

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：94106143

※ 申請日期：94.2.1

※IPC 分類：G03F7/064

一、發明名稱：(中文/英文)

顯影液組成物

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

臺灣永光化學工業股份有限公司

代表人：(中文/英文) 陳定川

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市敦化南路2段77號6樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳啟盛

2. 劉弘仁

3. 鄭孟勳

國 籍：(中文/英文) 1.2.3. 中華民國

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：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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】

本發明係關於一種光阻劑 (Photoresist) 的顯影液 (Developer) 組成物，尤其是應用在積體電路、印刷電路板和液晶顯示器等製程中將經過放射線照射後之光阻劑等放射線敏感組成物薄膜，顯像以除去不要之塗膜部分，而獲致良好的圖像。

【先前技術】

一般在積體電路、印刷電路板和液晶顯示器等製程中，為獲致精細圖像，常利用光阻劑等放射線敏感組成物以塗佈方式在基材上形成薄膜，經過放射線照射後，以鹼性顯影液顯像，來除去不要之塗膜部分，以獲致良好的圖像。

常用的顯影方法有浸漬顯影、搖動顯影、噴灑顯影和靜置顯影等技術。由於一般光阻劑係由鹼可溶性樹脂，例如：酚醛樹脂 (Novolac)、壓克力樹脂、聚對-羥基苯乙烯等，搭配不同之放射線敏感物質以形成正型或負型光阻劑，在經過放射線照射後改變原來的溶解度，而可以溶於鹼性顯影液中。故一般氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化四甲銨或烷醇胺等鹼性物質被廣泛使用於顯影液中。

然根據習知顯影液之技術，光阻劑在塗膜並預烤、曝光後，以鹼性顯影液來溶解除去未曝光而不要的塗膜部

份，顯影之現象產生係因為該光阻劑中含有酸官能基。此等位於有機聚合物基質內之酸基於鹼溶液中被中和，而形成水溶性有機聚合物鹽。當所溶解之光阻劑於溶液中累積時，顯影槽中開始形成不溶性有機物質，最後形成水不溶性殘渣或殘留物。此等再沉積之殘留物對於在顯影時卻容易產生未顯影部位粒子或未溶解物之殘存，因此顯影後比較難以形成精確的光阻劑圖像。為了改善上述之缺失，添加界面活性劑可減少形成殘渣 (scum) 之傾向。如日本早期公開專利特開平 7-120935 及特開平 9-34128 中就有揭露非離子性界面活性劑之酚或壬酚之環氧乙烷界面活性劑有降低殘渣之效果。另外，添加界面活性劑有增加顯影速率，提高生產效率的優點。

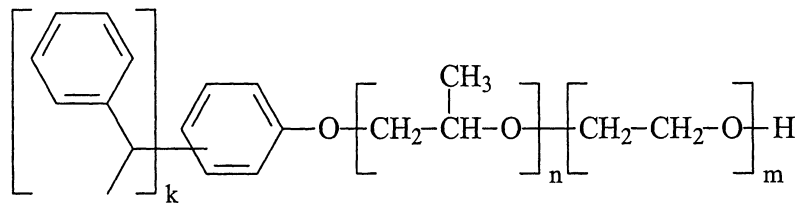
又，一般氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化四甲銨或烷醇胺等鹼性物質，上述的鹼性顯像液因容易吸收大氣中之二氧化碳氣體而劣化，且容易因顯影過程中鹼性成分與酸性官能基作用後，產生顯影製程中顯影液的 pH 值大幅度變化，而影響製程穩定，所以在日本早期公開專利特開平 5-88377 或特開平 10-213908 中就揭露採用一般鹼性物質及其共軛酸鹼對，使鹼性顯影液具有 pH 值緩衝的能力，以減少顯影中製程參數的變異。

然而，在上述之組合鹼性物質及其共軛酸鹼對物質，或是再組合非離子性界面活性劑之方法中，都得不到能滿足安定性與解像度之顯像液。

【發明內容】

本發明提供一種顯影液組成物以及顯影液，顯影液於顯像製成光阻圖型或彩色濾光片等之時，可以溶解除去不要之塗膜，同時不會產生殘渣、表面污染、膜殘留等，可以形成有明顯圖型邊緣之光阻圖型或是彩色濾光片之光阻組成物用之顯像液。

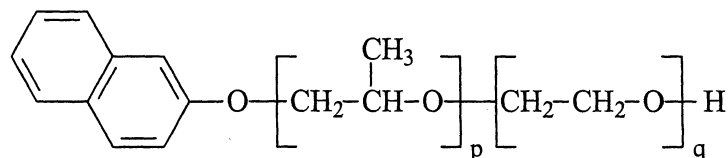
本發明之顯影液組成物，其中相對 100 重量份水而言，包括 (a) 0.1 至 10% 重量比之鹼金屬碳酸鹽；(b) 0.1 至 10% 重量比之鹼金屬碳酸氫鹽；(c) 0.1 至 20% 重量比之下述式 (I) 之非離子性界面活性劑



(I)

其中

k 是 1 至 3 之整數；n 是 0 至 10 之整數；m 是 4 至 20 之整數；以及 (d) 0.1 至 20% 重量比之下述式 (II) 之非離子性界面活性劑



(II)

其中

p 是 0 至 10 之整數；q 是 4 至 20 之整數。

本發明之顯影液組成物中，式(I)中之 n 較佳係為 0、1、2、3、4、或 5。式(I)中之 m 較佳係為 6 至 15 之整數。式(II)中之 p 較佳係為 0、1、2、3、4、或 5。q 較佳係為 6 至 15 之整數。

單獨使用非離子界面活性劑(I)於用鹼金屬碳酸鹽和鹼金屬碳酸氫鹽配製而成之顯影液，其顯影速率明顯較以具環氧乙烷壬基苯醚之顯影液慢，且提高其在顯影液中之濃度，在顯影速率上並無法有明顯的提升；又若單獨使用非離子界面活性劑(II)於顯影液中，因為其顯影速率過快，容易產生光阻圖型剝離的現象，導致製程視窗(process window)過窄，增加生產上的困難度。

本發明在於同時使用非離子界面活性劑(I)和(II)於用鹼金屬碳酸鹽和鹼金屬碳酸氫鹽配製而成之顯影液，而混合此二種非離子界面活性劑互相搭配，可以獲得在顯影速率與製程視窗皆滿足需求之顯影液。

本發明之顯影液組成物中之鹼金屬碳酸鹽，例如可以為碳酸鈉、或碳酸鉀。鹼金屬碳酸氫鹽，例如可以為碳酸氫鈉、或碳酸氫鉀。惟不限直接以鹼金屬碳酸鹽和鹼金屬碳酸氫鹽配製而成，或以其他方法獲致相同之組成。例如以鹼金屬碳酸鹽搭配鹽酸或以鹼金屬碳酸氫鹽搭配氫氧化鈉而獲致相同效果之緩衝溶液。

本發明之顯影液組成物，係可適用於含有著色劑之光阻劑或適用於以壓克力系樹脂為黏結樹脂之著色光阻劑。

本發明之顯影液組成物中之式(I)及式(II)所示之非離子性界面活性劑，其中 m 與 q 分別為 4 至 20 之整數，其中以 6 至 15 之整數較佳。當 m 或 q 比 4 小時，溶解性不足，不要之光阻膜會殘留；當 m 或 q 比 20 大時，在光阻膜上會殘存界面活性劑本身，會降低所得顯像膜之物性。

式(I)與式(II)所示之非離子性界面活劑使用量，針對水 100 份重量而言，分別以 0.01 至 25 份重量為佳，更好是 0.1 至 20 份重量。該等使用量不滿 0.01 份重量時效果不充分，容易有殘留膜產生；該等使用量超過 25 份重量時則容易會有鹼性物質溶解度下降與起泡性嚴重等問題。

本發明之顯影液組成物定除了含有以(a)鹼金屬碳酸鹽、(b)鹼金屬碳酸氫鹽、(c)下述通式(I)所示非離子性界面活性劑及(d)下述通式(II)所示非離子性界面活性劑，以上(a)、(b)、(c)、(d)為必須之成分，其餘成分與通常之光阻用顯像液相同。即，本發明之顯像液是含有特定之鹼成分與特定非離子性界面活劑及水之鹼性溶液，pH 以調整到 9 至 13 為佳，而以 10 至 12 更佳。該 pH 下到 9 時，因鹼性太弱很容易產生殘膜，超過 13 時，因鹼性太強會產生光阻膜缺落，或產生光阻膜剝離。

鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽之使用量，針對水 100 重量份而言，分別以 0.01 至 20 重量份為佳，更好是 0.1 至 10 重量份，選擇所得顯像液之 pH 範圍為 9 至 13。式(1)所示之非離子性界面活劑使用量，針對水 100 重量份而言，以 0.01 至 20 重量份為佳，更好是 0.1 至 10 重量份。

該使用量不滿 0.01 重量份時效果不充分，容易有殘留膜產生；超過 20 重量份時則容易會有鹼性物質溶解度下降與起泡性嚴重等問題。

於本發明之顯影液組成物中，為了調整最佳 pH 值或其他物性，可以進一步添加使用其它周知之鹼性化合物，可列舉如鋰、鉀、鈉等鹼金屬之氫氧化物、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硼酸鹽或氨等無機鹼性化合物；氫氧化四甲銨、氫氧化 2-氫氧化乙基三甲銨、單甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、單異丙基胺、二異丙基胺、三異丙基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單乙醇二甲基胺等之有機鹼性化合物等。

在本發明之顯影液組成物中，對應必要，可以進一步添加其它之非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、高分子性界面活性劑等之界面活性劑。使用此等界面活性劑可以提高鹼性化合物之溶解性或分散性，也可以調整顯像感度。

上述之非離子界面活性劑可列舉如：聚氧化乙烯烷基醚 (polyoxyethylene alkyl ether)、聚氧化乙烯烷基芳基醚 (polyoxyethylene alkylphenyl ether)、聚氧化乙烯脂肪酸酯 (polyoxyethylene fatty acid ester)、山梨糖醇酐脂肪酸酯 (sorbitan fatty acid ester)、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯 (polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester)、聚氧化乙烯氧化丙烯共聚物 (polyoxyethylene polyoxypropylene ether) 或聚氧化乙烯之脂肪酸胺、鹽胺或與酸之縮合物。

又，上述之陽離子界面活性劑可列舉如：烷基二甲基苯基四級銨鹽(alkyl dimethyl benzyl quaternary ammonium salt)、烷基三甲基四級銨鹽(alkyl trimethyl quaternary ammonium salt)、二烷基二甲基四級銨鹽(dialkyl dimethyl quaternary ammonium salt)或皮冠林四級銨鹽(picoline quaternary ammonium salt)。

又上述之陰離子界面活性劑可列舉如：十二烷基硫酸鈉、十二烷基硫酸三乙醇胺、聚氧化乙烯十二烷基醚硫酸鈉、十二烷基硫酸銨、聚氧化乙烯十二烷基醚硫酸銨、烷基苯磺酸或烷基苯磺酸鈉。

又上述之高分子界面活性劑可列舉如：聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸鈉、聚(甲基)丙烯酸鉀、聚(甲基)丙烯酸銨、聚(甲基)丙烯酸乙醯酯等之單聚物或與其他單體之共聚物或團聯聚合物。

又為了增加鹼性化合物於水中的溶解度或調整顯影的效率，可以添加水溶性佳的有機溶劑做為助溶劑，如：乙醇、異丙醇、丁醇、己醇、環己醇、辛醇、異壬醇、乙二醇、甘油等醇類；乙二醇單烷基醚類；二乙二醇單烷基醚類；二乙二醇二烷基醚類；醋酸丙二醇單烷基醚類等化合物。

本發明之顯影液組成物為實際運輸方便，可以是直接使用或是提供需以十倍或二十倍重量以上純水稀釋之濃縮液，其中以需十倍重量稀釋之濃縮原液較佳。

本發明之顯影液適合使用在含有著色劑之著色感光

94-3174

性樹脂，上述成光性樹脂並無特別的限制，其可為正型或負型之感光性樹脂組成物，惟在彩色感光性樹脂組成物方面，其通常包含有：有機或無機之顏料(著色劑)、鹼可溶性之黏結樹脂(binder resin)、感光性化合物及溶劑等成份：上述鹼可溶性之黏結樹脂可為：熱塑性酚醛樹脂(Novolac resin)、丙烯酸系樹脂(acrylate resin)、順丁烯二酐(Maleic anhydride)或其半酯(half ester)之聚合物、聚羥基苯乙烯(polyhydroxy styrene)等，其中以丙烯酸系樹脂為佳。其可能的具體實例，列舉如下：(甲基)丙烯酸甲酯 / 乙炔酚(hydroxyl phenol) / 苯乙烯 / (甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸苄酯(benzyl methacrylate) / (甲基)丙烯酸 / 苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸 / 苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸苄酸 / (甲基)丙烯酸共聚物。其中分子量可能為 5000~200000，又以 15000-60000 為較佳。

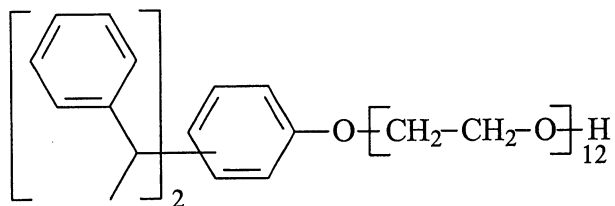
【實施方式】

使用以下特定實施例進一步詳細描述本發明：

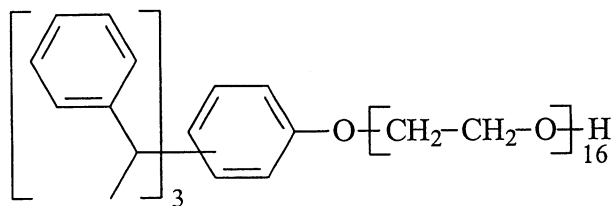
下述實施例對本發明實施的方法有較具體的說明，然本發明所主張之權利範圍非僅限於下述實施例。未特別標記的部分係以重量為標準。

本發明之顯影液組成物乃使用於彩色光阻劑曝光後以形成圖像之材料，彩色光阻劑之組成物的成份及使用量如下表所示：

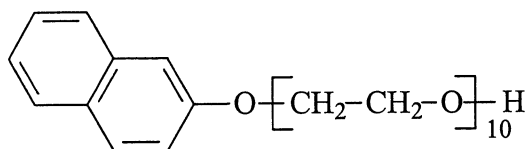
界面活性劑 B (Polyoxyethylene Distyrenated Phenyl Ether)



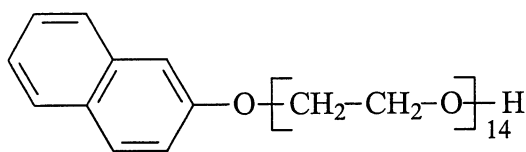
界面活性劑 C (Polyoxyethylene Tristyrenated Phenyl Ether)



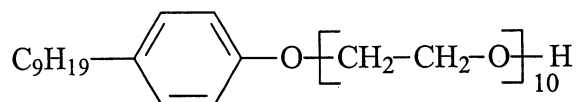
界面活性劑 D (Polyoxyethylene β -Naphthyl Ether)



界面活性劑 E (Polyoxyethylene β -Naphthyl Ether)



界面活性劑 F (Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ether)



顯影液係依照表二的份重量將鹼性化合物與非離子

界面活性劑，再加入 100 份重量超純水進行混合配製成之水溶液。

表二、顯影液組成物原液的調配

	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	界面活性劑添加量					
			A	B	C	D	E	F
實施例 1	1.6	0.6	3.5	-	-	-	1.0	-
實施例 2	1.6	0.6	-	3.0	-	1.8	-	-
實施例 3	1.6	0.6	-	3.0	-	-	1.8	-
實施例 4	1.6	0.6	-	-	3.0	2.0	-	-
比較例 1	1.6	0.6	-	4.0	-	-	-	-
比較例 2	1.6	0.6	-	6	-	-	-	-
比較例 3	1.6	0.6	-	-	4.0	-	-	-
比較例 4	1.6	0.6	-	-	-	4.0	-	-
比較例 5	1.6	0.6	-	-	-	-	4.0	-
比較例 6	1.6	0.6	-	-	-	-	-	4.0

將上述表二所調配之顯影液組成物原液以超純水稀釋成十倍重量的水溶液而得顯影液。其後，將此基板浸於 23°C 之上述顯影液中以不同時間，一面緩緩搖動，一面浸漬而顯像。顯像後，以超純水噴灑將其洗淨，並且以氮氣吹乾之。將此乾燥後的圖案基材，置於 220°C 烤箱，進行硬烤 40 分鐘。

[顯影液之評價方式]

一、顯影性：於顯微鏡下觀察於玻璃基板上圖像形成是否有缺落；非曝光區域是否有膜殘留。

○：圖像形成無缺落或非曝光區域無明顯膜殘留。

×：圖像形成有缺落或非曝光區域有膜殘留。

二、消泡性：將配製後顯影液 20 ml 盛裝於 100ml 量筒中，上下激烈搖晃 20 下後，直立靜置 10 分鐘後，量其泡沫高度。根據泡沫高度以下列基準評價之。

○：10 mm 以下。

×：10 mm 以上。

此經硬烤後的光阻膜，於顯微鏡下觀察於玻璃基板上圖像形成是否有缺落；非曝光區域是否有膜殘留，得到如下結果：

表三、顯影液之評價結果

	消泡性	顯影性(顯影時間/秒)													
		20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	140	180	200
實施例 1	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
實施例 2	○	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
實施例 3	○	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×
實施例 4	○	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×
比較例 1	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
比較例 2	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○
比較例 3	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○
比較例 4	○	×	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例 5	○	×	×	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例 6	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

由以上之結果可知，單獨使用非離子界面活性劑(I)於用鹼金屬碳酸鹽和鹼金屬碳酸氫鹽配製而成之顯影液，其顯影速率明顯較以具環氧乙烷壬基苯醚之顯影液慢，且提高其在顯影液中之濃度，在顯影速率上並無法有明顯的提升，故無法滿足一般製程上的需求；又若單獨使用非離子界面活性劑(II)於顯影液中，因為其顯影速率過快，容易產生光阻圖型剝離的現象，導致製程視窗(process window)過窄，增加生產上的困難度。從比較例 6 中，含有環氧乙烷壬基苯醚之顯影液其消泡性差，過量的泡沫會影響顯影時的順利操作。

針對上述缺點，實施例中同時使用非離子界面活性劑(I)和(II)，而混合適當比例之此二種非離子界面活性劑互相搭配，可以獲得在顯影速率與製程視窗皆滿足需求之顯影液。

綜上所陳，本發明無論就目的、手法及功效，或就其技術層面與研發設計上，在在均顯示其迥異於習知技術之特徵。惟應注意的是，上述諸多實施例僅係為了便於說明故舉例闡述之，而本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

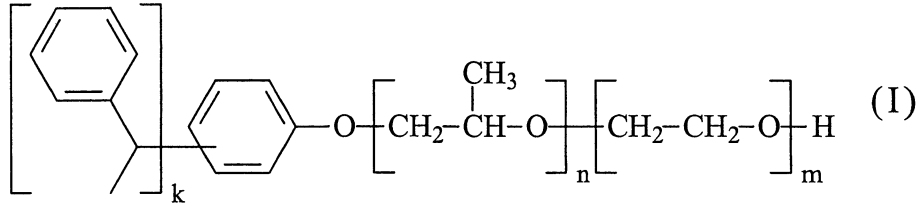
無

【主要元件符號說明】

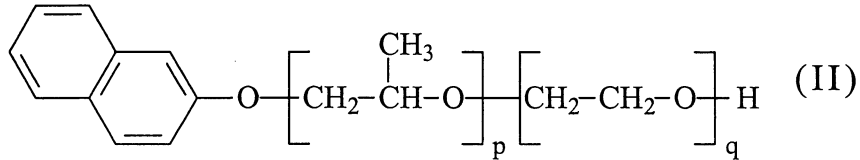
無

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種顯影液組成物，其包括：(a) 鹼金屬碳酸鹽；(b) 鹼金屬碳酸氫鹽；(c) 下述式(I)所示非離子性界面活性劑



其中，k、n及m定義如說明書中所示；以及(d)下述式(II)所示非離子性界面活性劑



其中，p、q定義如說明書中所示；其中相對100重量份水而言，上述(a)成分為0.1~10重量份，上述(b)成分為0.1~10重量份，上述(c)成分為0.1~20重量份，且上述(d)成分為0.1~20重量份者。本發明亦有關於顯影液。

六、英文發明摘要：

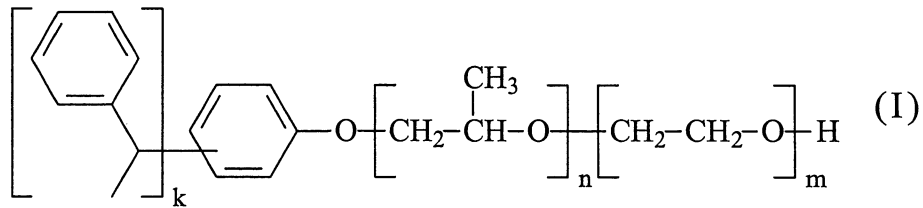
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（無）。

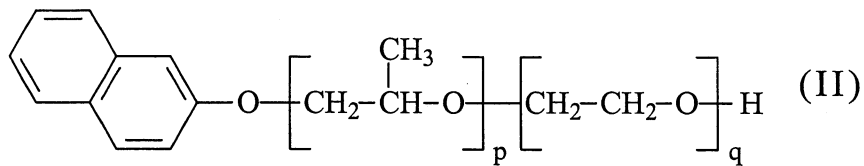
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中，k、n及m定義如說明書中所示；



其中，p及q定義如說明書中所示。

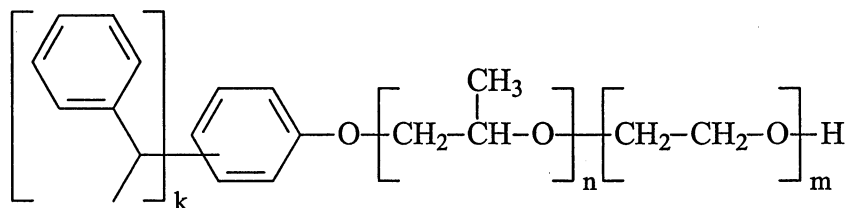
十、申請專利範圍：

1. 一種顯影液組成物，其包括：

(a) 0.1 至 10 份重量之鹼金屬碳酸鹽，該鹼金屬碳酸鹽之份重量，係以 100 份重量之水為基準計算，其中該鹼金屬碳酸鹽係為碳酸鈉、或碳酸鉀；

(b) 0.1 至 10 份重量之鹼金屬碳酸氫鹽，該鹼金屬碳酸氫鹽之份重量，係以 100 份重量之水為基準計算，其中該鹼金屬碳酸氫鹽係為碳酸氫鈉、或碳酸氫鉀；

(c) 0.1 至 20 份重量之如下式(I)之非離子性界面活性劑

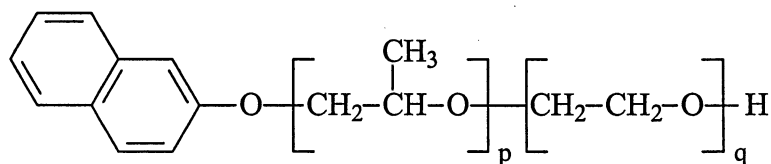


(I)

其中

k 是 1 至 3 之整數；n 是 0 至 10 之整數；m 是 4 至 20 之整數；該式(I)之非離子性界面活性劑之份重量，係以 100 份重量之水為基準計算；以及

(d) 0.1 至 20 份重量之如下式(II)之非離子性界面活性劑



(II)

其中

p 是 0 至 20 之整數；q 是 4 至 20 之整數；該式(II)之非離子性界面活性劑之份重量，係以 100 份重量之水為基準計算。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中，式(I)中之 n 是 0 至 6 之整數；m 是 6 至 15 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中，式(I)中之 n 為 0；m 是 6 至 15 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中，式(I)中之 p 是 0 至 6 之整數；q 是 6 至 15 之整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中式(II)中之，p 為 0；q 是 6 至 15 之整數。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中該顯影液組成物係適用於含有著色劑之光阻劑。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述顯影液組成物，其中該顯影液組成物係適用於以丙烯酸系樹脂為黏結樹脂之著色光阻劑。