

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P413P363

※ 申請日期：P4-11-10

※IPC 分類：

G03F 7/32

一、發明名稱：(中文/英文)

水相鹼性光阻清洗組合物及其使用方法

AQUEOUS ALKALINE PHOTORESIST CLEANING COMPOSITION
AND METHOD USING THE SAME

二、申請人：(共 1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長興開發科技股份有限公司

EPOCH MATERIAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

蕭慈飛

HSIAO, TZU FEI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄縣路竹鄉路科八路2號

NO.2, LUKE 8TH ROAD, LU-CHUH HSIANG, KAOHSIUNG
COUNTRY.

國 籍：(中文/英文)

中華民國 R.O.C.

三、發明人：(共4人)

姓 名：(中文/英文)

1. 蔡旺亨

TSAI, WANG HANG

2. 劉文政

LIU, WEN CHENG

3. 陳建清

CHEN, CHIEN CHING

國 籍：(中文/英文)

1. - 3.均中華民國 R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出申請專利。

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種水相鹼性光阻清洗組合物，其可用於半導體積體電路或液晶顯示器之黃光製程中移除光阻，或用於清洗光阻塗佈設備與顯影液管路間之殘留光阻。本發明之水相鹼性光阻清洗組合物，特別適合處理液晶顯示器之彩色濾光片製程中所用之彩色光阻。

【先前技術】

在半導體與光電產業中，黃光製程是最重要的步驟之一，經由黃光製程所定義出來的線路寬度、堆疊的樣式以及解析度的大小，決定世代的演變。以光電產業而言，在黃光製程中通常會先將彩色光阻劑利用旋轉塗佈或非旋轉塗佈的方式覆蓋在玻璃基板上，然後再進行軟烤、曝光、顯影等步驟。

過去業界所習知的針對黃光製程之光阻清洗液，主要具有如下兩個用途：(一)光阻經過曝光與顯影後，此光阻已經進行交聯或酸化反應，需進行清洗去除才能顯現出導線圖形，此項用途多稱之為光阻剝除作用 (photoresist stripping)；及(二)光阻在經過電漿蝕刻後，造成光阻灰化殘留在基板上需進行清洗，此項同途多稱之為蝕刻殘留物之移除 (removing of etching residues) 或灰化後清洗 (post-ashing cleaning)。

除了於黃光製程中會使用光阻清洗劑之外，光阻清洗劑的用途也包括清洗光阻塗佈設備與顯影液管路間之殘留光

阻。以光電產業而言，隨著玻璃基板尺寸的提升，顯影液所需耗費的量也跟著提升，而目前業界所使用的顯影液在顯影後會回收再使用，以降低顯影液成本。然而在彩色光阻塗佈的過程中，一部份的光阻會濺出玻璃基板，而殘留在塗佈機台裡，在持續不斷的量產下，會使得機台壁上累積一層厚厚的光阻殘留物，而且這些光阻殘留物也會透過顯影液的回收系統，進入顯影液管路中、桶槽內，導致塗佈設備上及顯影液管路間各處都有乾掉光阻附著的現象，當光阻殘留物剝落後會進入顯影液管路中影響濾心使用效率，若是在濾心後段有光阻殘留物剝落，更會使得顯影液之出口端噴嘴阻塞，而影響顯影製程，導致製程出現異常現象。

過去業界所使用之光阻清洗組合物，大多數皆含有會對操作人員及環境造成危害之有機溶劑，例如：丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)、環己酮(cyclohexanone)、乳酸乙酯(ethyl lactate)、甲基異丁酮(MIBK)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁內酯(gama-butyrolactone)及其組合。

舉例言之，美國專利第6,440,326號揭示一種包含氫氧化四甲銨、水溶性胺類、烷基吡咯烷酮(alkylpyrrolidone)及糖類或糖醇之光阻移除組合物，其中所使用之烷基吡咯烷酮為N-甲基吡咯烷酮(NMP)，且含量為10-90重量%。

美國專利第6,638,694號揭示一種光阻殘留物的清洗劑，其包含醇胺、0.01~100重量%的胺、5~80重量%的水溶性有機溶劑、5~60重量%的水（實施例中，水含量都小於30%）

及1~35重量%的腐蝕抑制劑。

業界已致力於研發避免使用會對操作人員及環境造成危害之有機溶劑之光阻清洗劑。

美國專利第6,635,118號揭示一種移除光阻、聚醯亞胺、聚醯胺酸等高分子殘留物之水相清洗液，其包含鹼金屬氫氧化物或氫氧化四烷基銨、醇胺、非離子型或兩性界面活性劑、多鹼有機酸(polybasic organic acid)或多鹼有機酸鹽(salt of polybasic organic acid)。

美國專利第6,245,155號揭示一種光阻殘餘物的清洗方法，其係使用一種pH值介於2~6之間之酸性光阻清洗組合物，其包含水、胺或氫氧化四烷基銨及酸性羥基胺，且該光阻清洗組合物需與臭氧水機台配合使用。

美國專利第5,599,444號及美國專利第5,531,889號揭示一種用於印刷電路板(printed wireboards; PWB)上以移除光阻粒子之清洗方法及設備，所使用之光阻清洗組合物主要包含具有 $(R_kN)_n C_q R_m$ 通式之有機胺(organoamine)、具有通式 $[N_y R'_w]^+ [A]^-$ 之離子氮化合物(ion nitrogen)及鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物。根據其說明書之揭示，該有機胺較佳係為醇胺類化合物。

業界仍需要有一種水相光阻清洗組合物，其組成簡單，不含會對操作人員及環境造成危害之有機溶劑，且對於半導體積體電路或液晶顯示器黃光製程中所使用光阻或光阻塗佈設備與顯影液管路間之光阻殘留物有優秀的溶解能力。

【發明內容】

本發明之主要目的在於提供一種水相鹼性光阻清洗組合物，其包括，以組合物總重量計，1至50重量%之至少一種鹼性化合物；0.1至20重量%之至少一種二胺類化合物；及30至98.9重量%之水，且組合物之pH值大於12。

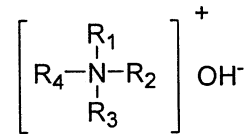
本發明另一目的在於提供一種製造用於液晶顯示器之彩色濾光片之方法，其包含藉由將玻璃基板上之彩色光阻膜與本發明水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以移除該彩色光阻膜之步驟。

本發明再一目的在於提供一種清洗彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間之彩色光阻殘留物之方法，其包括使該彩色光阻塗佈設備與顯影液管路與本發明之水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以自該彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間移除該彩色光阻殘留物之步驟。

【實施方式】

本發明之水相鹼性光阻清洗組合物，以組合物總重量計，包括1至50重量%之至少一種鹼性化合物；0.1至20重量%之至少一種二胺類化合物；及30至98.9重量%之水，其中組合物之pH值大於12，較佳大於13。

本發明所使用之鹼性化合物係無機鹼或有機鹼，其中無機鹼較佳係選自氫氧化鈉或氫氧化鉀或其混合物之鹼金屬類氫氧化物，而該有機鹼較佳係具有如下式之氫氧化四級銨類化合物



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 可為相同或相異者，分別獨立為具有1至6個碳之烷基或羥烷基。該有機鹼更佳為氫氧化四甲基銨。

本發明所使用之鹼性化合物之含量，以組合物總重計，為1至50重量%，較佳為10至50重量%，更佳為20至50重量%。

本發明所使用之二胺類化合物，較佳選自乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、苯二胺、二乙二胺、三乙二胺及四乙二胺及其混合物所組成之群，更佳為乙二胺或二乙二胺或其混合物。本發明所使用之二胺類化合物之含量，以組合物總重計，為0.1至20重量%，較佳為1至10重量%，更佳為1至5重量%。

本發明所使用之水較佳係去離子水，其含量，以組合物總重計，為30至98.9重量%，較佳為40至89重量%，更佳為45至79重量%。

本發明之清洗組合物中可視需要進一步包含以組合物總重計，0.01至3重量%之至少一種界面活性劑，使清洗組合物表面張力小於40 mN/m。藉由添加界面活性劑，可增加清洗組合物之潤濕性並降低表面張力，以提高光阻剝除效果。適用於本發明之界面活性劑並無特殊限制，可為陰離子型、陽離子型或非離子型界面活性劑。

本發明之鹼性水相光阻清洗組合物，對於半導體積體電

路或液晶顯示器黃光製程中所使用光阻或光阻塗佈設備與顯影液管路間之光阻殘留物有優秀的溶解能力，可用於黃光製程中以移除光阻，或用於清洗光阻塗佈設備與顯影液管路間之光阻殘留物。

根據本發明之一較佳實施態樣，本發明水相鹼性光阻清洗組合物特別適合處理用於液晶顯示器之彩色濾光片中之彩色光阻。

據此，本發明另提供一種製造用於液晶顯示器之彩色濾光片之方法，其包含藉由將玻璃基板上之彩色光阻膜與本發明水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以移除該彩色光阻膜之步驟。

本發明亦提供一種清洗彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間之彩色光阻殘留物之方法，其包括使該彩色光阻塗佈設備及顯影液管路與本發明之水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以自該彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間移除該彩色光阻殘留物之步驟。

本發明之水相鹼性光阻清洗組合物可於常溫下直接使用，或可依實際製程需要以超純水稀釋後再使用。另一方面，由於本發明之鹼性水相光阻清洗組合物不含會對操作人員及環境造成危害之有機溶劑，因此能在一般操作環境下安全的使用，即使依製程需求須要提高溫度來加快溶解效果，亦不必擔心升溫所產生的危害。再者，對於製程中所產生之廢水，只需中和pH值，即可使用既有之污水處理方式進行處理，毋須為了有機溶劑而進行額外的廢水處理。

【實施方式】

以下實施例將對本發明作進一步之說明，唯非用以限制本發明之範圍，任何於此項技藝中具有通常知識者可輕易達成之修飾及改變，均涵蓋於本發明之範圍內。

實施例 1

操作方式

將具有如后表格中所示組成之清洗液組合物 50 ml 與光阻聚合物量 0.06 g，於室溫下攪拌，並觀測光阻聚合物溶解至 1 mm² 以下之所需時間。

觀測結果

- (1) 表 1 的結果顯示，只添加鹼性化合物，並無法有效的在短時間將彩色光阻聚合物溶解到 1 mm² 以下。

表 1

清洗液組合物 50 ml			光阻溶解時間		
		百分比	紅色光阻	綠色光阻	藍色光阻
組合物 1	氫氧化鉀	20%	314分	300分未全溶	132分
組合物 2	氫氧化鉀	20%	120分未全溶	109分	40分
	氫氧化鈉	3%			

- (2) 表 2 的結果顯示，除鹼性化合物外，再添加界面活性劑 (德國畢克；BYK-380N) 雖可進一步縮短彩色光阻聚合物溶解時間，惟，光阻溶解所需時間仍然過長。此係因為添加界面活性劑的目的，主要在於降低表面張力、增加濕潤度以增加光阻在管壁中剝落的效果，而非在於提升溶解效果。比較表 2 及表 3 的數據可知，於組合物中進一步添加二胺類化合物，才能顯著地降低彩色光阻溶解時間。

表2

清洗液組合物50 ml			光阻溶解時間		
		百分比	紅色光阻	綠色光阻	藍色光阻
組合物3	氫氧化鉀	20%	120分	180分	45分
	氫氧化鈉	2%			
	BYK-380N	2%			

表3

清洗液組合物50 ml			光阻溶解時間		
		百分比	紅色光阻	綠色光阻	藍色光阻
組合物4	氫氧化鉀	20%	55分	15分	23分
	氫氧化鈉	4%			
	乙二胺	5%			
	BYK-380N	2%			
組合物5	氫氧化鉀	30%	60分	19分	29分
	氫氧化鈉	4%			
	二乙二胺	2%			
	BYK-380N	2%			
組合物6	氫氧化鉀	40%	31分	21分	24分
	氫氧化鈉	4%			
	乙二胺	2%			
	BYK-380N	0.4%			

實施例2

操作方式

使用不同倍數去離子水將具有如后表格中所示組成之清洗液組合物進行稀釋。將不同稀釋比例之清洗液組合物50 ml，分別與光阻聚合物量0.06 g，於35°C下攪拌，並觀測光阻聚合物溶解至1 mm²以下之所需時間。

觀測結果

- (1) 表4的結果顯示，根據本發明之清洗組合物在稀釋之後針對紅色光阻聚合物，仍具有優秀的溶解效果。

表4

紅色光阻			光阻溶解時間		
35°C下攪拌			不同稀釋比例清洗液組合物50 ml		
		百分比	純液	1倍稀釋	4倍稀釋
組合物7	氫氧化鉀	40%	27分	60分	210分
	氫氧化鈉	4%			
	乙二胺	2%			
	BYK-380N	0.4%			

(2) 表5的結果顯示，根據本發明之清洗組合物在稀釋之後針對綠色光阻聚合物，仍具有優秀的溶解效果。

表5

綠色光阻			光阻溶解時間		
35°C下攪拌			不同稀釋比例清洗液組合物50 ml		
		百分比	純液	1倍稀釋	4倍稀釋
組合物8	氫氧化鉀	40%	13分	31分	85分
	氫氧化鈉	4%			
	乙二胺	2%			
	BYK-380N	0.4%			

(3) 表6的結果顯示，根據本發明之清洗組合物在稀釋之後針對藍色光阻聚合物，仍具有優秀的溶解效果。

表6

藍色光阻			光阻溶解時間		
35°C下攪拌			不同稀釋比例清洗液組合物50 ml		
		百分比	純液	1倍稀釋	4倍稀釋
組合物9	氫氧化鉀	40%	13分	31分	85分
	氫氧化鈉	4%			
	乙二胺	2%			
	BYK-380N	0.4%			

實施例3

操作方式

使用去離子水將具有如后表格中所示組成之清洗液組合物稀釋1.3倍。將稀釋後清洗液組合物50 ml，與光阻聚合物量0.06 g，分別於不同溫度下攪拌，並觀測光阻聚合物溶解

至 1 mm^2 以下之所需時間。

觀測結果

表7的結果顯示，隨著操作溫度的提升，可顯著提升本發明清洗組合物對於光阻之溶解能力。

表7

紅色光阻			光阻溶解時間				
1.3倍稀釋清洗液組合物			不同操作溫度				
		百分比	室溫	35°C	45°C	55°C	65°C
組合物10	氫氧化鉀	40%	220分	80分	40分	25分	15分
	氫氧化鈉	4%					
	乙二胺	2%					
	BYK-380N	0.4%					
綠色光阻			光阻溶解時間				
1.3倍稀釋清洗液組合物			不同操作溫度				
		百分比	室溫	35°C	45°C	55°C	65°C
組合物11	氫氧化鉀	40%	180分	35分	25分	15分	10分
	氫氧化鈉	4%					
	乙二胺	2%					
	BYK-380N	0.4%					

實施例4

操作方式

將具有如后表格中所示組成之清洗液組合物 50 ml 與光阻聚合物量 0.06 g，於室溫下攪拌，並觀測光阻聚合物溶解至 1 mm^2 以下之所需時間。

觀測結果

表8的結果顯示，使用二胺類化合物(二乙二胺)取代先前技藝中所揭示之醇胺類化合物(乙醇胺或二乙醇胺)，可顯著提升清洗組合物對於光阻之溶解能力。

表8

清洗液組合物50 ml			光阻溶解時間	
		百分比	紅色光阻	綠色光阻
組合物12	氫氧化鉀	20%	89分	40分
	氫氧化鈉	4%		
	二乙二胺	2%		
組合物13	氫氧化鉀	20%	106分	53分
	氫氧化鈉	4%		
	乙醇胺	2%		
組合物14	氫氧化鉀	20%	100分	44分
	氫氧化鈉	4%		
	二乙醇胺	2%		

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種水相鹼性光阻清洗組合物，其包括，以組合物總重量計，1~50重量%之至少一種鹼性化合物；0.1~20重量%之至少一種二胺類化合物；及30~98.9重量%的水，且組合物之pH值大於12。本發明之光阻清洗組合物，可依實際製程需求於使用前予以升溫及/或稀釋。再者，由於未包含有機溶劑，因此能安全的在一般操作環境下使用。

六、英文發明摘要：

The invention relates to an aqueous alkaline photoresist cleaning composition, comprising, based on the total weight of the composition, 1 to 50 wt% of at least one alkaline compound; 0.1 to 20 wt% of at least one diamine compound; and 30 to 98.9 wt% of water, wherein the composition has a pH of above 12. Before being used, the photoresist cleaning composition of the present invention can be heated and/or diluted to meet the actual process requirements. Furthermore, since the composition of the present invention is free of organic solvents, it can be safely utilized under common operation environments.

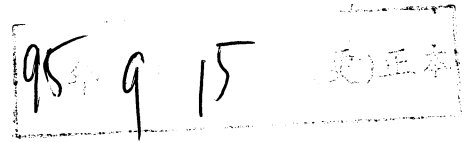
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

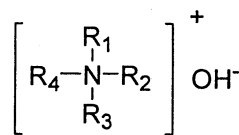
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



十、申請專利範圍：

1. 一種水相鹼性光阻清洗組合物，其包含，以組合物總重量計：
 - (a) 10至50重量%之至少一種鹼性化合物；
 - (b) 1至10重量%之至少一種二胺類化合物；及
 - (c) 40至89重量%之水，
 其中該組合物之pH值大於13。
2. 如請求項1之組合物，其中該鹼性化合物係無機鹼。
3. 如請求項2之組合物，其中該無機鹼係鹼金屬類氫氧化物。
4. 如請求項3之組合物，其中該鹼金屬類氫氧化物係氫氧化鈉或氫氧化鉀。
5. 如請求項1之組合物，其中該鹼性化合物係有機鹼。
6. 如請求項5之組合物，其中該有機鹼係具有如下式之氫氧化四級銨類化合物



其中R₁、R₂、R₃及R₄可為相同或相異，分別獨立為具有1至6個碳之烷基或羥烷基。

7. 如請求項6之組合物，其中該氫氧化四級銨類化合物係氫氧化四甲基銨。
8. 如請求項1之組合物，其中該二胺類化合物係選自由乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、苯二胺、二乙

二胺、三乙二胺及四乙二胺所組成之群。

9. 如請求項1之組合物，其中該鹼性化合物的用量為20至50重量%；該二胺類化合物的用量為1至5重量%；而水的用量為45至79重量%。
10. 如請求項1之組合物，其進一步包含以組合物總重量計，0.01至3重量%之可使清洗組合物表面張力小於40 mN/m之至少一種界面活性劑。
11. 如請求項10項之組合物，其中該界面活性劑係陰離子型界面活性劑。
12. 如請求項10項之組合物，其中該界面活性劑係陽離子型界面活性劑。
13. 如請求項10項之組合物，其中該界面活性劑係非離子型界面活性劑。
14. 如請求項1之組合物，其中該光阻為用於液晶顯示器之彩色濾光片上之彩色光阻。
15. 一種製造用於液晶顯示器之彩色濾光片之方法，其包含藉由將玻璃基板上之彩色光阻膜與如請求項1至14中任一項之水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以移除該彩色光阻膜之步驟。
16. 一種清洗彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間之彩色光阻殘留物之方法，其包括使該彩色光阻塗佈設備及顯影液管路與如請求項1至14中任一項之水相鹼性光阻清洗組合物接觸，以自該彩色光阻塗佈設備上及顯影液管路間移除該彩色光阻殘留物之步驟。