

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/027

G03F 7/42 C11D 7/50

C11D 7/26 H01L 21/304

H01L 21/306



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800814.9

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185687C

[22] 申请日 1998.6.17 [21] 申请号 98800814.9

[30] 优先权

[32] 1997.6.24 [33] JP [31] 167593/1997

[86] 国际申请 PCT/JP1998/002666 1998.6.17

[87] 国际公布 WO1998/059363 日 1998.12.30

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.11

[71] 专利权人 克拉瑞特金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉岛罗德城邮
政信箱 662 号威克汉姆凯大街希特科大
厦

[72] 发明人 武田贵志

审查员 刘天飞

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 平版印刷用清洁剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于平版印刷的清洁剂,这种清洁剂具有优异的溶解抗蚀剂的能力并对人体非常安全,这种清洁剂通常可用于清洁各种涂敷器,如涂敷杯,当涂敷抗蚀剂时或在涂敷抗蚀剂后从基质上除去多余的抗蚀剂,在使用抗蚀剂达到目标后从基质上除去抗蚀剂,在除去抗蚀剂后清洁并漂洗基质。本发明的用于平版印刷的清洁剂包含一种均匀溶液,所述溶液至少包含一种有机溶剂和至少一种选自具有 1~4 个碳原子的醇,所述有机溶剂选自:丙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、乙二醇烷基醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、丙酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、乳酸烷基酯、脂族酮和烷氧基丁醇。

ISSN 1008-4274

1、一种用于平版印刷的清洁剂，所述清洁剂由一种均匀溶液组成，所述均匀溶液具有下述之一的组成，

丙二醇单甲基醚乙酸酯和乙醇，重量比为9:1~1:1，

丙二醇单甲基醚乙酸酯和1-丙醇，重量比为9:1~3:2，

丙二醇单甲基醚乙酸酯和2-丙醇，重量比为9:1~3:2，

丙二醇单甲基醚乙酸酯，乙醇和1-丙醇，重量比为7:2:1，

丙二醇单甲基醚和乙醇，重量比为9:1~3:2，

乙酸正丁酯和乙醇，重量比为7:3，

乳酸乙酯和乙醇，重量比为7:3，

2-庚酮和乙醇，重量比为7:3，

乙氧基丙酸乙酯和乙醇，重量比为7:3，

乙二醇乙基醚乙酸酯和乙醇，重量比为7:3，或

甲氧基丁醇和乙醇，重量比为7:3。

平版印刷用清洁剂

发明领域

本发明涉及一种用于平版印刷的清洁剂，这种清洁剂具有优异的溶解或除去抗蚀剂的能力并对人体非常安全，这种清洁剂通常可用于清洁各种涂敷器，如涂敷杯，当涂敷抗蚀剂时或在涂敷抗蚀剂后从基质上除去多余的抗蚀剂，在使用抗蚀剂达到目标后从基质上除去抗蚀剂，在除去抗蚀剂后清洁并漂洗基质。

发明背景

为生产集成电路元件、滤色器、液晶显示元件等，采用抗蚀剂的平版印刷是常规方法。例如，在采用平版印刷法生产集成电路元件等时，必要时在基质上先形成一层抗反射涂层，然后再在其上形成正性或负性抗蚀剂，通过烘烤除去溶剂，必要时再在抗蚀剂层上形成一层抗反射涂层，然后进行紫外线、远紫外线、电子束X射线等照射，必要时再进行烘烤，得到一种抗蚀剂图形。此后，必要时进行烘烤，对基质进行蚀刻等，再除去抗蚀剂。

对抗蚀剂涂层而言，可采用各种方法，如旋涂法、辊涂法、逆辊涂法、流延涂法、刮涂法、浸涂法等。例如，在生产集成电路元件时，涂敷抗蚀剂的主要方法是采用旋涂法。在旋涂法中，将抗蚀剂溶液滴在基质上，通过基质旋转，所述滴落的抗蚀剂溶液会向着基质外周延伸，从而使过量的抗蚀剂溶液从基质外周散射而除去，从而形成具有所需膜厚度的抗蚀剂层。部分过量的抗蚀剂仍然保留在涂料杯中，当溶剂蒸发时会固化。固化后的物质会变成细粉，这种细粉会散射并粘附于基质上，从而造成抗蚀剂图形缺陷。为了防止这种现象发生，必

须每几个至几打基质清洁一次涂料杯。进而,当具有所需厚度的抗蚀剂层通过旋涂法在基质上形成后,存在的缺点是,部分抗蚀剂溶液会进一步向基质的背面移动,或者抗蚀剂溶液在基质的外周上仍较厚(即形成珠粒),因而,就必须除去不必要的抗蚀剂或基质侧面、外周或背面上的抗蚀剂或珠粒。此外,即使在其它涂敷方法中,也会像在旋涂法中一样,抗蚀剂与不适当的的部分发生粘附。在基质进行蚀刻等处理之后,通常要除去抗蚀剂,即使在该除去步骤中,通常也采用有机溶剂溶解并除去抗蚀剂。

通过溶解过程从其中除去抗蚀剂的基质的表面通常是采用纯化水等进行清洁而使其无污染的,因而可除去基质表面上存在的细颗粒,此后,再进行后续操作。如果用于除去抗蚀剂的溶液为水不溶性有机溶剂或胺型有机溶剂,则在除去抗蚀剂步骤后,基质常常须用一种清洁的水溶性有机溶剂再进行漂洗,而不是立即用纯化水进行清洁。其原因在于,如果采用水不溶性有机溶剂作为除去抗蚀剂的有机溶剂,则通过防止其与纯化水混合时沉淀于溶剂中,从而防止溶解于该溶剂中的抗蚀剂再与基质粘附,其原因还在于,存在于基质表面上的水不溶性有机溶剂会被水溶性有机溶剂替换以便于纯化水的替换。如果使用胺型有机溶剂作为用于除去抗蚀剂的液体,则这种溶剂会保留在纯化水中,使水呈碱性,从而会阻止金属基质发生腐蚀。

在完成涂敷步骤后,应清洗涂敷器以便于再次使用或作为用于其它物料的涂敷器,或者,如果在基质与抗蚀剂层间存在抗反射涂层时,则在形成抗蚀剂图形后,必要时可用溶剂除去抗反射涂层。

如前所述,在平版印刷方法的各种步骤中均使用清洁剂,而作为这一类清洁剂,目前已公知有各种由有机溶剂组成的清洁剂(例如,日本专利申请公开第4-49938号)。

但是,某些常规采用的清洁剂需要花费很多的时间或用量很大,这是因为,它们溶解抗蚀剂的能力较差,并且有些还有毒,从而,目前

还没有一种清洁剂可同时满足优良的溶剂性能和对人体安全这两方面的要求,因此,即具有溶剂性能又对人体安全的溶剂仍是人们希望得到的。虽然上面描述了集成电路元件的生产过程,但是,本申请不仅仅用于生产集成电路元件,而且可用于生产滤色器、液晶显示元件等。

本发明的目的是提供一种用于平版印刷的清洁剂,其不存在上述问题,也就是说,本发明提供一种清洁剂,这种清洁剂通常可用于清洁各种涂敷器,如涂敷杯,当涂敷抗蚀剂时或在涂敷抗蚀剂后从基质上除去多余的抗蚀剂,在使用抗蚀剂达到目标后从基质上除去抗蚀剂,在除去抗蚀剂后清洁并漂洗基质;这种清洁剂具有非常高的溶解性能,以少量清洁剂即可迅速进行有效清洁,并且这种清洁剂对人体非常安全。

发明描述

经过深入研究,本发明的发明人发现,使用特定有机溶剂与特定醇的均匀混合物作为用于平版印刷的清洁剂可达到上述目的,从而完成了本发明。

本发明提供了一种用于平版印刷的清洁剂,所述清洁剂由一种均匀溶液组成,所述均匀溶液具有下述之一的组成,

丙二醇单甲基醚乙酸酯和乙醇,重量比为9:1~1:1,

丙二醇单甲基醚乙酸酯和1-丙醇,重量比为9:1~3:2,

丙二醇单甲基醚乙酸酯和2-丙醇,重量比为9:1~3:2,

丙二醇单甲基醚乙酸酯,乙醇和1-丙醇,重量比为7:2:1,

丙二醇单甲基醚和乙醇，重量比为9:1~3:2，

乙酸正丁酯和乙醇，重量比为7:3，

乳酸乙酯和乙醇，重量比为7:3，

2-庚酮和乙醇，重量比为7:3，

乙氧基丙酸乙酯和乙醇，重量比为7:3，

乙二醇乙基醚乙酸酯和乙醇，重量比为7:3，或

甲氧基丁醇和乙醇，重量比为7:3。

本发明中，优选的溶剂为下述溶剂：

(1) 丙二醇C₁₋₄烷基醚，如丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单正丁基醚等；

(2) 丙二醇C₁₋₄烷基醚乙酸酯，如丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等；

(3) 乙二醇C₁₋₄烷基醚，如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚等；

(4) 乙二醇C₁₋₄烷基醚乙酸酯，如乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯等；

(5) 乙酸C₁₋₄烷基酯，如乙酸丙酯、乙酸正丁酯等；

(6) 丙酸C₁₋₄烷基酯，如丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯等；

(7) C₁₋₄烷氧基丙酸C₁₋₄烷基酯，如甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯等；

(8) 乳酸C₁₋₄烷基酯, 如乳酸甲酯、乳酸乙酯等;

(9) C₂₋₈脂族酮, 如2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮等;

(10) C₁₋₄烷氧基丁醇, 如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇等。

以上列举的溶剂中特别优选的是: 丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸正丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、2-庚酮和甲氧基丁醇。

有机溶剂可单独使用或组合使用。优选两种或多种有机溶液组合使用, 包括丙二醇烷基醚与丙二醇烷基醚乙酸酯的组合, 特别优选丙二醇单甲基醚与丙二醇单甲基醚乙酸酯的组合。

虽然具有1~4个碳原子的烷基的醇包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等, 但考虑到安全性, 优选乙酸、1-丙醇和2-丙醇。这些醇可单独或组合使用。两种或多种醇的组合例如包括: 乙醇与1-丙醇的组合和乙醇与2-丙醇的组合。

虽然有机溶剂或者醇的优选实例如上所述, 但是可用于本发明中的有机溶剂或者醇当然并不限于这些具体说明。

有机溶剂与醇的混合比可以根据所采用的有机溶剂或所使用的组合方式进行改变。但是, 有机溶剂与醇的混合重量比例通常为10:90~99:1, 优选40:60~90:10, 首选60:40~80:20(以下, “比例”均指重量)。

本发明用于平版印刷的清洁剂可用于本领域公知的采用任何正性

或负性抗蚀剂的平版印刷。本发明的用于平版印刷的清洁剂可施用的抗蚀剂的典型实例包括：正性抗蚀剂，例如由醌二叠氮化物光敏剂与碱溶性树脂及化学增强抗蚀剂组成的抗蚀剂；负性抗蚀剂，例如包含具有光敏基团如肉桂酸聚乙烯基酯的聚合物的抗蚀剂、包含芳族叠氮化物的抗蚀剂、包含由环化橡胶和二叠氮化物组成的叠氮化物的抗蚀剂、包含偶氮树脂的抗蚀剂，包含可加成聚合的不饱和化合物的可光聚合的组合物、化学改性的负性抗蚀剂等。

上述由醌二叠氮化物光敏剂和碱溶性树脂组成的抗蚀剂物质是优选的施加本发明清洁剂的物质，用于抗蚀剂物质的醌二叠氮化物光敏剂与碱溶性树脂的实例包括：醌二叠氮化物光敏剂，如1,2-苯醌二叠氮基-4-磺酸、1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酸、1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸，这些磺酸的酯或酰胺；碱溶性树脂如聚乙烯苯酚、聚乙烯醇、丙烯酸或甲基丙烯酸与酚醛清漆树脂的共聚物，所述酚醛清漆树脂是由一种或多种酚如苯酚、邻甲苯酚、间甲苯酚、对甲苯酚、二甲苯酚等与醛如甲醛、低聚甲醛等制成的。

化学增强抗蚀剂也是一种优选的向其上施加本发明的清洁剂的抗蚀剂。化学增强的抗蚀剂经放射照射后产生一种酸，由于这种酸的催化作用发生的化学变化，在显影溶液中的照射部分的溶解性改变而形成一种图形，例如，可提及的抗蚀剂由经放射照射后形成一种酸的产酸化合物与一种含酸敏性基团的树脂组成，所述树脂在酸存在下会分解，形成一种碱溶性基团如酚性羟基或羧基，还可提及的抗蚀剂是由碱溶性树脂、交联剂和酸发生剂组成。

本发明用于平版印刷的清洁剂可被涂加至某些其溶剂为有机溶剂的组合物上,所述组合物出自用于涂敷抗反射涂层的已知组合物,其用于防止基质免受照射时的反射光,或用于防止在抗蚀剂层中发生光干扰。

本发明的清洁剂的涂层与形成抗蚀剂图形的方法具体如下:首先,采用公知的涂敷方法如旋涂法将抗蚀剂溶液涂敷于硅基质、玻璃基质等上面,必要时应预热。必要时,在抗蚀剂涂层之前或之后涂敷并形成一层抗反射层。如果该涂层是由例如旋涂法形成的,则抗反射涂层的抗蚀剂珠粒会在基质的边缘处形成,但珠粒的流动性可通过喷射本发明的清洁剂至位于旋转边缘的珠粒上,从而可在基质上形成具有基本均匀厚度的抗蚀剂层或抗反射涂层。此外,运动至外围或基质背面的抗反射要可通过向该部分喷射清洁剂而清除。

将基质上涂敷的抗蚀剂如在加热板上进行预烘烤,除去溶剂,从而形成抗蚀剂层,其厚度通常为约 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 。预烘烤通常是在 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$,优选 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下进行的,当然,温度可根据所采用的溶剂或抗蚀剂的类型改变。因而,抗蚀剂层必要时可通过屏蔽物由已知的辐照装置进行辐照,如高压汞灯、金属卤化物灯、超高压汞灯、KrF受激准分子激光、ArF受激准分子激光、温和的X-射线照射装置、电子束拉伸装置等,经过照射后,必要时进行后烘烤,以改善显影性能、分辨率、图形形状等,随后,进行显影,得到抗蚀剂图形。抗蚀剂的显影通常是通过采用碱显影溶液进行的。所采用的碱显影溶液为水或者氢氧化钠的水溶液、四甲基氢氧化铵(TMAH)等。

在形成抗蚀剂图形后,抗蚀剂图形可用于预定的处理,如蚀刻、喷镀、离子扩散(ion diffusion)等,以形成电路元件,采用本发明的清洁剂可除去抗蚀剂图形。除去后,必要时可用本发明的清洁剂进行漂洗。进而,当用于除去抗蚀剂的溶剂为与本发明不同的水不溶性溶剂或胺型有机溶剂时,本发明的清洁剂在必要时被用于漂洗,再用纯水

进行漂洗。此外，本发明的清洁剂可有效地用于清洁涂层。

最佳实施方案

以下，通过实施例和参考实施例进一步详细说明本发明，但是，它们并不构成对本发明的限制。

实施例1

将100重量份的下述酚醛清漆树脂与24重量份的醌二叠氮基光敏剂溶解在固体含量25wt%的丙二醚单甲基醚乙酸酯中制成抗蚀剂。将这种抗蚀剂旋涂至4英寸的预烘烤后的硅基质上，使涂层厚度为2 μ m，然后，将其在在直热式加热板上于100℃下预烘烤90秒，形成抗蚀剂层。在包含本实施例的下述实施例中，抗蚀剂层被设定为厚于常规所采用的厚度，以进行溶解性试验。

酚醛清漆树脂：间甲苯酚/对甲苯酚(6:4)与甲醛的缩聚物。

醌二叠氮基光敏剂：2,3,4,4'-四羟基二苯酮和1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯的酯化产物。

在下述溶解性实验中，对所形成的抗蚀剂层的溶解性进行检测，实验中采用由以如表1所示不同比例的丙二醇单乙基醚乙酸酯(PGMEA)与乙醇组成的清洁剂1-(1)至1-(5)，结果示于表1。

(溶解性实验)

将在其上按照上述方法形成抗蚀剂的基质浸入50ml清洁剂中，通过肉眼确定直至所有的抗蚀剂层溶解及除去所用时间(即溶解时间)(单位:秒)，用抗蚀剂层的厚度($\text{\AA}$)除以溶解时间，得到溶解速度($\text{\AA}/\text{秒}$)。

比较实施例1和2

重复实施例1相同的过程，只是单独采用溶剂PGMEA(比较实施

例1)或单独采用溶剂乙醇(比较实施例2)作为清洁剂,得到表1的结果。

表1

清洁剂号	清洁剂组成(重量比)	溶解速度(Å/秒)
1-(1)	PGMEA*:乙醇=9:1	7797
1-(2)	PGMEA:乙醇=8:2	10770
1-(3)	PGMEA:乙醇=7:3	18404
1-(4)	PGMEA:乙醇=6:4	19916
1-(5)	PGMEA:乙醇=5:5	13937
比较实施例1	PGMEA 100%	2641
比较实施例2	乙醇 100%	不溶

*PGMEA: 丙二醇单甲基醚乙酸酯

如表1所示,通过向PGMEA中加入乙醇可大大增加溶解速度。

实施例2

重复实施例1相同的过程,只是采用由PGMEA和1-丙醇以示于表2清洁剂号2-(1)至2-(4)所示的比例组成的溶液用作清洁剂,得到表2的结果。

比较实施例3

重复实施例1相同的过程,只是单独采用1-丙醇溶剂作为清洁剂,得到表2的结果。

表2

清洁剂号	清洁剂组成(重量比)	溶解速度(Å/秒)
2-(1)	PGMEA*: 1-丙醇=9:1	3318
2-(2)	PGMEA: 1-丙醇=8:2	5224
2-(3)	PGMEA: 1-丙醇=7:3	5672
2-(4)	PGMEA: 1-丙醇=6:4	4843
比较实施例1	PGMEA 100%	2641
比较实施例3	1-丙醇 100%	不溶

*PGMEA: 丙二醇单甲基醚乙酸酯

如表2所示, 通过向PGMEA中加入1-丙醇可与实施例1类似的方式大大增加溶解速度。

实施例3

重复实施例1相同的过程, 只是采用由PGMEA和2-丙醇以示于表3清洁剂号3-(1)至3-(4)所示的比例组成的溶液用作清洁剂, 得到表3的结果。

比较实施例4

重复实施例1相同的过程, 只是单独采用2-丙醇溶剂作为清洁剂, 得到表3的结果。

表3

清洁剂号	清洁剂组成(重量比)	溶解速度(Å/秒)
3-(1)	PGMEA*: 2-丙醇=9:1	4543
3-(2)	PGMEA: 2-丙醇=8:2	5128
3-(3)	PGMEA: 2-丙醇=7:3	5659
3-(4)	PGMEA: 2-丙醇=6:4	5350
比较实施例1	PGMEA 100%	2641
比较实施例4	2-丙醇 100%	不溶

*PGMEA: 丙二醇单甲基醚乙酸酯

如表3所示, 通过向PGMEA中加入2-丙醇可与实施例1和2类似的方式大大增加溶解速度。

实施例4

重复实施例1相同的过程, 只是采用由丙二醇单甲基醚(PGME)和乙醇以示于表4清洁剂号4-(1)至4-(4)所示的比例组成的溶液用作清洁剂, 得到表4的结果。

比较实施例5

重复实施例1相同的过程, 只是单独采用PGME溶剂作为清洁剂, 得到表4的结果。

表4

清洁剂号	清洁剂组成(重量比)	溶解速度(Å/秒)
4-(1)	PGME ^{**} : 乙醇=9:1	6321
4-(2)	PGME: 乙醇=8:2	9807
4-(3)	PGME: 乙醇=7:3	14514
4-(4)	PGME: 乙醇=6:4	10392
比较实施例5	PGME 100%	4935
比较实施例2	乙醇 100%	不溶

^{**}PGME: 丙二醇单甲基醚

如表4所示, 通过向PGME中加入乙醇可大大增加溶解速度。

实施例5~10

重复实施例1相同的过程, 只是采用由以表5中实施例5~10所示比例的乙酸正丁酯、乳酸乙酯、2-庚酮、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇乙基醚乙酸酯或甲氧基丁醇作为有机溶剂, 乙醇作为醇组成的溶液作为清洁剂, 得到表5的结果。

比较实施例6~11

重复实施例1相同的过程, 只是采用乙酸正丁酯、乳酸乙酯、2-庚酮、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇乙基醚乙酸酯或甲氧基丁醇作为有机溶剂的单独溶剂作为清洁剂, 得到表5的结果。

表5

	清洁剂组成(重量比)	溶解速度($\text{\AA}$ /秒)
实施例5	乙酸正丁酯:乙醇=7:3	5483
实施例6	乳酸乙酯:乙醇=7:3	859
实施例7	2-庚酮:乙醇=7:3	7550
实施例8	乙氧基丙酸乙酯:乙醇=7:3	2371
实施例9	乙二醇乙基醚乙酸酯:乙醇=7:3	9142
实施例10	甲氧基丁醇:乙醇=7:3	3921
比较实施例6	乙酸正丁酯 100%	4421
比较实施例7	乳酸乙酯 100%	785
比较实施例8	2-庚酮 100%	5940
比较实施例9	乙氧基丙酸乙酯 100%	2204
比较实施例10	乙二醇乙基醚乙酸酯 100%	4592
比较实施例11	甲氧基丁醇 100%	1809
比较实施例2	乙醇 100%	不溶

实施例11

重复实施例1相同的过程,只是由PGMEA、乙醇和1-丙醇(7:2:1,重量比)的混合物作为清洁剂,得到表6的结果。

比较实施例12

重复实施例1相同的过程,只是用乙醇与1-丙醇(2:1重量比)作为清洁剂,得到表6的结果。

表6

	清洁剂组成(重量比)	溶解速度(Å/秒)
实施例11	PGMEA*:乙醇:1-丙醇=7:2:1	15185
比较实施例1	PGME 100%	2641
比较实施例12	乙醇:1-丙醇=2:1	不溶

*PGMEA: 丙二醇单甲基醚乙酸酯

实施例中的任一种清洁剂均对人体非常安全。

本发明发优点

如上所述,与常规清洁剂相比,本发明用于平版印刷的清洁剂对抗蚀剂的溶解性能显著改善,可采用少量的清洁剂进行迅速有效的清洁,这种清洁剂对人体均非常安全。

工业应用

如上所述,本发明用于平版印刷的清洁剂可在生产半导体集成电路元件中在涂敷抗蚀剂、除去抗蚀剂及除去抗蚀剂后清洁基质和漂洗基质的步骤中使用。