

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163841 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4219/82

(51) Int.Cl.5

G 03 F 7/42
B 41 N 3/06

(22) Indleveringsdag: 22 sep 1982

(41) Alm. tilgængelig: 24 mar 1983

(44) Fremlagt: 06 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 sep 1981 US 304789 17 aug 1982 US 408052

(71) Ansøger: *J.T. BAKER CHEMICAL COMPANY; 222 Red School Lane; Phillipsburg; New Jersey 08865, US

(72) Opfinder: Irl Eugene *Ward, Jr.; US, Lisa Gail *Hallquist; US, Thomas Joseph *Hurley; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

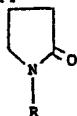
(54) Fjernelsesmiddel til lysfølsomt materiale og indeholdende glycolether samt fremgangsmåde til fjernelse af ikke-eksponeret lysfølsomt materiale fra et underlag

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammenlægning

4219-82

Lysfølsomt overtræksmateriale fjernes let og effektivt fra et underlag ved hjælp af et middel indeholdende en kombination af en 2-pyrrolidinonforbindelse med formlen:



hvor R er valgt blandt hydrogen, C₁₋₃-alkyl og hydroxyalkyl med 1-3 carbonatomer og en diethylenglycolmonoalkylether med formelen HOCH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-O-R¹, hvor R¹ er C₁₋₄-alkyl, og eventuelt polyethylenglycol.

DK 163841 B

Den foreliggende opfindelse angår et hidtil ukendt fjernelsesmiddel til lysfølsomt materiale og indeholdende glycolether, og opfindelsen angår tillige en fremgangsmåde til fjernelse af ikke-eksponeret lysfølsomt materiale fra
5 et underlag ved at bringe det i berøring med et fjernelsesmiddel.

Moderne teknologi benytter lysfølsomme materialer af positiv-typen til litografisk optegning af mønstre på et underlag, så at mønstrene senere kan ætzes eller på anden
10 afgrænses i underlagsmaterialet. Det lysfølsomme materiale afsættes som en hinde, og det ønskede mønster aftegnes ved at udsætte den lysfølsomme hinde for aktiv bestråling. Derefter udsættes de eksponerede områder for en opløsning med en passende fremkaldervæske. Efter at mønsteret således er
15 aftegnet i underlaget, skal det lysfølsomme materiale fjernes fuldstændigt fra underlaget for at undgå, at de efterfølgende operationer eller oparbejdningstrin påvirkes skadeligt eller forhindres.

Det er nødvendigt ved en sådan fotolitografisk proces, at det lysfølsomme materiale efter mønsteraftegningen fjernes
20 jævnt og fuldstændigt fra alle ueksponerede områder for at muliggøre yderligere litografiske operationer.

Selv delvise rester af et lysfølsomt materiale på et område, der yderligere skal forsynes med mønster, er uønskede. Ligeledes kan uønskede rester af lysfølsomt materiale
25 mellem mønsterlinierne have skadelig virkning på de følgende operationer, såsom metallisering, eller fremkalde uønskede overfladetilstande eller opfyldninger.

Hidtil er de lysfølsomme materialer blevet fjernet ved hjælp af midler, der indeholder en eller flere af de
30 følgende bestanddele: halogenerede carbonhydrider, f.eks. methylenchlorid eller tetrachlorethylen; aminer og disses derivater såsom dimethylformamid, N-methyl-2-pyrrolidon, diethanolamin og triethanolamin; glycolethere såsom ethylen-
35 glycol-monoethylether, 2-butoxyethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-ethanol og disses acetater; ketoner såsom methylethylketon,

acetone, methyilisobutylketon og cyclohexanon, samt sådanne materialer som dioxan, natriumphenolat, isopropylalkohol, svovlsyre/salpetersyre-blandinger, persvovlsyreblandinger såsom Caro's syre og svovlsyre ammoniumpersulfat, og blandinger af kaustiske og phenolderivater samt flere andre materialer.

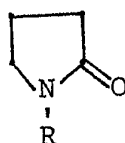
Der er imidlertid talrige og mange forskellige gener og ulemper forbundet med anvendelsen af disse forskellige materialer. Blandt disse uheldige virkninger, der opstår ved anvendelse af hvert af disse fjernelsesmidler kan nævnes følgende: uønsket brændbarhed, flygtighed, lugt og toksicitet; ufuldstændig fjernelse af hele den lysfølsomme hinde; de er kun effektive på visse lysfølsomme hinder; andre bestanddele end det lysfølsomme materiale såsom metalunderlagene angribes af fjernelsesmidlet; sikkerhedsproblemer under håndtering og bortskaffelse af midlet, og nødvendigheden af at anvende nærmere anførte uønskede forhøjede temperaturer, når de særlige lysfølsomme materialer skal fjernes. Endvidere er fjernelsesmidlernes begrænsede kapacitet en meget udtalt ulempe. Desuden er mange af disse fjernelsesmidler ikke tilstrækkelig effektive over for lysfølsomme materialer, der udsættes for alvorlig efterbagning, hvorved deres nyttevirkning begrænses. I nogle af fjernelsesmidlerne er tilstedeværelse af vand yderst skadelig. Når det drejer sig om sådanne anvendelsesområder, hvor det kræves, at midlet er inaktivt over for metalunderlag, er endvidere toksicitet under håndtering og vanskelig bortskaffelse væsentlige ulemper.

Det har nu vist sig, at der kan fremstilles et egnet fjernelsesmiddel til lysfølsomt materiale, ved hvilket de ovenfor omtalte gener og ulemper er elimineret eller væsentligt begrænset, og ved hvilket det område, inden for hvilket fjernelsesmidlet kan anvendes, er blevet stærkt udvidet, således som det er forklaret i beskrivelsen vedrørende den foreliggende opfindelse. De hidtil ukendte fjernelsesmidler udviser også en synergistisk forøget fjernelsesvirkning og

har en kapacitet med hensyn til fjernelse af lysfølsomt materiale, der ikke var mulig ved anvendelse af de enkelte bestanddele alene til fjernelse af lysfølsomt materiale.

Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen, der er af den ovenfor angivne art, er ejendommeligt ved, at det indeholder fra 50 til 75 vægtprocent, fortrinsvis fra 60 til 75 vægtprocent og særlig foretrukket ca. 73 vægtprocent af en 2-pyrrolidinonforbindelse med formlen

10

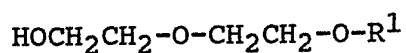


15

hvor R er valgt blandt hydrogen, C₁₋₃-alkyl og hydroxyalkyl med 1-3 carbonatomer,

fra 20 til 45 vægtprocent, fortrinsvis fra 25 til 40 vægtprocent og særlig foretrukket ca. 27 vægtprocent diethylen-

glycolmonoalkylether med formlen



25

hvor R¹ er C₁₋₄-alkyl, og fra 5 til 30 vægtprocent polyethylen glycol.

Tilstedeværelse af vand i midlet ifølge opfindelsen er ikke skadelig, og vand kan forekomme i en mængde fra 0 til ca. 10 vægtprocent, uden at der forekommer negative virkninger på grund heraf.

30

Frengangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i det foregående angivne art, er ejendommelig ved, at fjernelsesmidlet er et middel ifølge ethvert af kravene 1-6.

Som eksempler på 2-pyrrolidinonforbindelser, der kan anvendes ved den foreliggende opfindelse, kan der f.eks. nævnes 2-pyrrolidinon, 1-methyl-2-pyrrolidinon, 1-ethyl-2-pyrrolidinon, 1-propyl-2-pyrrolidinon, 1-hydroxymethyl-2-

pyrrolidinon, 1-hydroxyethyl-2-pyrrolidinon og 1-hydroxypropyl-2-pyrrolidinon. Særlig foretrukket er 1-methyl-2-pyrrolidinon.

Som eksempler på diethylenglycol-monoalkyletherforbindelser, der kan anvendes i midlerne ifølge opfindelsen, kan f.eks. nævnes 2-(methoxyethoxy)ethanol, 2-(ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-propoxyethoxy)ethanol og 2-(butoxyethoxy)ethanol. Særlig foretrukket er 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol.

Polyethylenglycol anvendes som nævnt i en mængde fra 5 til 30 vægtprocent, fortrinsvis fra 5 til 25 vægtprocent og særlig foretrukket fra 6 til 15 vægtprocent.

Et yderst foretrukket fjernelsesmiddel ifølge opfindelsen omfatter en blanding af 50% 1-methyl-2-pyrrolidinon, 25% 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol og 25% polyethylenglycol.

Selv om midlerne ifølge opfindelsen kan være fri for vand, er dette ikke væsentligt, og vand kan som nævnt forekomme i en mængde på op til ca. 10 vægtprocent.

Som eksempelvis fjernelsesmidler ifølge opfindelsen kan nævnes følgende i tabel I.

Tabel I

		<u>Vægt%</u>	
		<u>Middel</u>	
Bestanddel	A	B	
1-Methyl-2-pyrrolidinon	50	70	
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	25	24	
Polyethylenglycol	25	6	
Vand	-	-	

I midlerne ifølge den foreliggende opfindelse kan der anvendes en hvilken som helst egnet polyethylenglycol, selv om polyethylenglycol med en molekylvægt på ca. 200 foretrækkes.

Fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen er effektive til fjernelse af en lang og forskelligartet række positive lysfølsomme materialer. De fleste positive lysfølsomme materialer består af en ortho-naphthoquinon-diazid-sulfon-
5 syreester- eller -amidsensibilisator eller -fotoaktiv komponent med bindemidler eller harpikser af "Novolak"-, "Resole"-, polyacrylamid- eller acrylsyre-copolymertypen. Sådanne positive lysfølsomme materialer er velkendt på området. Sådanne lysfølsomme materialer og sensibilisatorer er f.eks.
10 beskrevet i US patentskrifterne nr. 3.046.118, 3.046.121, 3.106.465, 3.201.239, 3.538.137, 3.666.473, 3.934.057, 3.984.582 4.007.047. Som eksempler på sådanne positive lysfølsomme midler, hvortil fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen kan anvendes, kan nævnes Eastman Kodak Company, lysfølsomt materiale Kodak 809; J.T. Baker Chemical Company, lysfølsomt materiale PR-20, Philip A. Hunt Chemical Corp.,
15 Waycoat HPR 104, HPT 106, HPR 204 og HPR 206; Shipley Company Inc., fotofølsomme materialer AZ-1350, AZ-1350B, AZ-1350H, AZ-1350J, AZ-1370, AZ-1450B, AZ-1450J, AZ-1470, AZ-2400 og
20 AZ-111; Polychrome Corporation, lysfølsomme materialer PC 129, PC-129SF og PC-138, Fuji Chemicals Industrial Co., lysfølsomt materiale FFPR-200, og Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., og lysfølsomt materiale OFPR-800.

Fjernelsesmidlerne ifølge den foreliggende opfindelse
25 er effektive til at fjerne lysfølsomme materialer fra underlag, selv når disse har været udsat for en efterbagningsbehandling ved ca. 150°C i et tidsrum på ca. 1 time.

Fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen er særlig fordelagtige af talrige grunde, blandt hvilke følgende skal
30 nævnes. Fjernelsesmidlerne fjerner positive lysfølsomme materialer fra metal og andre underlag uden at angribe underlaget. Midlerne er hovedsagelig ikke-toksiske og blandbare med vand. Tilstedeværelsen af vand under fjernelsesoperationen er ikke skadelig for fjernelsesmidlets virkning. I mod-
35 sætning til fjernelsesmidler på phenolbasis kræver midlerne ifølge opfindelsen ingen særlige håndteringsregler og kan

let bortskaffes i normale spildevandsbehandlingsanlæg. Desuden er midlernes badlevetid og fjernelseseffektivitet for størstedelen uafhængig af temperatur. Anvendelse af fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen kræver kun en efterfølgende skylning med deioniseret vand, hvorimod mange tidligere midler kræver anvendelse af yderligere organiske opløsningsmidler. Fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen fjerner fuldstændig positive lysfølsomme materialer, der er vanskelige at fjerne, ved ca. 75°C eller mindre, hvorimod nogle af de kendte midler kræver badtemperaturer på ca. 95-100°C. Ligeledes fjernes de fleste positive lysfølsomme materialer fuldstændigt i løbet af ca. 1 minut eller mindre, medens tilsvarende tider på 5-10 minutter anbefales til mange af de for tiden i handelen værende fjernelsesmidler.

Endvidere er 1-methyl-2-pyrrolidinon selv, skønt den har været foreslået som fjernelsesmiddel for visse positive lysfølsomme materialer, ikke et effektivt fjernelsesmiddel, når det drejer sig om flere positive lysfølsomme materialer. Det har uventet vist sig, at fjernelsesmidlerne ifølge den foreliggende opfindelse effektivt og fuldstændigt fra underlag fjerner positivt lysfølsomme materialer, der ikke kan fjernes effektivt og fuldstændigt ved hjælp af de enkelte forbindelser, der indgår i midlerne ifølge opfindelsen. Den overraskende effektive virkning af fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen belyses af de data, der er anført i den følgende tabel II.

Papirtynde underlag overtrækkes med positive lysfølsomme materialer ved inden for området anerkendte metoder og efterbages ved ca. 150°C i et tidsrum på ca. 45 minutter til én time. Fjernelsesbade holdes ved konstant temperatur ved hjælp af vandbad, og de efterbagte overtrukne papirtynde lag neddyppes i 600 ml bægre, der indeholder fjernelsesmidlerne ved konstant temperatur med intermitterende omrøring på bestemte tidspunkter, hvorefter det papirtynde lag fjernes, skylles i løbende deioniseret vand og hvirveltørres ved 3000 omdr./min. Fjernelsesevnen bedømmes ved inspektion

af de papirtynde lag til konstatering af, om der forekommer eventuelle rester.

Midlerne ifølge opfindelsen, der er kaldt midler A og B, som med hensyn til sammensætning svarer til midlerne
 5 med samme betegnelse i tabel I, sammenlignes med resultater, der er opnået for de enkelte komponenter hver for sig, med tre lysfølsomme materialer, der i reglen er vanskelige at fjerne, nemlig Shipley's AZ-1350J, Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.'s OFPR-800 og Fuji's FPPR 200.

10

Tabel II

Temperatur °C. tid og % fjernelse

<u>Fjernelsesmiddel</u>	<u>AZ-1350J</u>	<u>OFPR-800</u>	<u>FPPR-200</u>
1-Methyl-2-pyrrolidinon	75°, 10 min.	75°, ~4,5	25°, ~2
15	<60%	min., <75%	min., <75%
Polyethylenglycol 200	75°, 6,5	75°, 5 min.	
	min., ~60%	<50%	
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	75°, 6 min., ~60%	75°, >5 min., ~20%	
20			
Pyrrolidinon	75°, 10 min., 100%		
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	75°, 10 min., 50%		
25			
1-Ethyl-2-pyrrolidinon	75°, 5,5 min., 100%		
2-(2-Methoxyethoxy)-ethanol	75°, 12 min., 60%		
30			
A	75°, 10 min., 70%	75°, 22 min., 100%	25°, <55 sek., 100%
B	75°, <3 min., 99%		

35

Fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen kan anvendes som fjernelsesmidler til positive lysfølsomme materialer ved at bringe det ueksponerede lysfølsomme materiale på et underlag i berøring med fjernelsesmidlerne på flere forskellige måder, såsom ved neddypning i et fjernelsesbad eller ved at sprøjte fjernelsesmidlet på overfladen af det ueksponerede følsomme materiale.

Selv om der her kun er beskrevet anvendelse af de ovennævnte midler til fjernelse af lysfølsomme materialer fra underlag, vil det umiddelbart kunne indses, at fjernelsesmidlerne ifølge opfindelsen er anvendelige til andre anvendelsesområder, som vil være indlysende for fagfolk, såsom f.eks. til fjernelse af polymerrester fra reaktions- eller hærdningsbeholdere og lignende eller til fjernelse af overtræk såsom f.eks. maling og fernis og lignende fra flader.

20

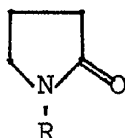
25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Fjernelsesmiddel til lysfølsomt materiale og indeholdende glycolether, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 50 til 75 vægtprocent af en 2-pyrrolidinon-
5 forbindelse med formlen



10

hvor R er valgt blandt hydrogen, C_{1-3} -alkyl og hydroxyalkyl med 1-3 carbonatomer, fra 20 til 45 vægtprocent af en diethylenglycolmonoalkylether med formlen $HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-R^1$, hvor R^1 er C_{1-4} -alkyl, og fra 5 til 30 vægtprocent poly-
15 ethylenglycol.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 50 til 75 vægtprocent 1-methyl-2-pyrrolidinon, fra 20 til 45 vægtprocent 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og fra 5 til 30 vægtprocent polyethylenglycol.

20 3. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 50 til 70 vægtprocent 1-methyl-2-pyrrolidinon, 25-45 vægtprocent 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og 5-25 vægtprocent polyethylenglycol.

4. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, 25 at det indeholder 50 vægtprocent 1-methyl-2-pyrrolidinon, 25 vægtprocent 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og 25 vægtprocent polyethylenglycol.

5. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 70 vægtprocent 1-methyl-2-pyrrolidinon, 30 24 vægtprocent 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og 6 vægtprocent polyethylenglycol.

6. Middel ifølge krav 1, 2, 3, 4 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at polyethylenglycolen er polyethylenglycol med molekylvægt ca. 200.

35 7. Fremgangsmåde til fjernelse af ikke-eksponeret lysfølsomt materiale fra et underlag ved at bringe det ikke-

eksponerede lysfølsomme materiale i berøring med et fjernelsesmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at fjernelsesmidlet er et middel ifølge ethvert af kravene 1-6.