

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年2月23日 (23.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/018940 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/304, C11D 7/26, (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).  
H01L 21/027 // G02B 5/20, G03F 7/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012574
- (22) 国際出願日: 2005年7月7日 (07.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-241617 2004年8月20日 (20.08.2004) JP  
特願2005-132036 2005年4月28日 (28.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片野 彰 (KATANO, Akira) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 哲也 (KATO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 原田 光治 (HARADA, Koji) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLVENT FOR CLEANING

(54) 発明の名称: 洗浄除去用溶剤

(57) Abstract: A solvent for cleaning which is excellent especially in removing a pigment dispersion type photosensitive resin composition used for forming a color filter or black matrix pattern. The solvent for cleaning has a hydrogen bonding parameter ( $\delta_H$ ), among the Hansen solubility parameters, of 5-10.

(57) 要約: カラーフィルターやブラックマトリックスパターンを形成するための顔料分散型感光性樹脂組成物の洗浄用として特に優れた洗浄除去用溶剤が提供される。この洗浄除去用溶剤は、ハンセン (Hansen) 溶解パラメータにおける水素結合カパラメータ ( $\delta_H$ ) が5~10の溶剤である。

## 明 細 書

## 洗浄除去用溶剤

## 技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物の洗浄除去用溶剤に関する。

本願は、2004年8月20日に日本国に出願された特願2004-241617号及び2005年4月28日に日本国に出願された特願2005-132036号に基づく優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002] 半導体素子や液晶表示素子の製造においては、フォトリソグラフィー技術が用いられているが、それらには、ポジ型やネガ型の感光性樹脂組成物が利用される。

当該感光性樹脂組成物は塗布液の形で、半導体基板や、ガラス基板等の基板上に塗布され、適宜乾燥処理を施して被膜を形成し、これに選択的露光を行い、次いで現像処理を行うことでパターン化された感光性樹脂被膜が形成される。

感光性樹脂組成物の基板への塗布方法としては、回転式塗布方法が一般的であるが、特に大型化が進む液晶表示素子製造の分野においては、コートアンドスピン方式、ノンスピン方式等の塗布手段が提案されてきている。

[0003] 塗布工程においては、感光性樹脂組成物を吐出するノズルや、塗布装置内壁、基板周縁、基板裏面、その他の配管系等が感光性樹脂組成物により汚染されるため、定期的あるいは随時、洗浄処理を行う必要がある。

特に顔料が分散された材料、例えばカラーフィルターやブラックマトリックスパターンを形成するための顔料分散型感光性樹脂組成物は、洗浄除去が困難であり、洗浄性に優れた洗浄除去液の実現が求められていた。

なお、顔料分散型感光性樹脂組成物に対する洗浄除去液としては、たとえば特許文献1、2に記載のものが知られている。

特許文献1:特開2001-188364号公報

特許文献2:特開2000-273370号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、基板の大型化や、塗布手段の新たな提案等により、洗浄領域は拡大する方向にあり、更なる洗浄性能の向上が求められてきている。

本発明は、このような感光性樹脂組成物の洗浄用として好適な、特にカラーフィルターやブラックマトリックスパターンを形成するための顔料分散型感光性樹脂組成物の洗浄用として優れた洗浄除去用溶剤を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0005] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明はハンセン(Hansen)溶解パラメータにおける水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が5～10であることを特徴とする、感光性樹脂組成物の洗浄除去用溶剤を提供する。

### 発明の効果

- [0006] 本発明により、洗浄性に優れた洗浄除去用溶剤が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0007] 以下、本発明をより詳細に説明する。

#### 《感光性樹脂組成物》

本発明で洗浄対象とする感光性樹脂組成物は特に限定は無く、これまで半導体用、液晶用、カラーフィルター用等で用いられてきたポジ型、ネガ型、化学増幅型、非化学増幅型のあらゆる感光性樹脂組成物が用いられる。

感光性樹脂組成物は、基本的に樹脂成分、および光重合開始剤等の感光成分を必須成分として含有する。それ以外に、モノマー成分、界面活性剤、酸成分、含窒素有機化合物、顔料、溶剤等を含有する場合もある。

- [0008] 特に洗浄効果を発揮する感光性樹脂組成物としては、顔料が分散された感光性樹脂組成物であり、更に好ましくは、赤(R)、緑(G)、青(B)のカラーフィルター形成用感光性樹脂組成物、ブラックマトリックスパターン形成用感光性樹脂組成物である。

- [0009] 上記樹脂成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシ基を有するモノマーから選ばれる1種以上と、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリルなどから選ばれる1種以上との共重合体や；フェノールノボラック型エポキシアクリレート重合体、フェノールノボラック型エポキシメタクリレート重合体、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート重合体、クレゾールノボラック型エポキシメタクリレート重合体、ビスフェノールA型エポキシアクリレート重合体、ビスフェノールS型エポキシアクリレート重合体などの樹脂が挙げられる。

[0010] 上記光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1

, 2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1,3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、p-メトキシトリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)

シ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジンなどを挙げることができる。

[0011] 上記顔料としては、例えばC. I. Pigment Yellow 11、24、31、53、83、99、108、109、139、150、151、154、167、180、185、193;C. I. Pigment Orange 36、38、43;C. I. Pigment Red 105、122、149、150、155、171、175、176、177、209、224、254、264;C. I. Pigment Violet 19、23、32、39;C. I. Pigment Blue 1、2、15:1、15:2、15:3、16、22、60、66;C. I. Pigment Green 7、36、37;C. I. Pigment Brown 25、28;C. I. Pigment Black 1、7カーボンブラック等が挙げられる。

[0012] このようなカラーフィルター形成用、またはブラックマトリックスパターン形成用の感光性樹脂組成物については多くの提案がなされており、例えば特開2004-69754号公報、特開平11-231523号公報、特開平11-84125号公報、特開平10-221843号公報、特開平9-269410号公報、特開平10-90516号公報等に記載の感光性材料等が好ましく用いられる。

[0013] <洗浄除去用溶剤>

本発明は、ハンセン(Hansen)溶解パラメータにおける水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が5~10であることを特徴とする洗浄除去用溶剤を提供する。

ハンセン溶解パラメータとは、溶剤の溶解パラメータを定義する方法の1種であり、例えば「INDUSTRIAL SOLVENTSHANDBOOK」(pp. 35-68、Marcel Dekker, Inc.、1996年発行)や、「DIRECTORYOF SOLVENTS」(pp. 22-29、Blackie Academic & Professional、1996年発行)などに記載され、定義されているパラメータである。

[0014] ハンセン溶解パラメータにおける水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が5~10、好ましくは6~8となるような溶剤を選択するか、あるいは複数の溶剤を組み合わせる当該水素結合力パラメータが5~10、好ましくは6~8となるように適宜混合割合を調整した混合溶剤を用いることにより、洗浄性に優れた洗浄除去用溶剤となる。

水素結合力パラメータが上記範囲の下限值より小さいと、感光性樹脂組成物中に

おける樹脂成分、モノマー成分、及び光重合開始剤等の有機成分の除去性が悪く、また上記範囲の上限値を超えると、顔料等の感光性樹脂組成物中に溶解せず分散している成分が凝集等を起こし易く、洗浄後に残る場合がある。

- [0015] 洗浄除去用溶剤は、前記水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が5～10、より好ましくは6～8の範囲内にある溶剤を一種選択して用いてもよく、あるいは複数の溶剤を組み合わせた混合溶剤でもよい。洗浄性の点では混合溶剤の方が好ましい。

混合溶剤の場合は、混合後の水素結合力パラメータが上記の範囲内となればよい。例えば、該水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が上記範囲内にあるものどうしを混合してもよく、該範囲内のものと範囲外のものとを混合してもよい。

- [0016] 混合溶剤の水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )は、以下の式により理論的に求められる値とする。

水素結合力パラメータ( $\delta_H$ ) =  $A \times a + B \times b + C \times c + \dots$  (式中、A、B、Cは、混合に用いる各溶剤の水素結合力パラメータ、a、b、cは混合溶媒の全体の質量を「1」とするときの、各溶剤の含有割合(質量基準)を示す。)

例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの水素結合力パラメータは6.6、プロピレングリコールモノメチルエーテルは13.6、キシレンは2.5であるので、これらを質量比6:2:2で混合した混合溶剤の水素結合力パラメータは、水素結合力パラメータ =  $6.6 \times 0.6 + 13.6 \times 0.2 + 2.5 \times 0.2 = 7.18$ となる。

なお、各溶剤の水素結合力パラメータは、「INDUSTRIAL SOLVENTS HANDBOOK」(pp. 35-68、MarcelDekker, Inc.、1996年発行)に記載されている値を用いることができる。

- [0017] 中でもプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートを含有する洗浄除去用溶剤は、感光性樹脂組成物中の有機成分の除去性に効果があり、好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、例えば炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を有するものが挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(水素結合力パラメータ=6.6)が最も好ましい。

- [0018] また速乾性を求めるためには、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが好まし

く、中でもアルキル基の炭素数が1～5のものが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)(水素結合力パラメータ=13.6)は好ましい溶剤であるので、先のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、特にPGMEAに混合し、混合溶剤の水素結合力パラメータが5～10に入るように調整して用いることが好ましい。

[0019] また、顔料分散型の感光性樹脂組成物、特にブラックマトリックスパターン形成用の黒色顔料(カーボン)分散型の感光性樹脂組成物に対しては、芳香族系溶剤を配合して用いるとカーボンの凝集現象を抑制する効果が得られるので好ましい。

カーボン粒子を凝集させず、効率良く分散させるためには、アルキル基を有する芳香族系溶剤を用いることが有利であり、例えばモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼンなどが好ましい。上記芳香族系溶剤が有するアルキル基は、炭素原子数が1～5であることが好ましい。また、上記芳香族系溶剤が上記洗浄除去用溶剤中に含まれる割合は、少なくとも5質量%であることが好ましい。

[0020] これらは例えば、トルエン(水素結合力パラメータ=2.0)、キシレン(水素結合力パラメータ=2.5)、エチルベンゼン(水素結合力パラメータ=1.4)、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼンなどを挙げることができ、これらは1.4～3.1の水素結合力パラメータを有する。

特にジアルキルベンゼンとトリアルキルベンゼンの両方を含有する芳香族系溶剤が好ましい。これらを先のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、及び／又はプロピレングリコールモノアルキルエーテルと適宜組合せ、混合溶剤の水素結合力パラメータが5～10となるように調整して用いることが好ましい。

ジアルキルベンゼンとトリアルキルベンゼンの両方を含有する芳香族系溶剤としては、市販されているソルベツソ100、ソルベツソ150、ソルベツソ200(以上商品名、エクソン化学社製)などが利用できる。これら商品は石油溜分であるので、それらに含まれる芳香族化合物を定量的に示すことは困難である。例えば、ソルベツソ100には、エチルメチルベンゼン、メチルプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼンが含まれている。



なお、芳香族系溶剤としては、アニソール(メキシベンゼン)(水素結合カパラメータ=6.7)等を用いても良い。

[0021] 以上述べた通り、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、及び芳香族系溶剤との3種混合溶剤が顔料分散型感光性樹脂組成物の洗浄除去用として最も好ましい。それらの混合割合は特に制限は無く、混合溶剤の水素結合カパラメータが5～10となるように適宜調整すればよい。前記混合割合は、好ましくは、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート:プロピレングリコールモノアルキルエーテル:芳香族系溶剤=1～9:0.1～3:1(質量比)であり、更に好ましくは2～4:0.5～1.5:1(質量比)である。

[0022] また本発明の洗浄除去用溶剤においては、感光性樹脂組成物の樹脂成分に対する良溶媒を含有することが好ましい。この良溶媒とは、感光性樹脂組成物に用いられている溶剤が挙げられる。

ここでいう樹脂成分は、カラーフィルター形成用感光性樹脂組成物およびブラックマトリックスパターン形成用感光性樹脂組成物の構成成分として知られている上記で挙げた樹脂成分を指す。特に洗浄対象の感光性樹脂組成物に含まれる樹脂成分が予めわかっている場合は、該感光性樹脂組成物に含まれる溶剤を含むことが好ましい。

[0023] 感光性樹脂組成物の樹脂成分に対する良溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-プロポキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸エチルヘキシル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ヘキサノール、シクロヘ

キサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。中でも好ましいものは、前述のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

[0024] <界面活性剤>

本発明の洗浄除去用溶剤には、界面活性剤を配合することが好ましい。なお、本発明の洗浄除去用溶剤は、いわゆる溶剤(単種の溶剤または混合溶剤)のほかに、溶剤と、それ以外の成分を含んだ洗浄除去用組成物をも包含するものとする。

上記界面活性剤としては、カラーフィルター形成用感光性樹脂組成物およびブラックマトリックスパターン形成用感光性樹脂組成物の構成成分として知られている界面活性剤を使用できるが、洗浄対象の感光性樹脂組成物に含まれる界面活性剤が予めわかっている場合は、それと同種の界面活性剤が好ましい。

[0025] 界面活性剤の例としては、フッ素－ケイ素系界面活性剤が挙げられる。中でもパーフルオロアルキルエステル基とアルキルシロキサン基とエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基が結合した非イオン性フッ素－ケイ素系界面活性剤(E-1)が好ましい。具体例としては、例えばメガファックR-08、R-60(製品名、大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

またフッ素含有量が10～25質量%であり、かつケイ素含有量が3～10質量%の界面活性剤成分(E-2)も好ましい。具体例としてはX-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093(製品名、信越化学工業社製)等が挙げられる。

また特定のシロキサン骨格を有するポリエステル変性ポリジアルキルシロキサン系界面活性剤(E-3)も好ましい。具体例としてはBYK-310、BYK-315、(製品、ビックケミー社製)等が挙げられる。

上記(E-1)～(E-3)以外の界面活性剤の具体例として、フロラードFC-430、FC431(製品名、住友3M社製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(製品名、トーケムプロダクツ社製)等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 本発明の洗浄除去用溶剤における界面活性剤の含有量は、該組成物中における界面活性剤の濃度が0.0001～1.0質量%が好ましく、0.001～1.0質量%がより

好ましい。

界面活性剤の配合量が上記範囲の下限值以上であれば、界面活性剤の添加効果が得られる。また上記範囲の上限値以下とすることにより、洗浄後に残留している洗浄液と感光性樹脂組成物とが接触したときに、感光性樹脂組成物中の界面活性剤濃度が必要以上に増大するのが防止される。感光性樹脂組成物中の界面活性剤濃度が高すぎると、泡が発生し易く、かえって塗布ムラが生じ易くなり、更には塗膜にピンホールが発生する場合もある。

また洗浄対象の感光性樹脂組成物に含まれている界面活性剤の濃度が予めわかっている場合には、該濃度と洗浄除去用溶剤における界面活性剤濃度を同程度にすることが表面自由エネルギーの均衡の観点から好ましい。

[0027] 本発明の洗浄除去用溶剤は、感光性樹脂組成物を基板に塗布した後に、基板上の不要な感光性樹脂組成物を除去するのに用いられるほか、塗布工程に使用される塗布装置のノズル、ローラー、配管等に付着した感光性樹脂組成物の洗浄に好適に用いられる。

[0028] 本発明によれば、感光性樹脂組成物を洗浄する洗浄性に優れた洗浄除去用溶剤が得られる。

本発明の洗浄除去用溶剤は、特にカラーフィルターやブラックマトリックスパターンを形成するための顔料分散型感光性樹脂組成物に対して優れた洗浄性を有する。

[0029] 本発明の洗浄除去用溶剤は、1種の溶剤だけから構成してもよいが、洗浄性、乾燥性、洗浄された顔料の沈降防止、等の種々の特性を満足させるために、複数種の溶剤を用いた混合溶剤の方が、バランスの取れた洗浄液を容易に設計することができて好ましい。

[0030] 本発明の、水素結合パラメータ( $\delta_H$ )が上記範囲の洗浄除去用溶剤によれば、前述したように、感光性樹脂組成物中の樹脂成分、モノマー成分、及び光重合開始剤等の成分の除去性が良好であるとともに、顔料等の凝集等が抑えられて良好な洗浄性が得られる。

一方、感光性樹脂組成物の樹脂成分に対する良溶媒を含有する洗浄除去用溶剤によれば、該溶剤によって洗浄除去された感光性樹脂組成物中に分散していたカー

ボン等の顔料粒子の凝集が抑えられ、洗浄除去用溶剤中に顔料が効率良く分散される。すなわち、洗浄除去用溶剤中における顔料の分散性が悪いと、一旦洗浄除去された顔料粒子が凝集して被洗浄面に沈降し易くなるが、これを防止して洗浄残りをなくすことができる。

- [0031] 特に、芳香族系溶剤を用いると、カーボンの凝集、沈降を抑制するうえで好ましい。特にアルキル基および／またはアルコキシ基を有する芳香族系溶剤を含有させると、カーボンを効率良く分散させることができるので好ましい。

これは、芳香環の $\pi$ 電子がカーボンとの親和性に寄与し、アルキル基および／またはアルコキシ基が、感光性樹脂組成物の樹脂成分に対する良溶媒との親和性に寄与し、その結果、洗浄除去用溶剤とカーボンとの良好な親和性が得られるためと考えられる。

したがって、特にブラックマトリックスパターン形成用の黒色顔料(特に、カーボン)分散型の感光性樹脂組成物に対して有効である。

- [0032] また、吐出ノズル先端部分を洗浄する場合、洗浄液がノズル等に付着した状態のまましていると、洗浄後に再び感光性樹脂組成物を吐出する際、ノズル等に付着していた洗浄液が感光性樹脂組成物に溶け込み、感光性樹脂組成物の組成を変化させることになる。このことは感光性樹脂組成物の塗布性等の特性劣化につながるおそれがあり、例えば塗布ムラ発生の原因となる場合がある。特に、感光性樹脂組成物に界面活性剤が配合されている場合は、洗浄液との接触によって該界面活性剤濃度が低下し、その結果、塗布ムラが発生し易い。

本発明によれば、乾燥性(速乾性)に優れた洗浄除去用溶剤を提供することができ、これによって、感光性樹脂組成物への洗浄液の溶け込みを抑制することができる。特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルを含有させると、乾燥性の向上に有効である。

さらに、界面活性剤を含有する洗浄除去用溶剤を用いれば、感光性樹脂組成物に、残留していた洗浄液が溶け込んでも、感光性樹脂組成物中における界面活性剤濃度の低下を抑えることができ、塗布ムラの発生を防止することができる。

実施例

[0033] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0034] 下記の実施例および比較例における各特性の評価は以下の評価方法により行った。

(乾燥性評価)

PGMEAとの相対比較時間で表した。具体的には、気温 $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ 、 $760 \pm 10\text{mmHg}$ の空調された室内で、3inchシリコンウエハーの表面中央部にポリエチレン製のスポイトで試料(洗浄液)1gを滴下し、スピncerで毎分2000回転して試料(洗浄液)が乾燥するまでを目視で観測する方法で得られた乾燥時間(X秒)を、試料としてPGMEAを用いた場合の乾燥時間(Y秒)で割って得られた値で示した。

[0035] (洗浄性評価)

ガラス製の1ミリリットルピペット内にブラックマトリックスパターン形成用感光性樹脂組成物である「CFPR BK-5005SL」(商品名;東京応化工業株式会社製)を付着させた。次いで当該ピペット内を1ミリリットルの洗浄除去用溶剤で10回、洗浄処理を行い、その後の洗浄具合を目視にて確認した。洗浄残りが全く無かったものはA、わずかに洗浄残りが見られたが実用上問題のなかったものはB、洗浄残りが多く実用上問題のあったものはCとして評価した。

[0036] (顔料の沈降性評価)

直径12mm、長さ1000mmのチューブ状ガラス容器に、CFPR-BK5005SL/洗浄液=1/9(質量比)の混合液を注入し、縦に静置したときに上層部と下層部をそれぞれ10mlずつ抜き取り、これをガラス基板上に塗布し、顔料の凝集の有無を目視と顕微鏡にて確認した。凝集や沈降が多く確認され実用上問題のあったものはC、やや確認されたものの実用上問題のなかったものはB、確認されなかったものはAとして評価した。

[0037] (塗布ムラ評価)

上記顔料の沈降性評価と同様の方法で抜き取った上層部と下層部のそれぞれ10mlの試料を、基板上に回転塗布し、塗布ムラを目視にて確認した。塗布ムラがなか

ったものはA、塗布ムラがやや確認されたものの実用上問題のなかったものはB、確認され実用上問題のあったものはCとして評価した。

[0038] [実施例1]

PGMEA(水素結合カパラメータ=6.6)からなる洗浄液を調製した。

[実施例2]

PGMEA:PGME=7:3(質量比)の混合洗浄液(水素結合カパラメータ=8.7)を調製した。

[実施例3]

PGMEA:PGME:ソルベツソ100=6:2:2(質量比)の混合洗浄液(水素結合カパラメータ=7.1)を調製した。

[0039] [実施例4]

実施例3の洗浄液に界面活性剤(商品名:Additol XL 121;ソルーシア社製)50ppmを配合して、洗浄液を調製した。

[実施例5]

アニソール:トルエン:PGMEA:PGME=2:1:5:2(質量比)の混合洗浄液(水素結合カパラメータ=7.56)を調製した。

[実施例6]

実施例5の洗浄液に界面活性剤(商品名:Additol XL 121;ソルーシア社製)50ppmを配合して、洗浄液を調製した。

[0040] [比較例1]

ソルベツソ100(水素結合カパラメータ=2)を洗浄液として用いた。

[比較例2]

N,N-ジメチルアセトアミド(水素結合カパラメータ=10.2)を洗浄液として用いた。

[比較例3]

PGME(水素結合カパラメータ=13.6)を洗浄液として用いた。

[0041] 上記各実施例および比較例の洗浄液を用いて、乾燥性、洗浄性、顔料の凝集沈降性、および塗布ムラの各評価を行った。その結果を下記表1に示す。

[0042] [表1]

|       | 水素結合力<br>パラメータ | 界面活性剤 | 乾燥性 | 洗浄性 | 顔料の凝集沈降性 | 塗布ムラ |
|-------|----------------|-------|-----|-----|----------|------|
| 実施例 1 | 6.6            | 無     | 1   | B   | B        | B    |
| 実施例 2 | 8.7            | 無     | 0.9 | B   | B        | B    |
| 実施例 3 | 7.1            | 無     | 1   | A   | A        | B    |
| 実施例 4 | 7.1            | 有     | 1   | A   | A        | A    |
| 実施例 5 | 7.56           | 無     | 1   | A   | A        | B    |
| 実施例 6 | 7.56           | 有     | 1   | A   | A        | A    |
| 比較例 1 | 2.0            | 無     | 1.2 | C   | C        | C    |
| 比較例 2 | 10.2           | 無     | >6  | C   | C        | C    |
| 比較例 3 | 13.6           | 無     | 0.9 | B   | C        | C    |

[0043] 上記結果から明らかなように、実施例1～6の洗浄除去用溶剤(洗浄液)は、乾燥性および洗浄性が実用上問題なく良好であった。

特に芳香族系溶剤を含有する実施例3～6は、顔料の凝集沈降性がなく良好であった。

また、界面活性剤が配合された実施例4、6は、塗布むらがなく良好であった。



## 請求の範囲

- [1] ハンセン(Hansen)溶解パラメータにおける水素結合力パラメータ( $\delta_H$ )が5～10である、感光性樹脂組成物の洗浄除去用溶剤。
- [2] 混合溶剤である請求項1記載の洗浄除去用溶剤。
- [3] 芳香族系溶剤を含有する請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [4] プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートを含有する請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [5] プロピレングリコールモノアルキルエーテルを含有する請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [6] プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、及び芳香族系溶剤を含有する請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [7] 芳香族系溶剤がモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、及びトリアルキルベンゼンの中から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項3に記載の洗浄除去用溶剤。
- [8] 芳香族系溶剤がジアルキルベンゼン、及びトリアルキルベンゼンの両方を含有するものである請求項7に記載の洗浄除去用溶剤。
- [9] 感光性樹脂組成物が顔料を含有する組成物である請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [10] 感光性樹脂組成物が赤(R)、緑(G)、青(B)のいずれかのカラーフィルターを形成するためのカラーフィルター形成用感光性樹脂組成物である請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [11] 感光性樹脂組成物がブラックマトリックスパターンを形成するためのブラックマトリックスパターン形成用感光性樹脂組成物である請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。
- [12] 界面活性剤を含有する請求項1に記載の洗浄除去用溶剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012574

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/26, H01L21/027//G02B5/20, G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/26, H01L21/027//G02B5/20, G03F7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2003-528353 A (Marinkuroddo Beika Inkoporeiteddo),<br>24 September, 2003 (24.09.03),<br>Full text<br>& US 2003/0071010 A1 & EP 001307786 A | 1-12                  |
| Y         | JP 2002-509558 A (The Procter & Gamble Co.),<br>26 March, 2002 (26.03.02),<br>Claim 5<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A                   | 1-12                  |
| Y         | JP 11-506174 A (The Procter & Gamble Co.),<br>02 June, 1999 (02.06.99),<br>Page 8, lines 24 to 29<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A       | 1-12                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2005 (02.09.05)Date of mailing of the international search report  
27 September, 2005 (27.09.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 11-501354 A (The Procter & Gamble Co.),<br>02 February, 1999 (02.02.99),<br>Claim 5<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A     | 1-12                  |
| Y         | JP 5-259066 A (Texas Instruments Japan Ltd.),<br>08 October, 1993 (08.10.93),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)       | 3,6-8                 |
| Y         | JP 2002-141265 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>17 May, 2002 (17.05.02),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)          | 4-6                   |
| Y         | JP 2000-273370 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>03 October, 2000 (03.10.00),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)       | 9,10                  |
| Y         | JP 2001-188364 A (Toray Industries, Inc.),<br>10 July, 2001 (10.07.01),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)             | 10,11                 |
| Y         | JP 2003-171694 A (Kabushiki Kaisha Mejiro<br>Oputika),<br>20 June, 2003 (20.06.03),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none) | 12                    |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/26, H01L21/027 // G02B5/20, G03F7/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/26, H01L21/027 // G02B5/20, G03F7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | JP 2003-528353 A (マリンクロッド・ベイカー・インコーポレイテッド) 2003.09.24, 全文<br>& US 2003/0071010 A1 & EP 001307786 A     | 1-12             |
| Y               | JP 2002-509558 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 2002.03.26, 特許請求の範囲 5<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A | 1-12             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.2005

国際調査報告の発送日

27.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 由希子

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

3K

3224

| C (続き). 関連すると認められる文献 |                                                                                                       |                  |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                     | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                    | JP 11-506174 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1999.06.02, 第8頁第24-29行<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A | 1-12             |
| Y                    | JP 11-501354 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1999.02.02, 特許請求の範囲5<br>& US 006048368 A1 & EP 000866893 A   | 1-12             |
| Y                    | JP 5-259066 A (日本テキサス・インスツルメンツ株式会社)<br>1993.10.08, 全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                | 3, 6-8           |
| Y                    | JP 2002-141265 A (東京応化工業株式会社) 2002.05.17,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                         | 4-6              |
| Y                    | JP 2000-273370 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.10.03,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                       | 9, 10            |
| Y                    | JP 2001-188364 A (東レ株式会社) 2001.07.10,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                             | 10, 11           |
| Y                    | JP 2003-171694 A (株式会社目白オプティカ) 2003.06.20,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                        | 12               |