

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162729 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4218/82

(51) Int.Cl.5 G 03 F 7/42

(22) Indleveringsdag: 22 sep 1982

(41) Alm. tilgængelig: 24 mar 1983

(44) Fremlagt: 02 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 sep 1981 US 304787 17 aug 1982 US 408051

(71) Ansøger: \*J.T. Baker Chemical Company; 222 Red School Lane; Phillipsburg; New Jersey 08865, US

(72) Opfinder: Irl Eugene \*Ward, Jr.; US Lisa Gail \*Hallquist; US Thomas Joseph \*Hurley; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

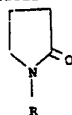
(54) Fjernelsesmiddel til lysfølsomme materialer

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

4218-82

Lysfølsomt overtræksmateriale fjernes let og effektivt fra et underlag ved hjælp af et middel indeholdende en kombination af en 2-pyrrolidinonforbindelse med formlen



hvor R er valgt blandt hydrogen, C<sub>1-3</sub>-alkyl og hydroxyalkyl med 1-3 carbonatomer, og en tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelse med formlen



hvor R<sup>1</sup> er valgt blandt hydrogen, methyl eller ethyl, samt eventuelt 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol og polyethylenglycol.

DK 162729 B

Den foreliggende opfindelse angår et hidtil ukendt fjernelsesmiddel til lysfølsomme materialer, især et sådant middel, der indeholder en blanding af en 2-pyrrolidinonforbindelse og en tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelse, der også kan omfatte polyethylenglycol og/eller en diethylenglycol-monoalkylether, jfr. det følgende.

I moderne teknologi benyttes lysfølsomme materialer af positiv-typen til litografisk optegning af mønstre på et underlag, så at mønstrene senere kan ætzes eller på anden måde afgrænses i underlagsmaterialet. Det lysfølsomme materiale afsættes som en hinde, og det ønskede mønster aftegnes ved at udsætte den lysfølsomme hinde for aktiv bestråling. Derefter udsættes de eksponerede områder for en opløsning med en passende fremkaldervæske. Efter at mønsteret således er aftegnet i underlaget, skal det lysfølsomme materiale fjernes fuldstændigt fra underlaget for at undgå, at de efterfølgende operationer eller oparbejdningstrin påvirkes skadeligt eller forhindres.

Det er ved en sådan fotolitografisk proces nødvendigt, at det lysfølsomme materiale efter mønsteraftegningen fjernes jævnt og fuldstændigt fra alle ueksponerede områder, for at muliggøre yderligere litografiske operationer.

Selv delvise rester af et lysfølsomt materiale på et område, der yderligere skal forsynes med mønster, er uønskede. Ligeledes kan uønskede rester af lysfølsomt materiale mellem mønsterlinierne have skadelig virkning på de følgende operationer, såsom metallisering, eller fremkalde uønskede overfladetilstande eller opfyldninger.

Hidtil er de lysfølsomme materialer blevet fjernet ved hjælp af midler, der indeholder én eller flere af følgende forbindelser: halogenerede carbonhydrider, f.eks. methylenchlorid eller tetrachlorethylen; aminer og disses derivater såsom dimethylformamid, N-methyl-2-pyrrolidon, diethanolamin og triethanolamin; glycolethere såsom ethylenglycol-monoethylether, 2-butoxyethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-ethanol og disses acetater; ketoner såsom methylethylketon,

acetone, methylisobutylketon og cyclohexanon, samt sådanne materialer som dioxan, natriumphenolat, isopropylalkohol, svovlsyre/salpetersyre-blandinger, persvovlsyreblandinger såsom Caro's syre og svovlsyre ammoniumpersulfat, og blandinger af kaustiske og phenolderivater samt flere andre materialer.

Der er imidlertid talrige og mange forskellige gener og ulemper forbundet med anvendelsen af disse forskellige materialer. Blandt flere uheldige virkninger, der opstår ved anvendelse af hvert af disse fjernelsesmidler, kan nævnes følgende: uønsket brændbarhed, flygtighed, lugt og toksicitet; ufuldstændig fjernelse af hele den lysfølsomme hinde; de er kun effektive på visse lysfølsomme hinder; andre bestanddele end det lysfølsomme materiale, såsom metalunderlagene, angribes af fjernelsesmidlet; sikkerhedsproblemer under håndtering og bortskaffelse af midlet, og nødvendigheden af at anvende nærmere angivne, uønskede forhøjede temperaturer, når de særlige lysfølsomme materialer skal fjernes. Endvidere er fjernelsesmidlernes begrænsede kapacitet en meget udtalt ulempe. Desuden er mange af disse fjernelsesmidler ikke tilstrækkeligt effektive over for lysfølsomme materialer, der udsættes for alvorlig efterbagning, hvorved deres nyttevirkning begrænses. I nogle af fjernelsesmidlerne er tilstedeværelsen af vand yderst skadelig. Når det drejer sig om sådanne anvendelsesområder, hvor det kræves, at midlet er inaktivt over for metalunderlag, er endvidere toksicitet under håndtering og vanskelig bortskaffelse væsentlige ulemper.

Det har nu vist sig, at der kan tilvejebringes et egnet fjernelsesmiddel til lysfølsomt materiale, med hvilket de ovenfor omtalte gener og ulemper elimineres eller væsentligt begrænses, og ved hvilket det område, inden for hvilket fjernelsesmidlet kan anvendes, er blevet stærkt udvidet, således som det er forklaret i den følgende beskrivelse. Det hidtil ukendte fjernelsesmiddel ifølge opfindelsen udviser også en synergistisk forøget fjernelsesvirkning og

har en kapacitet med hensyn til fjernelse af lysfølsomt materiale, der ikke var mulig ved anvendelse af de enkelte bestanddele alene som fjernelsesmidler for lysfølsomme materialer. Det nye fjernelsesmiddel ifølge den foreliggende opfindelse omfatter, jfr. nedenfor, en blanding af fra ca. 5 30 til ca. 90 vægtprocent af en 2-pyrolidinonforbindelse og fra ca. 10 til ca. 70 vægtprocent af en tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelse.

Der fås endnu mere effektive fjernelsesmidler, hvis 10 der til grundblandingen sættes ét af eller begge de følgende materialer: fra ca. 3 til ca. 20 vægtprocent polyethylenglycol og/eller fra ca. 10 til ca. 30 vægtprocent af en diethylenglycolmonoalkylether. Tilstedeværelse af vand i fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen er ikke skadelig, og vand kan 15 foreligge i en mængde på fra ca. 0 til ca. 10 vægtprocent, uden at der forekommer særligt negative virkninger.

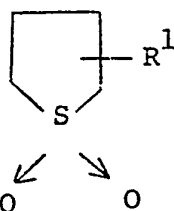
Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen er i overensstemmelse med det ovenfor anførte ejendommelige ved, at det indeholder fra ca. 30 til ca. 90 vægtprocent, fortrinsvis 20 fra ca. 45 til ca. 90 vægtprocent, især fra ca. 60 til ca. 70 vægtprocent, og navnlig ca. 70 vægtprocent, at en 2-pyrolidinonforbindelse med den almene formel



hvor R er valgt blandt hydrogen, C<sub>1-3</sub>-alkyl og hydroxyalkyl 30 med 1-3 carbonatomer, og fra ca. 10 til ca. 70 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 10 til ca. 55 vægtprocent, især fra ca. 30 til ca. 40 vægtprocent, og navnlig ca. 30 vægtprocent, af en tetrahydrothiophen-1,1-dioxid-forbindelse med den almene formel

35

4



5

hvor  $R^1$  er valgt blandt hydrogen, methyl og ethyl.

Som eksempler på 2-pyrrolidinonforbindelser med den ovenfor anførte formel, der er egnet til anvendelse i midlet ifølge opfindelsen, kan nævnes f.eks. 2-pyrrolidinon, 1-methyl-2-pyrrolidinon, 1-ethyl-2-pyrrolidinon, 1-propyl-2-pyrrolidinon, 1-hydroxyethyl-2-pyrrolidinon og 1-hydroxypropyl-2-pyrrolidinon.

Som eksempler på tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelser med den ovenfor anførte formel, der er egnet til anvendelse i midlet ifølge opfindelsen, kan f.eks. nævnes tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, methyl-tetrahydrothiophen-1,1-dioxid og ethyl-tetrahydrothiophen-1,1-dioxid. Særlig foretrukket er tetrahydrothiophen-1,1-dioxid.

Der fås et endnu mere effektivt og eftertragtet fjernelsesmiddel, når der til ovennævnte fjernelsesmiddelblanding sættes fra ca. 3 til ca. 20 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 5 til ca. 15 vægtprocent og især ca. 6 vægtprocent polyethylenglycol. Der fås et andet effektivt og eftertragtet fjernelsesmiddel, når der til blandingen af en 2-pyrrolidinonforbindelse og en tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelse sættes fra ca. 15 til ca. 30 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 15 til ca. 20 vægtprocent og især ca. 17 vægtprocent af en diethylenglycol-monoalkylether, fortrinsvis 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol. De diethylenglycol-monoalkylethere, der kan anvendes i midlet ifølge opfindelsen, er sådanne med formlen  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-R}^2$ , hvor  $R^2$  er  $\text{C}_{1-4}$ -alkyl. Eksempler på sådanne forbindelser, der kan anvendes i midlet ifølge opfindelsen, f.eks. monomethyl-, monoethyl- og monobutyletherne af diethylenglycol. Særlig foretrukket er 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol.

Et yderligere foretrukket fjernelsesmiddel ifølge opfindelsen er et fjernelsesmiddel, hvori alle de 4 ovennævnte materialer forekommer i midlet i de tidligere anførte procentdele.

5 Et særlig foretrukket fjernelsesmiddel ifølge opfindelsen indeholder en blanding af ca. 51% 1-methyl-2-pyrrolidinon, ca. 26% tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, ca. 17% 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og ca. 6% polyethylenglycol.

10 Selv om midlet ifølge opfindelsen kan være vandfrit, er dette ikke væsentligt, og vand kan forekomme i en mængde på op til ca. 10 vægtprocent.

Som eksempler på fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen kan nævnes nedenstående sammensætninger i tabel I.

15

Tabel I

Komponent	<u>Middel</u>									
	<u>Vægt%</u>									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
20 1-Methyl-2-pyrrolidinon	51	50	55	55	62	70	60	-	-	
Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid	26	25	15	15	32	30	25	-	30	
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	17	13	20	10	-	-	15	-	-	
25 Polyethylenglycol	6	12	10	20	6	-	-	-	-	
3-Methyltetrahydrothiophen-1,1-dioxid	-	-	-	-	-	-	-	30	-	
2-Pyrrolidinon	-	-	-	-	-	-	-	70	-	
1-Ethyl-2-pyrrolidinon	-	-	-	-	-	-	-	-	70	
30	<hr/>									

I midlet ifølge den foreliggende opfindelse kan der anvendes en hvilken som helst egnet polyethylenglycol, selv om polyethylenglycol med en molekylvægt på ca. 200 foretræk-

35 kes.

Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen er effektivt til fjernelse af en lang og forskelligartet række positive lysfølsomme materialer. De fleste positive lysfølsomme materia-

ler består af en ortho-naphthoquinon-diazid-sulfonsyreester eller -amidsensibilisator eller -fotoaktiv komponent med bindemidler eller harpikser af "Novolak"-, "Resole"-, polyacrylamid- eller acrylsyre-copolymertypen. Sådanne positive lysfølsomme materialer er velkendte på området. Sådanne lysfølsomme materialer og sensibilisatorer er f.eks. beskrevet i US patentskrifterne nr. 3.046.118, 3.046.121, 3.106.465, 3.201.239, 3.538.137, 3.666.473, 3.934.057, 3.984.582 og 4.007.047. Som eksempler på sådanne positive lysfølsomme midler, hvortil fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen kan anvendes, kan nævnes Eastman Kodak Company, lysfølsomt materiale Kodak 809; J.T. Baker Chemical Company, lysfølsomt materiale PR-20, Philip A. Hunt Chemical Corp., Waycoat HPR 104, HPR 106, HPR 204 og HPR 206; Shipley Company Inc., fotofølsomme materialer AZ-1350, AZ-1350B, AZ-1350H, AZ-1350J, AZ-1370, AZ-1450B, AZ-1450J, AZ-1470, AZ-2400 og AZ-111; Polychrome Corporation, lysfølsomme materialer PC-129, PC-129SF og PC-138, Fuji Chemicals Industrial Co., lysfølsomt materiale FFPR-200, og Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., lysfølsomt materiale OFPR-800.

Fjernelsesmidlet ifølge den foreliggende opfindelse er effektivt til at fjerne lysfølsomme materialer fra underlag, selv når disse har været udsat for en efterbagningsbehandling ved ca. 150°C i et tidsrum på ca. 1 time.

Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen er særlig fordelagtigt af talrige grunde, blandt hvilke følgende skal nævnes. Fjernelsesmidlet fjerner positive lysfølsomme materialer fra metal og andre underlag uden at angribe underlaget. Midlet er hovedsageligt ikke-toksisk og blandbart med vand. Tilstedeværelse af vand under fjernelsesoperationen er ikke skadelig for fjernelsesmidlets virkning. I modsætning til fjernelsesmidler på phenolbasis kræver midlet ifølge opfindelsen ingen særlige håndteringsregler og kan let bortskaffes i normale spildevandsbehandlingsanlæg. Desuden er midlets badlevetid og fjernelseseffektivitet for størstedelen uafhængig af temperaturen. Anvendelse af fjernelsesmidlet

ifølge opfindelsen kræver kun en efterfølgende skylning med deioniseret vand, hvorimod mange tidligere midler kræver anvendelse af yderligere organiske opløsningsmidler. Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen fjerner fuldstændigt positive lysfølsomme materialer, der er vanskelige at fjerne, ved ca. 75°C eller mindre, hvorimod nogle af de kendte midler kræver badtemperaturer på ca. 95-100°C. Ligeledes fjernes de fleste positive lysfølsomme materialer fuldstændigt i løbet af ca. 1 minut eller mindre, medens tilsvarende tider på 5-10 minutter anbefales til mange af de for tiden i handelen værende fjernelsesmidler.

Endvidere er 1-methyl-2-pyrrolidinon selv, skønt denne forbindelse har været foreslået som fjernelsesmiddel for visse positive lysfølsomme materialer, ikke et effektivt fjernelsesmiddel, når det drejer sig om flere positive lysfølsomme materialer. Det har uventet vist sig, at fjernelsesmidlet ifølge den foreliggende opfindelse effektivt og fuldstændigt fra underlag fjerner positivt lysfølsomt materiale, der ikke kan fjernes effektivt og fuldstændigt ved hjælp af de enkelte forbindelser, der indgår i midlet ifølge opfindelsen. Den overraskende effektive virkning af fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen belyses af de data, der er anført i den følgende tabel II.

Papirtynde underlag overtrækkes med positive lysfølsomme materialer ved inden for området anerkendte metoder og efterbages ved ca. 150°C i et tidsrum på ca. 45 minutter til 1 time. Fjernelsesbade holdes ved konstant temperatur ved hjælp af vandbad, og de efterbagte overtrukne papirtynde lag neddyppes i 600 ml bægre, der indeholder fjernelsesmidlet ved konstant temperatur, med intermitterende omrøring på bestemte tidspunkter, hvorefter det papirtynde lag fjernes, skylles i rindende deioniseret vand og hvirveltørres ved 3000 omdr./min. Fjernelsesevnen bedømmes ved inspektion af de papirtynde lag til konstatering af, om der forekommer eventuelle rester.

Midlet ifølge opfindelsen, jfr. midlerne A-G, som



med hensyn til sammensætning svarer til midlerne med samme betegnelse i tabel I, sammenlignes med resultater, der er opnået for de enkelte komponenter hver for sig, med tre lysfølsomme materialer, der i reglen er vanskelige at fjerne, 5 nemlig Shipley's AZ-1350J, Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.'s OFPR-800 og Fuji's FPPR 200.

10

15

20

25

30

Tabel II

Fjernelsemiddel	Temperatur °C, tid og % fjernelse		
	AZ-1350J	OFPR-800	FPPR-200
5 1-Methyl-2-pyrrolidinon	75°, 10 min. < 60%	75°, ~4,5 min., <75%	25°, ~2 min., <75%
Polyethylenglycol 200	75°, 6,5 min., ~60%	75°, 5 min. < 50%	
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	75°, 6 min., ~60%	75°, >5 min., ~20%	
10 Tetrahydrothiophen-1,1- -dioxid	75°, 8 min., < 50%	75°, 6 min., < 20%	25°, 5 min., < 50%
1-Ethyl-2-pyrrolidinon	75°, 2-3 min., 100%		
15 3-Methyltetrahydrothio- phen-1,1-dioxid	75°, 10 min., ~90%		
2-Pyrrolidinon	75°, 90 sek., 100%		
A	75°, <3,5 min., 100%	75°, <4 min., 100%	25°, <45 sek., 100%
20 B	75°, 5 min., 100%		
C	75°, <3 min., 99%	75°, 9,5 min., 98%	
25 D	75°, 5 min., 100%		
E	70°, 10 min., 100%	70°, 5 min., 100%	
F	70°, 7-10 min., 100%		
30 G	75°, 4 min., 100%	75°, 4 min., 100%	
H	75°, 45 sek. 100%		
35 I	75°, 45 sek. 100%		

Fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen kan anvendes som fjernelsesmiddel til positive lysfølsomme materialer ved at bringe det ueksponerede lysfølsomme materiale på et underlag i berøring med fjernelsesmidlet på flere forskellige måder, 5 såsom ved neddykning i et fjernelsesbad eller ved at sprøjte fjernelsesmidlet på overfladen af det ueksponerede lysfølsomme materiale.

Selv om der her kun er beskrevet anvendelse af det ovennævnte middel til fjernelse af lysfølsomme materialer 10 fra underlag, vil det umiddelbart kunne indses, at fjernelsesmidlet ifølge opfindelsen er anvendeligt til andre anvendelsesområder, som vil være indlysende for fagfolk, såsom f.eks. til fjernelse af polymerrester fra reaktions- eller hærtningsbeholdere og lignende eller til fjernelse af over- 15 træk såsom f.eks. maling og fernis og lignende fra overflader.

20

25

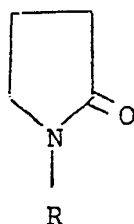
30

35

P a t e n t k r a v .

1. Fjernelsesmiddel til lysfølsomme materialer, kendetegnet ved, at det indeholder fra ca. 30  
5 til ca. 90 vægtprocent af en 2-pyrrolidinonforbindelse med formlen

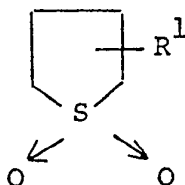
10



hvor R er valgt blandt hydrogen, C<sub>1-3</sub>-alkyl og hydroxyalkyl med 1-3 carbonatomer,

15 og fra ca. 10 til ca. 70 vægtprocent af en tetrahydrothiophen-1,1-dioxidforbindelse med formlen

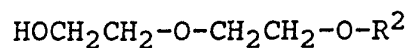
20



hvor R er valgt blandt hydrogen, methyl og ethyl.

25 2. Middel ifølge krav 1, kendetegnet ved, at det indeholder ca. 70% 1-methyl-2-pyrrolidinon og 30% tetrahydrothiophen-1,1-dioxid.

30 3. Middel ifølge krav 1, kendetegnet ved, at det indeholder fra ca. 10 til ca. 30 vægtprocent af en diethylenglycol-monoalkylether med formlen



35 hvor R<sup>2</sup> er C<sub>1-4</sub>-alkyl.

4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det tillige indeholder fra ca. 10 til ca. 30 vægtprocent 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol.

5 5. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder fra ca. 3 til ca. 20 vægtprocent polyethylenglycol.

6. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, 10 at det yderligere indeholder fra ca. 3 til ca. 20 vægtprocent polyethylenglycol.

7. Middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder ca. 51% 1-methyl-2-pyrrolidinon, ca. 26% 15 tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, ca. 17% 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol og ca. 6% polyethylenglycol.

8. Middel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at polyethylenglycolen er polyethylenglycol med en molekyl- 20 vægt på ca. 200.

25

30

35