibles a la radiación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN. 1979

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

P. P.

