

申請日期	87.11.4
案號	87112167
類別	C11D 7/20, 7/30, 7/A3

A4
C4

460579

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	改良之去色及清潔用含水組成物
	英文	Improvement in aqueous stripping and cleaning compositions
二、發明 人	姓名	1. 米法蘭 (Francis Michelotti) 2. 瓦艾拉 (Irl E. Ward)
	國籍	皆為美國籍
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州伊斯頓市南林大道 3560 號 3560 Southwood Drive, Easton, PA 18042, USA 2. 美國賓州貝漢市安特廣場 1493 號 1493 Amherst Court, Bethlehem, PA 18015, USA
	姓名 (名稱)	美商雅喜蘭公司 Ashland Inc.
三、申請人	國籍	美國籍
	住、居所 (事務所)	美國肯塔基州 41169 魯塞爾雅喜蘭路 1000 號 1000 Ashland Drive, Russell, Kentucky 41169 U.S.A.
三、申請人	代表人 姓名	戴湯瑪 Thomas F. Davis

裝

訂

線

460519

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
西元1997年 08/951,424
10月16日

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景發明領域

本發明係有關一種改良之去色用含水組成物，特別有用於由各種基質中去除塗料、清漆、瓷漆、光阻材料等。更特別地，本發明係有關藉由提供一種腐蝕抑制劑（其為沒食子酸或沒食子酸酯）而改良之去色用含水組成物，其包含極性溶劑和有機或無機胺類。此組成物不含羥胺。

先前技術之描述

用於自基質上去除塗料之去色組成物，大部分為高度可燃的組成物，為對人類及環境通常為有害的組成物，且為顯現不期望毒性程度之活性溶劑混合物之組成物。然而，這些去色組成物不僅為有毒的，且因他們必須被當作有毒廢棄物予以棄置，所以它們的棄置代價高昂。此外，這些去色組成物一般具有嚴格受限制的浴槽壽命（bath life），且大部分非為可再循環或可再利用的。

一般而言，包含氯化烴及／或苯酚化合物或其他高苛性及腐蝕性材料之組成物早已被應用作為去色組成物，供自諸如木頭、金屬或矽晶圓之基質上剝除塗料、清漆、噴漆、瓷漆、光阻材料、粉末塗覆物等。熱鹼(hot caustic)組成物一般被用來去除金屬上之塗料，而二氯甲烷組成物則被用來去除木頭上之塗料。於許多情況中，去色組成物的成份為相當毒的活性溶劑混合物，因此其使用的條件必須相當嚴格，且需要有害化學品的處理程序，及讓使用者穿戴

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

初

五、發明說明(2)

安全衣物，方能避免與去色組成物接觸。

此外，因為許多此種去色組成物的毒性成份具高度揮發性且易致過高的蒸發速率，所以去色組成物在該組成物之貯存及使用期間，需要採取特殊之對人體及環境安全的預防措施。

在利用羥胺和胺溶劑之光阻材料的去色方面，對於鈦蝕刻及鋁蝕刻之基質有問題存在。因此期望能提供一種腐蝕抑制劑，使此種組成物可被用於各種光阻材料上。

Bakos 等人於美國專利案第 4,276,186 號中揭示一種清潔組成物，其包括 N-甲基-2-吡咯啉酮及醇胺。然而，於比較試驗研究中，申請人已發現到使用 N-甲基-2-吡咯啉酮無法提供如同利用本發明組成物一樣寬廣的清潔範圍。

Sizensky 先生於美國專利案第 4,617,251 號中揭示一種去色組成物，其係由一種選擇胺和一種有機極性溶劑所製備而得。此組成物係利用由約 2 至約 98 重量%之胺化合物及約 98 至約 2%之有機極性溶劑所組成。

Ward 先生於美國專利案第 4,770,713 號中揭示一種包含烷胺及醇胺之去色組成物。

Ward 先生於美國專利案第 5,419,779 號中揭示一種由基質上去除有機塗料的方法，係塗覆一種由約 62 重量%之單乙醇胺、約 19 重量%之羥胺、一種包括沒食子酸和沒食子酸酯之腐蝕抑制劑和水所組成之組成物。

Ward 先生於美國專利案第 5,496,491 號（其併入本文中作為參考）中揭示一種光阻材料去色組成物，包括一種鹼

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

封

五、發明說明(3)

性胺、一種極性溶劑和一種抑制劑(其為醇胺和雙環化合物之反應產物)。然而,沒食子酸和沒食子酸酯並未被揭示作為抑制劑。

Lee 先生於美國專利案第 5,334,32 及 5,275,771 號中揭示一種包含羥胺、醇胺和螯合劑之組成物。然而,該螯合劑並不是沒食子酸或其酯類。

Ward 先生於美國專利案第 5,597,420 號中揭示一種不含羥胺化合物之去色組成物,其實質上係由單乙醇胺和水,與一種腐蝕抑制劑所組成。該抑制劑包括沒食子酸及其酯類。

近年來,OSHA、EPA 及其他類似性質之聯邦、州及地方政府的行政機關已提倡改用對人類及環境相容,且不會遭遇前述缺點及問題之去色組成物和去色方法。

然而,迄今可得之光阻去色組成物,需要非常長的滯留時間或重覆的塗覆,才能去除某些塗料。此外,許多塗料可抵抗利用迄今可得之去色組成物將其自某些基質上去除。也就是說,此等先前可得之去色組成物並不能適度或完全地將某些難以去除之塗料由各種基質上去除。

因此,相當期望能提供實質上無人體或環境毒性,且為水可溶及生物可降解之去色組成物。亦期望能提供實質上不可燃、無腐蝕性、相當不明顯(若有的話)之蒸發傾向,且一般為無活性及對人體幾無毒性且為環境相容之去色組成物。

而且,亦期望能提供具有高度去色效能,特別是在較一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(4)

般習知去色組成物所需之更低溫度下具高度去色效能之光阻材料去色組成物。

亦相當期望能提供對基質(特別是那些包含鈦及/或鋁或矽之基質)實質上無腐蝕性之光阻材料去色組成物。

亦期望能提供全無不希望之鹵化或酚性成份且不需使用熱鹼成份之有效的去色組成物。相當期望的是去色組成物及其用途不被監督彼等之生產及使用之行政機關認為是不理想的。

亦為最有利的是提供具有上述定義、可顯示相乘性去色作用之理想特性的去色組成物,亦即該等成份之混合物所提供之去色效能及去色結果,非利用個別成份在去除側壁(sidewall)有機金屬及金屬氧化物之殘餘物時經常所能獲得者。

發明概要

現已發現可根據本發明之教示而獲得一種適合之去色及清潔用組成物,其中目前所提及之不利之處或腐蝕的缺點被消除或實質地減少,且其中去色組成物之可應用的範圍亦大為增廣。

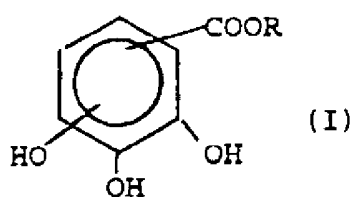
於包含水、可溶之極性溶劑和有機或無機胺之混合物的去色組成物中,改良之處在於其於摻合物中包含一種有效量之如下通式化合物之腐蝕抑制劑:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)



黃漢源 發明人

其中 R 為氫或低烷基。

威信腐蝕抑制劑可與基質形成 5-或 6-員環之配位複合物。沒食子酸較之兒茶酚為更有效之抑制劑，因為其為更有效之脫氧劑且具有更多供配位基附著之位置；也就是說，沒食子酸具有更有效的共價鍵。較佳之抑制劑用量為約 0.1 至 10 重量%。組成物可為非水性或可包含水。

本發明之新穎的去色組成物具有協乘增進之去色作用及在低溫下之去色能力（此為利用個別成份或與其他去色成份，如 N-甲基吡咯啉酮或烷醯胺組合所不可能達成者），而且無腐蝕性。

本發明之含有腐蝕抑制劑之去色組成物提供有效的去色作用及防止金屬離子的再沉積，例如，鹼土金屬及鹼金屬離子在基質上的再沉積。

本發明之一般目的在於提供一種在低溫下有效的無腐蝕去色組成物。

本發明之次一目的在於提供一種特別耐鋁和矽腐蝕之光阻材料去色組成物。

本發明之另一目的在於提供一種可抑制金屬離子再沉積之光阻材料去色組成物。

本發明之又一目的在於提供一種更便宜且在作為腐蝕抑制劑方面較兒茶酚更為有效之抑制劑。

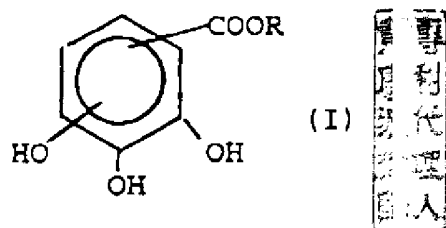
五、發明說明(6)

本發明之再一目的在於提供一種對經塗覆基質去色之方法，其可在低溫下完成且不會引起金屬離子的再沉積。

本發明之其他目的及優點，由附隨之圖式及較佳具體例的說明來看將可更充份地被瞭解。

較佳具體例之詳細說明

本發明之去色組成物較佳包含一種由極性溶劑和有機或無機胺所組成之摻合物，並組合約 0.1 至 10 重量%之腐蝕抑制劑，其為一種如下通式之化合物：



其中 R 為氫或低烷基。

較佳之光阻材料去色組成物係由約 58 至 63 重量%之 N-單乙醇胺、約 30 至 40 重量%之二甲亞砜、約 1 至 4 重量%之沒食子酸和水所組成。

若需要，亦可添加至多達約 5 重量%之鄰胺苯酸作為腐蝕抑制劑。

可用於本發明之極性溶劑包括但非限於水、多元醇（如丙二醇、乙二醇、甘油、聚乙二醇等）、二甲亞砜(DMSO)、丁內酯、乙二醇醚、N-烷基吡咯啉酮（例如 N-甲基吡咯啉酮）、四氫呋喃(THF)、乙二醇醚（包括二乙二醇單烷醚）、乙二胺、乙三胺、二甲基乙醯胺(DMAC)等。

可用於本發明之胺包括但非限於氫氧化四烷基銨、二胺

五、發明說明(7)

基或胺基羥基化合物(如描述於美國專利案第4,765,844號及第4,617,251號,其等被併入本文作為參考)、醇胺(其為一級、二級或三級,且具有1至5個碳原子)、嗎啉、N-甲基胺基乙醇等。選擇性添加之成份包括表面活性劑。

本發明之去色組成物因具下述之各種理由而為特別有用及有利的。去色組成物為水可溶、耐腐蝕、不可燃及對環境低毒性者。去色組成物對於廣範圍之塗料及基質,顯現更高之低溫下的去色效能。因為他們亦可防止金屬離子(特別是鈉及鉀離子)的再沉積,所以他們特別適合用來去除光阻材料及由積體電路製造所使用之電漿處理而來之殘餘物。

去色組成物可容易地藉由於室溫下混合成份而製備。

本發明方法的實施,係將有機的或金屬-有機的聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物或複合物或彼等成為薄膜或殘餘物之組合物(即側壁聚合物(SWP)),與所述之去色組成物接觸。實際的狀況,即溫度、時間等,端視待去除之複合物(光阻材料及/或側壁聚合物)材料之性質及厚度,以及其他精於此項技藝者所熟知的因素而定。一般而言,對於光阻材料去色方面,係在介於25-75°C之間的溫度下,將光阻材料接觸或浸泡於一包含去色組成物之容器中一段約5-30分鐘的時間,經水洗,然後以惰性氣體乾燥之。

例示之有機聚合材料包括光阻材料、電子束光阻、X-射線光阻、離子束光阻等。特殊之有機聚合材料之實例包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

括包括酚甲醛樹脂或聚(對-乙烯苯酚)之正光阻、含聚甲基丙烯酸甲酯之光阻等。電漿處理殘餘物(側壁聚合物)的實例尤其包括:金屬有機複合物及/或無機鹽、氧化物、氫氧化物或可單獨或與光阻材料之有機聚合樹脂結合而形成薄膜或殘餘物之複合物。有機材料及/或 SWP 可由精於此技藝者所熟知的傳統基質(如矽、二氧化矽、鋁、鋁合金、銅、銅合金等)上被去除。

本發明去色組成物之有效性及不可預期的性質將藉由下列實施例所呈現之數據予以說明,但非受其限制。所有的份及百分比為重量計,除非另有說明。

實施例 1

為證明不同濃度之去色及清潔用組成物之效能,遂進行下列的試驗。

將包含光阻材料與電漿產生 SWP 殘餘物之商品(商標名“Veils”)的金屬/矽晶圓基質在 180°C 下進行後烘烤 60 分鐘。冷卻基質並浸泡於包含去色組成物之容器中,並以磁性攪拌器攪拌。將一個含有去色組成物之容器維持在 50°C 之溫度,另一個維持在 55°C。與組成物之接觸時間為 20 至 30 分鐘。以去離子水洗滌基質並以氮氣乾燥。藉光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡觀察測量結果,結果如下:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

承

訂

五、發明說明(9)

實施例 1

重量%

樣品編號

成份	1	2	3	4	5	7
MEA					58.0%	58.0%
NMEA	59.2%	62.5%	62.0%	78.0%		
DMSO		36.5%			30.0%	30.0%
水	33.1%		38.0%	20.0%	10.0%	10.0%
兒茶酚	4.7%				2.0%	
沒食子酸		1.0%		2.0%		2.0%

結果

樣品 3 顯示在 75°C 下於 VIAS 中之嚴重的腐蝕。樣品 1、3 及 5 在 75% 之 VIAS 中顯示一些 SWP 殘餘或腐蝕。實施例 2、4 及 7 顯示較其他樣品有更好之抗鋁蝕刻之抑制劑性能。

實施例 2

製備下面的去色及清潔用組成物且根據實施例 1 之試驗進行試驗。

<u>組成物 1</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度(°C)</u>	<u>%聚合物之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
單乙醇胺	60%	20	65	100	無
DMAC	18.5%	20	90	100	無
水	18.5%				
兒茶酚	5%				

五、發明說明(10)

組成物 2

AEE	60%	20	65	100	無
NNP	18.5%	20	90	100	點腐蝕
水	18.5%				
兒茶酚	5%				

<u>組成物 3</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度(°C)</u>	<u>%聚合物 之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
AEE	60 %	20	65	100	無
NMP	18.5%	20	90	100	無
水	18.5%				
沒食子酸	5%				

組成物 4

氫氧化四甲 基銨五水合 物(TMAH)	9.7%	20	65	100	點腐蝕
二丙二醇單 乙醚	18.5%	20	90	100	點腐蝕
DMSO	69.3%				

<u>組成物 5</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度(°C)</u>	<u>%聚合物 之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
TMAH	9.7%	20	65	100	無
二丙二醇單 乙醚	21.0%	20	90	100	無
DMSO	65.0%				
沒食子酸	4.3%				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 改良之去色及清潔用含水組成物)

一種含水之去色組成物，包含一種由極性胺、有機或無機胺及腐蝕抑制劑（其為沒食子酸、其酯或類似物）所組成之混合物。此去色組成物可有效地在低溫下去除光阻材料、由電漿處理所產生之有機的、金屬-有機的材料、無機鹽、氧化物、氫氧化物而來之殘餘物或與有機光阻薄膜結合之複合物或不含有機光阻薄膜之複合物，而不會沉積任何實質量之金屬離子。

英文發明摘要 (發明之名稱：

Improvement in aqueous stripping and cleaning compositions)

An aqueous stripping composition comprising a mixture of a polar amine, an organic or inorganic amine and a corrosion inhibitor which is gallic acid, its ester or analog. The stripping composition is effective to strip photoresists, residues from plasma process generated organic, metal-organic materials, inorganic salts, oxides, hydroxides or complexes in combination with or exclusive of organic photoresist films at low temperatures without redepositing any substantial amount of metal ions.

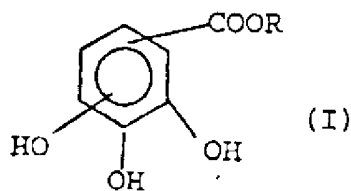
六、申請專利範圍

修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I

(90年8月1日 送呈)

(Submitted on Aug. 1, 2001)

1. 一種用於去除有機及無機物之含水之去色及清潔用組成物，其包含至少 10 重量%的水、水可溶之極性溶劑和有機胺之混合物，改良之處在於其包含具有一種有效量之如下式之腐蝕抑制劑的摻合物：



其中 R 為低烷基或氫。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該腐蝕抑制劑包含 0.1 至 10 重量%。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其包括 58 至 63 重量%之 N-單乙醇胺、30 至 40 重量%之二甲亞碸、1 至 4 重量%之沒食子酸及其餘之水。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，包括至多達 5 重量%之鄰胺苯酸。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑為二甲亞碸。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑為二甲基乙醯胺。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑和有機胺為相同者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該抑制劑包括鄰胺苯酸。
9. 一種由經塗覆之基質上去除塗料之方法，包括將去色及清潔有效量之根據申請專利範圍第 1 項之組成物塗抹至該經塗覆之基質上，使該去色組成物停留在該經塗覆之基質上一段去色有效的時間，而由該基質去除塗料。
10. 一種由經塗覆之基質上去除塗料之方法，包括將去色及清潔有效量之根據申請專利範圍第 7 項之組成物塗抹至該經塗覆之基質上，使該去色組成物停留在該經塗覆之基質上一段去色有效的時間，而由該基質去除塗料。

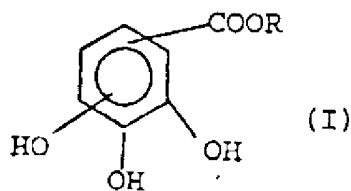
六、申請專利範圍

修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I

(90年8月1日 送呈)

(Submitted on Aug. 1, 2001)

1. 一種用於去除有機及無機物之含水之去色及清潔用組成物，其包含至少 10 重量%的水、水可溶之極性溶劑和有機胺之混合物，改良之處在於其包含具有一種有效量之如下式之腐蝕抑制劑的摻合物：



其中 R 為低烷基或氫。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該腐蝕抑制劑包含 0.1 至 10 重量%。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其包括 58 至 63 重量%之 N-單乙醇胺、30 至 40 重量%之二甲亞碸、1 至 4 重量%之沒食子酸及其餘之水。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，包括至多達 5 重量%之鄰胺苯酸。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑為二甲亞碸。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑為二甲基乙醯胺。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔用組成物，其中該極性溶劑和有機胺為相同者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線