

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 14129

(54)

Composition de verre sans alcali pour la production de masques de photogravure.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 C 3/10; G 03 F 3/06, 7/26.

(22)

Date de dépôt..... 13 août 1982.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée : JP, 14 août 1981, n° 126805/81.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 18-2-1983.

(71)

Déposant : Société dite : HOYA CORPORATION. — JP.

(72)

Invention de : Kenji Nakagawa et Isao Masuda.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions de verre pour masques de photogravure qui sont utilisés dans la fabrication de circuits intégrés.

Dans la production de circuits intégrés par photogravure, on place un masque de verre sur lequel on a formé une image de circuit intégré en utilisant un métal tel que le chrome, sur une couche de réserve photographique déposée sur un support de silicium et ensuite on l'expose à la lumière. Après l'exposition, on effectue des traitements tels que développement et attaque pour obtenir le circuit intégré recherché.

Ces masques de verre pour l'utilisation dans la photogravure sont fabriqués de préférence avec des compositions de verre qui remplissent les conditions suivantes :

(1) Elles permettent de former sur les masques des images nettes qui n'ont pas de défaut tel que des trous d'épingle dans le film de chrome. En outre, elles ont une adhérence élevée sur le film de chrome et sont résistantes aux traitements thermiques ou au nettoyage par ultrasons.

(2) Elles sont résistantes aux acides et/ou aux alcalis forts que l'on utilise par exemple dans les traitements de lavage et d'arrachement des couches de réserve photographique.

(3) Elles ont un coefficient de dilatation thermique relativement faible et ne sont pas sujettes à des variations de dimension au cours du temps.

(4) Elles sont exemptes de bulles d'air, de substances étrangères, de stries, etc.

Les compositions de verre classiques pour les masques de photogravure comprennent les compositions de verre du type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ et du type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$.

Les compositions du type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ ne satisfont pas la condition (1) ci-dessus, puisqu'elles contiennent des oxydes alcalins et B_2O_3 . En particulier, elles présentent des inconvénients tels que des défauts, par exemple des trous d'épingle, apparaissent facilement dans le film d'image en chrome, et l'adhérence du film d'image de chrome est faible. En outre, elles ont l'inconvénient qu'on ne peut les utiliser que dans la fabrication de circuits

intégrés ayant un faible degré d'intégration, puisqu'elles ont un coefficient de dilatation thermique relativement élevé, résultant de la présence d'oxydes alcalins.

Par contre, les compositions du type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ n'ont pas ces défauts, puisqu'elles ne contiennent pas d'oxydes alcalins et de B_2O_3 . Elles ont donc des caractéristiques qui sont dans une certaine mesure satisfaisantes pour la fabrication non seulement de masques de photogravure pour la production de circuits intégrés ayant un faible degré d'intégration, mais également de circuits intégrés ayant un degré élevé d'intégration.

Cependant, les compositions du type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ont des inconvénients sérieux : il est difficile d'éliminer les bulles d'air et les stries dans la fabrication d'un verre à partir de ces compositions parce qu'elles ont un point de fusion élevé et présentent une viscosité élevée au moment de la fusion ; en outre, le verre formé est facilement contaminé par les briques réfractaires, etc. utilisées dans le four de fusion. La présence de bulles d'air et de substances étrangères d'une dimension de plusieurs microns est un défaut capital dans un masque de verre.

Les procédés connus pour abaisser la viscosité au moment de la fusion comprennent : (1) un procédé dans lequel on ajoute B_2O_3 dans le cas de verres du commerce, par exemple le "Glass 7059", produit par la société Corning Glass Corp., etc. ; (2) un procédé dans lequel on augmente le rapport du composant RO au composant $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; et (3) un procédé dans lequel on ajoute ZnO comme composant RO, comme décrit dans la publication de brevet japonais n° 542521/81.

Le procédé (1) ci-dessus, cependant, comme on l'a déjà décrit ci-dessus, peut provoquer la formation dans le film d'image de défauts tels que des trous d'épingle et réduire la force d'adhérence du film d'image. Le procédé (2) n'est pas recommandable du fait qu'il augmente le coefficient de dilatation thermique du verre formé. Le procédé (3) a l'inconvénient que l'effet de diminution de la viscosité de ZnO est faible, le composé de zinc doit être utilisé sous forme d'oxyde de zinc (ZnO) et ne peut pas être utilisé sous forme de ZnCO_3 ou de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ qui ont pour effet d'éliminer les bulles

d'air et on peut donc s'attendre à un effet insuffisant d'élimination des bulles d'air.

A la suite d'études approfondies sur les compositions de verre du type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ pour mettre au point des compositions de verre de ce type pour masques de photogravure satisfaisant les conditions (1) à (4) décrites précédemment et ayant de bonnes propriétés à la fusion, la demanderesse a trouvé que l'utilisation de CaO , MgO et ZnO en combinaison comme composants RO et l'incorporation de PbO donnent la composition de verre recherchée pour masques de photogravure.

La présente invention propose donc une composition de verre pour masques de photogravure consistant essentiellement en 55 à 65 mol % de SiO_2 , 7 à 11 mol % d' Al_2O_3 , 1 à 11 mol % de PbO , 7 à 20 mol % de CaO , 3 à 13 mol % de MgO , 3 à 13 mol % de ZnO , 0 à 3 mol % de ZrO_2 , 0 à 3 mol % de F_2 , 0 à 5 mol % de As_2O_3 et 0 à 5 mol % de Sb_2O_3 .

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente graphiquement la relation entre la teneur en PbO de la composition de verre selon l'invention et sa température de dévitrification.

Dans les compositions de verre selon l'invention, la teneur en SiO_2 est comprise dans l'intervalle de 55 à 65 mol %. Lorsque la teneur en SiO_2 est supérieure à 65 mol % les propriétés à la fusion sont dégradées et la viscosité est accrue tandis que, si elle est inférieure à 55 mol %, le coefficient de dilatation thermique est accru et l'on n'obtient qu'un verre instable ayant une mauvaise durée de service.

L'alumine contribue principalement à la stabilité du verre de l'invention et sa teneur est comprise entre 7 et 11 mol %. Pour la stabilisation du verre, on préfère en général régler la teneur en Al_2O_3 à environ 9 mol %.

Dans la composition de verre selon l'invention, les trois composants CaO , MgO et ZnO sont utilisés en combinaison comme composants RO. Parmi ces ingrédients, CaO est le plus important pour augmenter la stabilité et la durabilité du verre. La magnésie est infé-

rieure à CaO pour l'augmentation de la stabilité et de la durée de service du verre, mais elle est plus efficace pour abaisser le coefficient de dilatation thermique. L'oxyde de zinc a des effets semblables à ceux de MgO.

5 Lorsque l'on considère l'ensemble des caractéristiques nécessaires pour une composition de verre pour masques de photogravure, on préfère ajuster la proportion CaO/MgO/ZnO à 1:1:1. Autrement dit, lorsque la quantité de l'un quelconque des trois ingrédients est trop grande ou trop faible, la stabilité et la durabilité du verre sont altérées. Dans la composition de verre de l'invention, on ajoute
10 donc CaO, MgO et ZnO dans les mêmes quantités à la condition que la teneur en CaO soit de 7 à 20 mol % et chacune des teneurs en MgO et ZnO soit de 3 à 13 mol %; on peut également ajouter CaO en quantités un peu plus grandes que les deux autres composés. Cependant, lorsque
15 l'on recherche principalement à abaisser le coefficient de dilatation thermique, la teneur en MgO peut être accrue, par exemple jusqu'à 13 mol %.

Outre les composants SiO_2 , Al_2O_3 et RO, la composition de verre selon l'invention contient PbO comme composant essentiel. On a trouvé selon l'invention que PbO a pour effet d'abaisser
20 la viscosité du verre et d'améliorer les propriétés à la fusion, comme c'est le cas avec les oxydes alcalins et B_2O_3 et en outre il augmente la stabilité du verre et abaisse d'environ 50 à 80°C la température de dévitrification. Contrairement aux oxydes alcalins et à B_2O_3 , cependant, PbO n'augmente pas le coefficient de dilata-
25 tion thermique et en outre il ne provoque pas la formation de trous d'épingle dans le film d'image de chrome et la détérioration de la force d'adhérence.

On obtient les effets de PbO ci-dessus lorsqu'on l'ajoute en quantité de 1 à 11 mol %. Lorsque la teneur en PbO est
30 supérieure à 11 mol %, on ne peut pas négliger la coloration bleue du verre.

La relation entre la température de dévitrification du verre et la teneur en PbO, lorsque le composant RO d'une composition de verre comprenant 59,0 mol % de SiO_2 , 9,0 mol % d' Al_2O_3
35 et 32 mol % du composant RO, est remplacé par PbO, est représentée à la figure annexée. On peut voir que la température de dévitrifi-

cation diminue à mesure que l'on augmente la teneur en PbO (c'est-à-dire que la teneur en composant RO diminue).

ZrO_2 n'est pas un composant essentiel. L'addition de ZrO_2 a pour effet d'améliorer la durabilité du verre et d'abaisser le coefficient de dilatation thermique, bien qu'il augmente légèrement la viscosité. De ce point de vue, l'addition de ZrO_2 est plus efficace que l'augmentation de la teneur en SiO_2 . Cependant, comme l'addition d'une grande quantité de ZrO_2 dégrade la stabilité du verre, la quantité maximale de ZrO_2 ajoutée est de 3 mol %.

De manière semblable, bien que le fluor (F_2) ne soit pas un composant essentiel, l'addition de fluor est efficace pour diminuer la viscosité. Cependant, l'addition d'une grande quantité de fluor détériore la durabilité du verre et la quantité de fluor ajoutée doit donc être réglée à 3 mol % ou moins. Avec soit ZrO_2 soit le fluor, lorsque la quantité de ces ingrédients est inférieure à 0,5 mol %, on ne peut pas obtenir les effets décrits ci-dessus.

Comme dans le cas de la production de compositions de verre classiques, la composition de verre selon l'invention peut contenir, si on le désire ou si cela est nécessaire, As_2O_3 et/ou Sb_2O_3 comme agent antimousse. Ces agents antimousse doivent être ajoutés en quantité de 5 mol % ou moins.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

On prépare des verres ayant les compositions indiquées dans le tableau I ci-après en faisant fondre la charge correspondante à 1400-1500°C et en refroidissant ensuite à une vitesse de 10°C/h. On détermine les caractéristiques des verres ainsi préparés : les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II ci-après.

On détermine le coefficient de dilatation thermique dans la gamme de températures de 50 à 200°C et la température de transition vitreuse au moyen d'un graphique indiquant la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température. On détermine la température de la couche liquide, qui est une mesure de la stabilité, en plaçant un morceau de verre sur une plaque de platine, en le maintenant pendant 3 h dans un four qui est chauffé à une vitesse constante d'augmentation de la température et en mesurant la

limite supérieure de la température à laquelle se produit la dévitrification du verre. Dans l'essai d'attaque par une solution d'acide fort de lavage, on rince le verre pendant 30 min dans une solution de mélange sulfochromique (préparée par addition de 70 g de bichromate de potassium à 2 litres d'acide sulfurique concentré) maintenue à 90°C et l'on observe la formation d'éventuelles anomalies sur la surface du verre. Dans l'essai aux trous d'épingle du film de chrome, on lave une plaque de verre de 16,13 cm², on la soumet au chromage et à la copie d'image et ensuite à un traitement thermique à 200°C pendant 20 min, après quoi on examine la formation de trous d'épingle.

Comme on peut le voir d'après les résultats indiqués dans le tableau II, le verre selon l'invention a un coefficient de dilatation thermique de 40.10^{-7} à $50.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ et une dureté Knoop d'au moins environ 640 kg/mm², c'est-à-dire qu'il a une dureté de verre suffisamment élevée et il a donc une bonne résistance au choc thermique.

Le verre selon l'invention a également une bonne durée de service vis-à-vis des acides forts utilisés dans les étapes de lavage et d'élimination de la réserve photographique et, même si l'image est formée avec un film de métal (par exemple le chrome) déposé à l'état vapeur, la résistance de l'image formée est suffisante et il ne se produit pas de défauts tels que des trous d'épingle.

En outre, en ce qui concerne la viscosité au moment de la fusion, la température à laquelle la viscosité est de 200 P est de 1350 à 1400°C et les propriétés à la fusion sont bonnes.

Selon l'invention, on peut donc produire un masque de verre exempt de bulles d'air ayant la composition de base $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ à des températures plus basses que pour les verres classiques et avec des coûts de production plus bas.

Comme le verre selon l'invention ne contient pas d'alcali, il a une résistance spécifique élevée et il a donc la caractéristique de détériorer rarement un revêtement "NESA". En outre, comme il contient PbO, la solarisation par les faisceaux électro-niques est faible et la moulabilité est bonne. Le verre selon l'invention convient donc non seulement comme verre pour masques de photogravure, mais également comme verre de support pour l'utilisation

dans l'industrie de l'électronique, par exemple comme plaque de surface.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration
5 et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

T A B L E A U IComposition de verre (mol %)

<u>n°</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>	<u>ZnO</u>	<u>PbO</u>	<u>ZrO₂</u>	<u>F₂</u>
1	60,0	9,0	9,4	9,3	9,3	3,0	-	-
2	61,0	9,0	10,7	10,7	7,0	1,6	-	-
3	60,0	9,0	8,7	8,7	8,6	3,0	2,0	-
4	58,0	9,0	10,9	10,9	8,7	1,5	1,0	-
5	59,0	9,0	20,0	3,0	3,0	3,0	-	-
6	59,0	9,0	7,0	7,0	7,0	11,0	-	-
7	59,0	9,0	9,5	9,5	8,0	5,0	-	-
8	59,0	9,0	13,5	6,8	6,7	5,0	-	-
9	59,0	9,0	7,0	13,0	7,0	5,0	-	-
10	59,0	9,0	7,0	7,0	13,0	5,0	-	-
11	65,0	9,0	7,7	7,7	7,6	3,0	-	-
12	55,0	9,0	11,7	11,7	11,7	1,0	-	-
13	59,0	9,0	10,7	10,7	9,6	1,0	-	3,0
14	57,0	12,0	11,0	11,0	8,0	1,0	-	-
15	63,0	7,0	10,5	10,5	8,0	1,0	-	-

T A B L E A U II

Essai n°	Coefficient de dilatation ther- mique ($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)	Température de la couche liquide ($^\circ\text{C}$)	Durété Knoop (MPa)	Essai d'attaque par la solution d'acide fort	Essai des trous d'épingle
1	46	698	1 170	64,7	Pas d'anomalie	Pas de formation
2	42	725	1 180	65,4	"	"
3	44	735	1 190	64,1	"	"
4	43	718	1 180	-	"	"
5	48	742	1 150	64,0	"	"
6	43	642	1 100	-	"	"
7	41	710	1 140	64,8	"	"
8	46	720	1 150	-	"	"
9	45	722	1 200	66,0	"	"
10	39	703	1 180	-	"	"
11	42	742	1 200	68,7	"	"
12	49	681	1 210	-	"	"
13	45	740	1 170	-	"	"
14	39	742	1 250	66,2	"	"
15	41	740	1 230	-	"	"

R E V E N D I C A T I O N S

1. Verre sans alcali pour la fabrication de masques de photogravure, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement en 55 à 65 mol % de SiO_2 , 7 à 11 mol % d' Al_2O_3 , 1 à 11 mol % de PbO , 7 à 20 mol % de CaO , 3 à 13 mol % de MgO , 3 à 13 mol % de ZnO , 5 0 à 3 mol % de ZrO_2 , 0 à 3 mol % de F_2 , 0 à 5 mol % de As_2O_3 et 0 à 5 mol % de Sb_2O_3 .
2. Masque de photogravure consistant essentiellement en un verre sans alcali selon la revendication 1.

1/1

