

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4762162号
(P4762162)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/42 (2006.01)

G03F 7/42

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30 572B

G02B 5/20 (2006.01)

G02B 5/20 101

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-12437 (P2007-12437)
 (22) 出願日 平成19年1月23日 (2007.1.23)
 (65) 公開番号 特開2007-219513 (P2007-219513A)
 (43) 公開日 平成19年8月30日 (2007.8.30)
 審査請求日 平成21年10月1日 (2009.10.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-13920 (P2006-13920)
 (32) 優先日 平成18年1月23日 (2006.1.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100089901
 弁理士 吉井 一男
 (72) 発明者 船井 瞳
 山口県周南市開成町4980 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性組成物除去液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

未硬化の感光性組成物の除去に用いられる除去液であって、該除去液はテルペン系炭化水素を1~80質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤を20~99質量%含有し、該テルペン系炭化水素以外の溶剤が、鎖状アミド化合物、環状アミド化合物、硫黄化合物、環状エステル等、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカルボキシレート類、カルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類、アルコキカルボン酸エステル類および環状エーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感光性組成物除去液。

【請求項2】

前記テルペン系炭化水素が、二重結合を2個以上含むものであることを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物除去液。

【請求項3】

前記テルペン系炭化水素が、p-メンタジエン類であることを特徴とする請求項2に記載の感光性組成物除去液。

【請求項4】

テルペン系炭化水素を5~80質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤を20~95%含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【請求項5】

テルペン系炭化水素が1~40質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤が60~99質

10

20

量%である組成を有し、且つ、テルペン系炭化水素以外の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、シクロペンタノンおよび酢酸ブチルの少なくとも1種である組成からなる群から選ばれる組成であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【請求項6】

テルペン系炭化水素が5～40質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤が60～95質量%である組成を有し、且つ、該テルペン系炭化水素以外の溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、シクロペンタノンおよび酢酸ブチルのうち少なくとも1種である組成であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

10

【請求項7】

顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる請求項1～6のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【請求項8】

顔料を含有するアクリル系感光性組成物の除去に用いられる請求項1～6のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

20

【請求項9】

感光前の顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる請求項1～6のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス基板や半導体ウエーハ等に感光性組成物皮膜を形成する工程において、これらの基板の周辺部、縁辺部または裏面部に形成される未硬化の感光性組成物皮膜の除去、または、このような感光性組成物皮膜を形成する工程において使用される装置、部材ないし器具の表面に付着した未硬化の感光性組成物を除去する際に好適に使用可能な除去液に関する。

30

【0002】

本発明は、更に詳しくは、液晶や有機EL（エレクトロルミネンス）等を利用したデバイスの製造工程で使用される基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板の周辺部、縁辺部または裏面部に残存する未硬化の顔料を含有する感光性組成物皮膜の除去、またはこのような感光性組成物皮膜を形成する工程において使用される装置、部材や器具の表面に付着した未硬化の顔料を含有する感光性組成物を除去する際に、特に好適に使用可能な除去液に関する。

【背景技術】

40

【0003】

従来より、液晶、有機EL、プラズマディスプレイ等のフラットパネルディスプレイまたは半導体を始めとする種々のデバイスの製造工程では、通常、リソグラフィー技術を用いた感光性組成物のパターン形成が行われる。

【0004】

例えば、液晶や有機ELに用いられるカラーフィルター製造におけるRGBもしくは樹脂ブラックマトリックスのパターン形成方法としては、顔料分散法、染色法、印刷法、電着法等が用いられる。これらの方法のうち、顔料分散法は、顔料を含有する感光性組成物を用いたフォトリソグラフィーにより各色のパターニングを行う方法であり、安定な着色皮膜が得られることからカラーフィルター製造には好適な方法である。この方法により基

50

板上に感光性組成物皮膜を形成する場合には、顔料を含有する感光性組成物を基板上に塗布する工程が含まれ、そのための塗布方法としては、スピンドルコート、スリットコート、ワイヤーバーコート、ロールコート、ディップコート、スプレーコート或いはこれらの組み合わせ等の方法が知られている。

【0005】

例えば、スピンドルコートを行う場合、感光性組成物コート後の基板の周辺部、縁辺部の感光性組成物膜の盛り上がり部分や裏面に付着した感光性組成物を除去するために、感光性組成物除去液によるリーン処理、いわゆるエッジリーンス、バックリーンスが通常行われる。更に、スピンドルコーティングでは、通常はウエーハ外側に配置される感光性組成物回収用のカップに飛散した感光性組成物を除去する工程、いわゆるカップリーンスにおいても、感光性組成物除去液による感光性組成物除去処理が行われる。10

【0006】

また、カラーフィルター製造における感光性組成物塗布工程としては、前述のスピンドルコート以外にもスリットコート法による感光性組成物塗布やワイヤーバーを用いた塗布、ロールコーティングによる塗布が行われるが、これらの方法においても感光性組成物塗布後に、それぞれスリットノズルやワイヤーバー等、塗布装置の一部または全部に付着した不要な感光性組成物の除去が実施される。

【0007】

更に、その他にも感光性組成物を移送するための装置配管等、塗布装置の部材に付着した感光性組成物の除去が実施される場合がある。通常、このような感光性組成物の除去には除去液を用いた洗浄処理が行われる。20

【0008】

このような基板および装置に付着した感光性組成物のいずれの除去工程においても、感光性組成物成分の残留が問題となる。特に、カラーフィルター製造に用いられる顔料を含有する感光性組成物、すなわちRGB形成に用いられるカラーレジストや、樹脂ブラックマトリックス形成に用いられるブラックレジストは、顔料成分が基板や装置表面へ残留しやすく、これらが僅かであっても異物の原因となってカラーフィルター製造の不良率増加、あるいはカラーフィルターの色純度変化やコントラスト低下をきたす可能性がある。近年のカラーディスプレイに用いられるカラーフィルターには基板の大画面化、高精細化、および低コスト化の要求が高くなっているが、このような状況にあってカラーフィルターの性能、歩留まりに影響を及ぼす感光性組成物成分残留の回避は、ますます重要となってきた。30

【0009】

従来より、感光性組成物除去剤としては、グリコールエーテルやそのエステル、あるいはその混合物が一般的に用いられることが多い（例えば、特許文献1、2参照）。しかしながら、これらを上記カラーレジストの洗浄除去に応用した場合は、レジスト除去性が充分でなく、大量の除去液の使用が必要となり、また、除去残が発生するという問題があった。

【0010】

また、顔料を含有する着色組成物の除去に、感光性組成物に使用されている溶剤成分または界面活性剤や分散剤等の感光性組成物に含有される成分を用いる方法もある（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この場合には、感光性組成物に含有される溶剤成分のみを洗浄剤として用いた場合は顔料が沈降しやすく、充分な洗浄性が得られない。他方、界面活性剤や分散剤等、感光性組成物成分に含有される成分を洗浄液組成物中に含有させた場合は、これらの新たに添加された成分が蒸発残分として基板や装置部材上に残留しやすく、更なる洗浄工程が必要となるという課題がある。更には、蒸発残分の残留を好まない基板の端面や裏面の感光性組成物除去には、これらの添加成分を含む洗浄液組成物を、実質上用いることができないという課題を指摘することができる。40

【0011】

【特許文献2】特開平7-146562号公報
【特許文献3】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】

【0012】

本発明の目的は、従来技術における上記した課題を解決可能な感光性組成物除去液を提供することにある。

【0013】

本発明の他の目的は、感光性組成物除去性能に優れた感光性組成物除去液を提供することにある。

10

【0014】

本発明の更なる目的は、液晶や有機EL製造工程における基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板の周辺部、縁辺部または裏面部に残存する顔料を含有する感光性組成物の除去に特に有効な除去液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは鋭意研究の結果、テルペン系炭化水素を含有する除去液を用いることで、充分な感光性組成物除去性能が得られることを見出した。本発明の感光性組成物除去液は、顔料含有感光性組成物の洗浄除去においても、優れた感光性組成物除去性能を発揮することが見出されている。

20

【0016】

本発明者らの知見によれば、本発明においてこのような除去性向上が得られる理由は、上記のテルペン系炭化水素が顔料含有感光性組成物の洗浄除去における顔料の分散性の低下を抑制することにより、顔料含有感光性組成物の除去性が向上するためと推定される。

【0017】

本発明は、例えば、以下の態様を含む。

【0018】

[1] 未硬化の感光性組成物の除去に用いられる除去液であって、該除去液はテルペン系炭化水素を1~80質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤を20~99質量%含有し、該テルペン系炭化水素以外の溶剤が、鎖状アミド化合物、環状アミド化合物、硫黄化合物、環状エステル等、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカルボキシレート類、カルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類、アルコキシカルボン酸エステル類および環状エーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感光性組成物除去液。

30

【0019】

[2] 前記テルペン系炭化水素が、二重結合を2個以上含むものであることを特徴とする[1]に記載の感光性組成物除去液。

【0020】

[3] 前記テルペン系炭化水素が、p-メンタジエン類であることを特徴とする[2]に記載の感光性組成物除去液。

40

【0021】

[4] テルペン系炭化水素を5~80質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤を20~95%含有することを特徴とする[1]~[3]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【0022】

[5] テルペン系炭化水素が1~40質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤が60~99質量%である組成を有し、且つ、テルペン系炭化水素以外の溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

50

テート、シクロヘキサノン、シクロペントノンおよび酢酸ブチルの少なくとも1種である組成からなる群から選ばれる組成であることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【0023】

[6] テルペン系炭化水素が5～40質量%、テルペン系炭化水素以外の溶剤が60～95質量%である組成を有し、且つ、該テルペン系炭化水素以外の溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペントノンおよび酢酸ブチルのうち少なくとも1種である組成であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。 10

【0025】

[7] 顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる[1]～[6]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【0026】

[8] 顔料を含有するアクリル系感光性組成物の除去に用いられる[1]～[6]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。

【0027】

[9] 感光前の顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる[1]～[6]のいずれかに記載の感光性組成物除去液。 20

【発明の効果】

【0032】

本発明の除去液は、液晶や有機EL製造工程における基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板周辺部、縁辺部または裏面に残存する未硬化の顔料を含有する感光性組成物皮膜の除去、または装置部材や器具の表面に付着した未硬化の顔料を含有する感光性組成物の除去に効果を発揮するので有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下に、本発明の感光性組成物除去液について説明する。 30

【0034】

(感光性組成物除去液)

本発明の感光性組成物除去液(以下「除去液」という。)は、未硬化の感光性組成物の除去に用いられるものであり、テルペン系炭化水素を少なくとも1種含有し、その含有割合は1～80質量%である。

【0035】

(テルペン系炭化水素)

本発明に用いるテルペン系炭化水素は、(C₅H₈)_nの組成を有する炭化水素およびその誘導体(-ピネン、ピナン等)をいう。テルペン系炭化水素の炭素数は、10～20が好ましく、炭素数10のものが特に好ましい。 40

【0036】

(テルペン系炭化水素の具体例)

具体的には、ミルセン、オシメン等の鎖状モノテルペン、-テルピネン、-テルピネン、-テルピネン、-フェランドレン、-フェランドレン、リモネン、テルピノーレン等の单環式6員環モノテルペンを例示することができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0037】

これらのテルペン系炭化水素は感光性組成物除去液中に単独で含有されていてもよいし、2種以上のテルペン系化合物の組み合わせとして含有されていてもよい。

【0038】

10

20

30

40

50

(好ましいテルペン系炭化水素)

これらの中でも、特に二重結合を2個以上有する炭化水素であって、且つアルキル基を有するテルペン系炭化水素（例えば、メンタジエン類）を用いることが更に望ましい。アルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、2個以上の基が連結して環状構造をなしてもよい。このようなメンタジエン類の具体的な例としては、1,3-p-メンタジエン、1,4-p-メンタジエン、1,4(8)-p-メンタジエン、1,8-p-メンタジエン等のp-メンタジエン類が、感光性組成物の除去性能、特に、顔料を含有する感光性組成物の除去性能が高く、更に、感光性組成物除去に適した乾燥性を有する点から好ましい。

【0039】

10

(調製法)

本発明の除去液を実際に使用するにあたっては、上記したテルペン系炭化水素類の調製法は特に制限されない。入手の容易性の点からは、例えば、商品名ジペンテンT（日本テルペン化学社製）、ターピノーレン（日本テルペン化学社）、D-リモネン（日本テルペン化学社製）、ジペンテンZ1（ヤスハラケミカル社製）等のテルペン系炭化水素の混合物が、本発明の除去液に好適に使用できる。

【0040】

(テルペン系炭化水素の含有量)

本発明の除去液には、上記テルペン系炭化水素が（「テルペン系炭化水素」+「テルペン系炭化水素以外の溶剤」の合計質量を基準として）1質量%～80質量%含有される。該テルペン系炭化水素の含有量は、5質量%～80質量%であることが好ましく、5質量%～40質量%であることが更に好ましい。テルペン系炭化水素の含有量が1質量%以上であれば、感光性組成物除去性能、特に、顔料を含む感光性組成物における顔料の分散除去性能が発揮される。一方、該含有量が80質量%以下であれば、感光性組成物に含まれる樹脂成分の溶解性能が低下することなく、結果として感光性組成物の除去性能低下を招くことがないため好ましい。

20

【0041】

(テルペン系炭化水素以外の溶剤)

本発明の除去液には、テルペン系炭化水素以外の溶剤を20～99質量%含有することで、感光性組成物の溶解除去性を高めることができる。このテルペン系炭化水素以外の溶剤の含有量は、20～95質量%であることが好ましく、60～95質量%であることが更に好ましい。テルペン系炭化水素以外の溶剤の具体的な種類の例としては、例えば、鎖状アミド化合物、環状アミド化合物、硫黄化合物、環状エステル等、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカルボキシレート類、カルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類、アルコキシカルボン酸エステル類および環状エーテル類が挙げられる。

30

【0042】

(テルペン系炭化水素以外の溶剤の具体例)

テルペン系炭化水素以外の溶剤（以下「その他の溶剤」という）の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

40

【0043】

(1) ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルイミダゾリジノン等の環状アミド化合物；

【0044】

(2) ジメチルスルホキシド、スルホラン、-ブチロラクトン、等のスルホキシド類、ラクトン類；

【0045】

(3) 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n-プロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエー

50

テル、エチレングリコールモノノ - プチルエーテル、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プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノノ - プチルエーテル、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、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エチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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 - n - プチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；

10

【0046】

(4) 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ブチ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ブチ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、等のグリコールエーテルカルボキシレート類；

【0047】

(5) 酢酸エチル、酢酸n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n - プチル、酢酸sec - プチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、プロピオニ酸ブチル、プロピオニ酸アミル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、蔥酸ジメチル、蔥酸ジエチル、コハク酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のカルボン酸エステル類；炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の炭酸エステル類；

20

【0048】

(6) アセトン、メチルエチルケトン、ジ - isoo - ブチルケトン、メチル - isoo - ブチルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジ - isoo - プロピルケトン、メチル - n - アミルケトン、メチル - isoo - アミルケトン、3 - メチル - 2 - ヘキサノン、4 - メチル - 2 - ヘキサノン、メチル - n - ヘキシルケトン、メチル - isoo - ヘキシルケトン、4 - メチル - 2 - ヘプタノン、5 - メチル - 2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

30

【0049】

(7) ブチルアルコール、n - アミルアルコール、isoo - アミルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール等のアルコール類；

【0050】

(8) 2 - メトキシ酢酸メチル、2 - エトキシ酢酸エチル、3 - エトキシプロピオニ酸エチル、3 - メトキシプロピオニ酸メチル、3 - メトキシプロピオニ酸エチル、3 - エトキシプロピオニ酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオニ酸プロピル、2 - メトキシプロピオニ酸エチル、2 - エトキシプロピオニ酸プロピル、2 - エトキシプロピオニ酸メチル、2 - エトキシプロピオニ酸エチル、 - メトキシイソ酪酸メチル等のアルコキシカルボン酸エステル類；

40

【0051】

(9) テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、1, 4 - ジオキサン等の環状エーテル類。

【0052】

(好ましい溶剤)

これらの中でも、「その他の溶剤」としては、本発明の除去対象物である感光性組成物の溶解性を有し、テルペン系炭化水素との相溶性がある溶剤であれば、どのようなものでも使用することが可能である。例えば、鎖状アミド化合物、環状アミド化合物、スルホキシド類、ラクトン類、環状エステル等、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカル

50

ボキシレート類、カルボン酸エステル類、アルコキシカルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類は、感光性組成物の洗浄性を高め、除去液に洗浄除去に適した乾燥性を付与させるので好ましい。

【0053】

より具体的な例としては、例えば、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドおよび-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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メチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサン、n-ブチルアルコール等が挙げられる。 10

【0054】

より好ましくは、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メチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサンが挙げられる。このようなテルペン系以外の溶剤成分は、単独であっても、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

(洗浄液の組成)

本発明の洗浄液は、テルペン系炭化水素が1~80質量%、その他の溶剤が20~99質量%の組成を有する。本発明の洗浄液は、テルペン系炭化水素が5~80質量%、その他の溶剤が20~95質量%であることがより好ましく、テルペン系炭化水素が5~40質量%、その他の溶剤が60~95質量%であることが更に好ましい。テルペン系炭化水素は二重結合を2個以上含むものが好ましく、より好ましくは、1,3-p-メンタジエン、1,4-p-メンタジエン、1,4(8)-p-メンタジエン、1,8-p-メンタジエン等のp-メンタジエン類のうち少なくとも1種から選ぶことが好ましい。他方、「その他の溶剤」は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、シクロペンタノン、酢酸ブチルのうち少なくとも1種から選ぶことが好ましい。 20 30

【0056】

(感光性樹脂組成物)

次に、本発明の除去液が適用される感光性樹脂組成物について説明する。

【0057】

本発明の除去液が好適に使用可能な感光性組成物は、通常は、液晶、有機EL、半導体等の、各種電子部品の製造に使用されている感光性組成物である。特に、本発明の除去液は液晶、有機EL等に用いられる顔料を含有する感光性組成物の洗浄除去に好適に用いられる。これら感光性組成物は、一般的にアルカリで現像可能な皮膜形成物質と感光性物質からなるものである。更に顔料を含有する感光性組成物は、これに顔料や分散剤が更に添加されるものである。感光性組成物に含まれる皮膜形成物質としては、アクリル系樹脂、ノボラック系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂等を挙げることができるが、本発明は特にアクリル系樹脂を皮膜形成物質として含有する感光性組成物の除去に好適に用いることができる。 40

【0058】

本発明の除去液は、被洗浄物に塗布あるいは付着された状態の感光性組成物の除去に適応することができ、特に、感光前の感光性組成物の除去に好適に用いることができる。感光性組成物は溶剤が含有されている状態であってもよいし、溶剤が揮発した後の状態であってもよい。

【0059】

10

20

30

40

50

(感光性組成物を除去する方法)

本発明の除去液を用いて、感光性組成物を除去する方法は特に制限されない。この感光性組成物を除去する方法としては、例えば、感光性組成物が塗布または付着した被洗浄物に本除去液をノズル等から棒状、液滴状あるいはミスト状に吹きかけて除去する方法、本発明の除去液に被洗浄物を浸漬する方法等が挙げられる。除去を効率的に行うために、超音波照射や、ブラシ等による物理的洗浄を併用することも可能である。

【0060】

特に液晶、半導体、有機EL製造の感光性組成物塗布工程において、基板の周辺部、縁辺部、または裏面に付着した不要の未硬化の感光性組成物の除去、または塗布装置の一部または全部に付着した不要の未硬化の感光性組成物の除去に用いることができる。

10

【0061】

本発明の除去液は、液晶や有機ELに用いられるカラーフィルター製造工程の顔料を含有する感光性組成物の塗布工程において、特に好適に使用することができる。

【0062】

本発明の除去液は、基板上にスピンドルコート法で感光性組成物を塗布する際の、基板周辺部、縁辺部、あるいは裏面に付着した未硬化の感光性組成物の除去、いわゆるエッジリンス、バックリンスのリンス剤として、またスピンドルコート時にカップに飛散した感光性組成物を洗浄除去する、いわゆる、カップリンスにも好適に使用可能である。

【0063】

スピンドルコート法以外に基板上に感光性組成物を塗布する方法として、スリットコート法やワイヤーバーコート法、あるいはロールコート法等が知られているが、スリットノズルやワイヤーバー、印刷版等、塗布装置の部材や器具の表面に付着した未硬化の感光性組成物を除去する際にも、本発明の除去液は好適に使用することができる。

20

【0064】

(他の態様)

また、本発明の別の態様は、上記除去液を用いて上記方法により未硬化の感光性組成物が除去された液晶用、半導体用または有機EL用の基板である。

【実施例】

【0065】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、もちろん本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

30

【0066】

(洗浄性の評価)

なお、洗浄性は洗浄液に3分間浸漬後、感光性着色組成物の溶解状況を目視観察により次の3段階で評価した。

【0067】

- A ... 完全に除去されている
- B ... 部分的に溶解している
- C ... ほとんど溶解していない

【0068】

40

<調製例1>アクリル系共重合体の調製

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を付した4つ口フラスコにメタクリル酸(MA)12.0質量部、メタクリル酸メチル(MMA)14.0質量部、メタクリル酸n-ブチル(BMA)43.0質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)6.0質量部、エチルセロソルブアセテート(EGA)225.0質量部を仕込み、1時間4つ口フラスコ内を窒素置換した。更にオイルバスで90まで加温した後、MA12.0質量部、MMA14.0質量部、BMA43.0質量部、HMA6.0質量部、EGA225.0質量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)3.2質量部の混合液を1時間かけて滴下した。

【0069】

50

温度 90 度で 3 時間重合を行った後、A I B N 1 . 0 質量部と E G A 1 5 . 0 質量部の混合液を加え更に 100 に昇温して 1 . 5 時間重合を行った後放冷した。このようにして得たアクリル系共重合体の固体分濃度は 22 . 1 質量%、酸価 (J I S K 5 6 0 1 により測定した酸価) は 92 mg K O H / g、G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定したポリスチレン換算の質量平均分子量は 22,000 であった。

【 0 0 7 0 】

< 調製例 2 > 感光性着色組成物 A : 黒色感光性着色組成物の調製

調製例 1 で得られたアクリル系共重合体 30 . 0 質量部、E G A 5 . 0 質量部、フローレン D O P A - 3 3 (共栄社化学株式会社製 分散剤 固体分濃度 30 質量%) 3 . 3 質量部、Special Black 4 (デグサ社 カーボンブラック) 6 . 6 質量部を混合後 1 晚放置した。更に 1 時間攪拌した後、3 本ロールミル (株式会社 小平製作所製 型式 R I I I - 1 R M - 2) に 4 回通した。得られた黒色インキに E G A を加えて濃度調整することにより、固体分濃度 18 . 0 質量% の黒色着色組成物を得た。

【 0 0 7 1 】

このようにして得られた黒色着色組成物 100 質量部に更にジペンタエルスリートールヘキサアクリレート 4 . 4 質量部、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 . 2 質量部および E G A 2 5 質量部を添加し、充分攪拌して感光性着色組成物 A を得た。

【 0 0 7 2 】

< 調製例 3 > 感光性着色組成物 B : 緑色感光性着色組成物の調製

調製例 1 で得られたアクリル系共重合体 30 . 0 質量部 (固体分 6 . 6 質量部)、E G A 5 . 0 質量部、フローレン D O P A - 3 3 (商標: 共栄社化学株式会社製 分散剤 固体分濃度 30 質量%) 3 . 3 質量部、Pigment Green 36 6 . 6 質量部を混合後 1 晚放置した。更に 1 時間攪拌した後、3 本ロールミル (株式会社 小平製作所製 型式 R I I I - 1 R M - 2) に 4 回通した。得られた緑色インキに E G A を加えて濃度調整することにより、固体分濃度 18 . 0 質量% の緑色着色組成物を得た。

【 0 0 7 3 】

このようにして得られた緑色着色組成物 100 質量部に更にジペンタエルスリートールヘキサアクリレート 4 . 4 質量部、4 , 4 ' - ビス (N , N - ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 0 . 7 質量部、2 , 2 ' - ビス (o - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール 2 . 3 質量部、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート 3 . 8 重量部および E G A 4 2 質量部を加えて充分攪拌し、感光性着色組成物 B を得た。

【 0 0 7 4 】

< 調製例 4 > 感光性組成物 C : 赤色感光性着色組成物の調製

調製例 1 で得られたアクリル系共重合体 30 . 0 質量部 (固体分 6 . 6 質量部)、E G A 5 . 0 質量部、フローレン D O P A - 3 3 (商標: 共栄社化学株式会社製 分散剤 固体分濃度 30 質量%) 3 . 3 重量部、Pigment Red 177 6 . 6 質量部を混合後 1 晚放置した。更に 1 時間攪拌した後、3 本ロールミル (株式会社 小平製作所製 型式 R I I I - 1 R M - 2) に 4 回通した。得られた赤色インキに E G A を加えて濃度調整することにより、固体分濃度 18 . 0 質量% の赤色着色組成物を得た。

【 0 0 7 5 】

該色組成物 100 質量部に、更に、ジペンタエルスリートールヘキサアクリレート 4 . 4 質量部、イルガキュア 369 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 3 . 0 質量部、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート 3 . 8 質量部、および E G A 4 2 質量部を加えて充分攪拌し、感光性着色組成物 C を得た。

【 0 0 7 6 】

< 調製例 5 > 感光性組成物 D : 青色感光性着色組成物の調製

調製例 1 で得られたアクリル系共重合体 30 . 0 質量部 (固体分 6 . 6 質量部)、E G A 5 . 0 質量部、フローレン D O P A - 3 3 (商標: 共栄社化学株式会社製 分散剤

10

20

30

40

50

固体分濃度 30 質量 %) 3 . 3 重量部、Pigment Blue 15 : 6 6 . 6 質量部、Pigment Violet 23 0 . 6 部を混合後 1 晩放置した。更に 1 時間攪拌した後、3 本ロールミル (株式会社 小平製作所製 型式 R III - 1 RM - 2) に 4 回通した。得られた青色インキに EGA を加えて濃度調整することにより、固体分濃度 18 . 0 質量 % の青色着色組成物を得た。

【 0077 】

このようにして得られた青色着色組成物 100 質量部に、更に、ジペンタエルスリトルヘキサアクリレート 4 . 4 質量部、2 - (4 - アミノフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン 3 . 0 質量部、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート 3 . 8 質量部、および EGA 4 2 質量部を加えて充分攪拌し、感光性着色組成物 D を得た。 10

【 0078 】

実施例 1

調製例 2 ~ 調製例 5 で作成した感光性着色組成物 A ~ 感光性組成物 D をガラス板上 (28 mm × 76 mm) に 1 滴滴下し、室温にて 24 時間乾燥させた。

【 0079 】

これを D - リモネン 80 g 、N - メチル - 2 - ピロリドン 20 g を混合した除去液中に 3 分間浸漬、静置し、表面に塗布された感光性着色組成物の洗浄除去を行った。その結果を表 1 に示す。 20

【 0080 】

実施例 2 ~ 16 、比較例 1 ~ 6

表 1 に示す組成の除去液を用いて、実施例 1 と同様に感光性着色組成物の除去を実施した。その結果を表 1 に示す。

【 0081 】

【表1】

	洗浄液組成(質量%)								その他溶剤						洗浄性			
	Pin	テルペニ系炭化水素	Myr	Dlim	DP-T	TEL	DMAC	NMP	PMA	PM	CYA	BA	EEP	A(黒色)	B(緑色)	C(赤色)	D(青色)	
実施例	1		80		20									B	A	B	A	
	2		80		15									A	A	A	A	
	3		60		30									B	B	B	A	
	4		20		50									B	A	A	A	
	5		20		50									A	A	A	A	
	6		20		50									A	A	A	A	
	7	20												C	C	B	B	
	8	20												B	B	A	A	
	9	20												A	A	A	A	
	10	20												32	32	32	32	
比較例	11		20											48	48	48	48	
	12		20											32	32	32	32	
	13		20											32	32	32	32	
	14		20											48	48	48	48	
	15		20											32	32	32	32	
	16		20											32	32	32	32	
	17		20											20	20	20	20	
	18		40		60									20	20	20	20	
	1		100											A	A	A	A	
	2													C	C	C	C	
	3													B	B	B	B	
	4													C	C	C	C	
	5													C	C	C	C	
	6													C	C	C	C	
														C	C	C	C	

略号の説明

Pin α -ピネン
 Myr ミルセン
 Dlim D-リモネン
 DP-T ジベンテンT (日本テルペン化学会社製)
 TEL ターピノーレン (日本テルペン化学会社製)
 NMP N-メチル-2-ピロリドン

DMAc N, N-ジメチルアセトアミド
 PMA プロピレングリコールモノメチルエーテル
 PM プロピレングリコールモノメチルエーテル
 CYA シクロヘキサン
 BA 酢酸ブチル
 EEP 3-エトキシプロピオニ酸エチル

フロントページの続き

(72)発明者 金田 昌人
山口県周南市開成町4980 昭和電工株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平11-189794 (JP, A)
国際公開第91/013697 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 03 F 7 / 42