

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 208 259
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86109050.4

(51) Int. Cl. 4: B65D 81/26

(22) Anmeldetag: 03.07.86

(30) Priorität: 12.07.85 DE 3524846

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.01.87 Patentblatt 87/03(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Wilski, Hans, Dr. Dipl.-Chem.
Händelstrasse 18
D-6232 Bad Soden(DE)
Erfinder: Schmidt, Hermann
Lohmühlweg 17
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54) Verpackung für Trockenresistmaterial.

(57) Eine Verpackung für Fotoresistmaterial, beispielsweise einen Trockenresist, besteht aus einem Folienschlauch, dessen Enden nach dem Einbringen einer Fotoresistrolle zugeschweißt oder verklebt werden. Als Material für den Folienschlauch wird ein Verbund aus einer Polyester-Folie als Trägerfolie, auf der eine Aluminiumfolie aufkaschiert oder Aluminium aufgedampft ist, und einer aufkaschierten Polyethylen-Folie verwendet. Desweiteren wird als Verpackung ein Weißblechkanister verwendet, der nach dem Einbringen des Fotoresistmaterials zugelötet wird. Bei jeder der beiden Verpackungen ist die Wasserdampfdurchlässigkeit kleiner als 0,01 g Wasserdampf pro Quadratmeter und Tag, bei einem Feuchtegefälle von 97 % und einer Umgebungstemperatur von 23 °C.

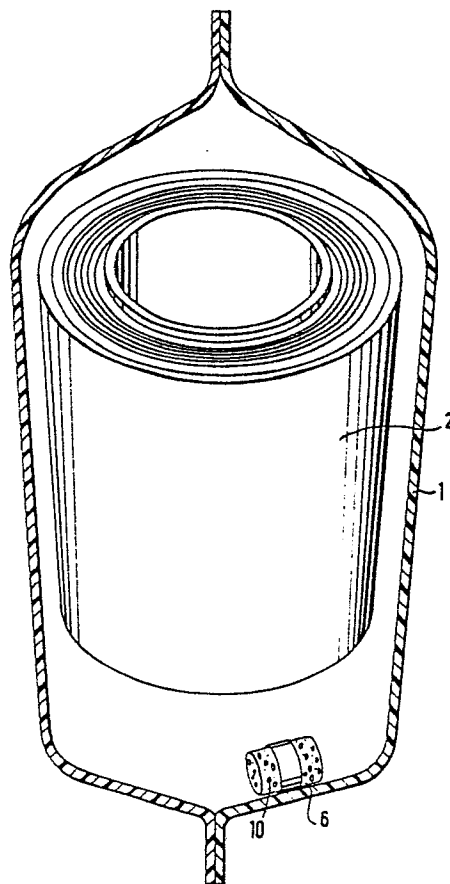


FIG. 4

EP 0 208 259 A2

Verpackung für Trockenresistmaterial

Die Erfindung betrifft eine Verpackung für Trockenresistmaterial, das auf Rollen gewickelt oder in Blattform gestapelt ist.

Sogenannte Trockenresiste sind wäßrig-alkalisch oder mit organischen Lösungsmitteln verarbeitbare Fotoresiste aus Dreilagensystemen, bei denen die Fotopolymerschicht zwischen einer Trägerfolie und einer Schutzfolie eingebettet ist. Als Trägerfolie wird häufig eine Polyesterfolie, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat, und als Schutzfolie eine Polyolefinfolie, wie z.B. Polyethylen, verwandt.

Für den Verkauf, den Versand und die Lagerung werden die Fotoresiste im allgemeinen auf Rollen gewickelt, in lichtdichte Verpackungsfolien eingehüllt und in Pappkartons untergebracht. Das Material für die Verpackungsfolien ist häufig Polyethylen, das mit Ruß eingefärbt ist. Auf die Stirnflächen der Wickelkerne der Rollen werden quadratische oder rechteckige Scheiben aufgesteckt, die die Rollen vor mechanischer Beschädigung beim Transport und bei der Handhabung schützen sollen.

Die bekannte Verpackung dient in erster Linie dazu, die Fotoresiste vor der unerwünschten Einwirkung von Licht, insbesondere von ultravioletter Strahlung, vor Witterungseinflüssen, vor mechanischer Beschädigung beim Transport und vor Verschmutzung zu schützen.

In der Praxis zeigt sich, daß derart verpackte Fotoresiste nach längeren Transportwegen und/oder längeren Lagerzeiten zu Verklebungen an den Stirnkanten, besonders ausgeprägt an den Stirnkanten nahe dem Wickelkern der Rolle, neigen. Der Fotoresist tritt in diesen Fällen in geringer Menge an den Stirnkanten der Rolle aus und verklebt die einzelnen Lagen der Wicklung miteinander. Solche Verklebungen beeinträchtigen die Weiterverarbeitung des Trockenresists empfindlich, da beim Abwickeln des Fotoresists von der Rolle kleine Resistteilchen abgerissen werden, welche die Platten, beispielsweise Druck- oder Leiterplatten, verschmutzen können, auf die der Fotoresist aufgetragen wird. Derartige Verklebungen der Stirnkanten von Fotoresistrollen treten nicht nur als Folge von langen Lagerzeiten auf, vielmehr wurde auch festgestellt, daß die Lagerbedingungen als solche gleichfalls einen erheblichen Einfluß auf die Weiterverarbeitungseigenschaften des Fotoresists haben. So kann es vorkommen, daß eine ein Jahr lang gelagerte Fotoresistrolle noch einwandfrei verarbeitet werden kann, während eine andere Fotore-

sistrolle aus der gleichen Charge, an anderer Stelle unter anderen Lagerbedingungen gelagert, bereits nach drei Monaten unbrauchbar für die Weiterverarbeitung geworden ist.

Dieses unterschiedliche Verhalten von Fotoresistmaterial, das aus der gleichen Charge stammt, zeigt deutlich auf, daß die Lagerbedingungen und die Transportweise erheblichen Einfluß auf die Weiterverarbeitbarkeit des Fotoresistmaterials haben. Die Verklebungen der Stirnkanten der Fotoresistrollen sind, wie nähere Untersuchungen zeigen, auf das Fließen der Fotopolymerschicht des Fotoresistmaterials zurückzuführen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, das Fließen von gelagertem Trockenresistmaterial, unabhängig von der Zeitspanne zwischen der Herstellung und der Verarbeitung des Trockenresistmaterials, der Dauer der Lagerung und den Lagerbedingungen, zu verhindern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Verpackung aus einem weitgehend wasserdampfdurchlässigen Material mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit kleiner als 0,01 Gramm Wasserdampf pro Quadratmeter und Tag, bei einem Feuchtegefälle von 97 % und einer Umgebungstemperatur von 23 °C, besteht.

Die weitere Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich aus den Merkmalen der Patentansprüche 2 bis 9.

Die erfindungsgemäße Verpackung kann selbstverständlich auch für Trockenresistmaterial verwendet werden, das in Blattform gestapelt ist.

Mit der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß bei dem absolut feuchtigkeitsundurchlässig verpackten Fotoresistmaterial Randaustritte praktisch nicht mehr vorkommen, und zwar auch dann nicht, wenn das Fotoresistmaterial sehr lange gelagert wird. Unter "absolut feuchtigkeitsundurchlässig" ist hierbei eine Verpackung zu verstehen, deren Durchlässigkeit für den Wasserdampf der Luft so klein ist, daß sie mit den derzeit empfindlichsten Meßgeräten nicht mehr erfaßt werden kann. Die Grenze der Erfassung liegt z.Zt. bei etwa 0,001 g/m²d. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, denn die üblicherweise zur Verpackung verwendeten Polyethylenfolien gelten allgemein als wasserdampfdurchlässig.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figuren 1 und 2 die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme eines Fotoresists,

Figur 3 die Viskosität zweier verschiedener Fotoresiste in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt,

Figur 4 schematisch in perspektivischer Schnittansicht die Stirnkanten einer Fotoresistrolle, die in einer Verpackung nach der Erfindung längere Zeit gelagert ist,

Figur 5 schematisch in perspektivischer Schnittansicht die Stirnkanten einer Fotoresistrolle, die herkömmlich verpackt gelagert ist, und

Figur 6 einen Schnitt durch ein für die Verpackung verwendetes Folienschlauchmaterial.

Anhand der Figuren 1 bis 4 werden die Ergebnisse der an Fotoresistmaterialien durchgeführten Untersuchungen beschrieben, deren Auswertung zu der Verpackung nach der Erfindung führten.

Systematische Untersuchungen der Wasseraufnahme und der Viskosität von Negativ-Fotoresisten haben ergeben, daß die Viskosität der nach der Herstellung in trockenem Zustand angelieferten Fotoresiste durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft durch Diffusion während der Lagerung sehr stark absinkt. Der durch die Verringerung der Viskosität dünnflüssig werdende Fotoresist kann dann unter dem Einfluß der Wickelspannung aus den Stirnkanten der Fotoresistrollen austreten. Zwei weitere Effekte verstärken das Austreten von Fotoresist an den Stirnkanten infolge der Feuchtigkeitsaufnahme durch den Fotoresist. Dieser quillt bei der Wasseraufnahme, und der Quelldruck preßt den dünnflüssigen Fotoresist an den Rändern der Fotopolymerschicht heraus. Falls die Wickelkerne aus wasseraufnehmenden Materialien, wie beispielsweise Pappe, bestehen, beginnen sie infolge der Luftfeuchtigkeit zu quellen, wodurch ihr Preßdruck ansteigt und die voranstehend aufgezählten Effekte unterstützt.

Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme durch einen Fotoresist aus der Luft hängt naturgemäß von äußeren Umständen ab. Figur 1 zeigt die Wasseraufnahme einer dreilagigen Fotoresistprobe, bei welcher der Fotoresist ohne Träger- und Deckfolie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde. Die Fotoresistprobe wird zunächst über Phosphorpentoxid scharf getrocknet und anschließend einer Atmosphäre mit 53 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Bei Raumtemperatur ist die Sättigung der Probe nach 1,5 Stunden erreicht.

Figur 2 zeigt die Wasseraufnahme einer beidseitig mit Folien bedeckten Fotoresistprobe, die gleichfalls wie die zuvor erwähnte Fotoresistprobe aus drei Lagen besteht. Diese Probe wurde zunächst über Phosphorpentoxid gleichfalls scharf getrocknet und dann einer Atmosphäre mit 53 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Das Gleichgewicht ist nach 20 Stunden noch nicht erreicht.

Für den Verlauf der Wasseraufnahme einer an der Luft gelagerten Fotoresistrolle ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß von den Stirnkanten her Feuchtigkeit schneller eindringen wird als durch die durch Folien geschützten Lagen des Fotoresistmaterials.

In Figur 3 sind die Viskositäten zweier unterschiedlicher Fotoresistmaterialien als Funktion des Wassergehaltes der Fotoresistmaterialien dargestellt. Dabei ist der Wassergehalt des einzelnen Fotoresists in grober Näherung der Luftfeuchtigkeit proportional. Der Verlauf der Viskositäten läßt erkennen, daß Fotoresiste, die weitgehend trocken hergestellt werden und eine hohe Anfangsviskosität besitzen, beim Lagern an der Luft, die im allgemeinen immer eine bestimmte Luftfeuchtigkeit besitzt, Wasser aufnehmen und dadurch dünnflüssig werden, d.h. mit anderen Worten, ihre Viskosität sich verringert.

Die jeweilige Umgebungstemperatur hat insofern einen Einfluß auf die Viskosität der Fotoresiste, als diese mit steigender Temperatur absinkt.

Die Wasseraufnahme bedingt eine Quellung der Fotoresiste, die zu einer Dicken- und Volumenzunahme bis zu 4,6 % bzw. 13,8 % führen kann, wenn die relative Feuchtigkeit der Luft von 0 % auf 97 % erhöht wird, bei einer Raumtemperatur von 23 °C.

Aus den voranstehenden Ausführungen ergibt sich, daß die Wasseraufnahme durch das Fotoresistmaterial, bedingt durch die relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft, den Austritt von Fotoresistmaterial an den Stirnkanten von Rollen begünstigt. Für eine ideale Verpackung folgt daraus, daß sie absolut wasserdicht sein muß, damit die bei der Herstellung von Fotoresistmaterial eingestellte niedrige Feuchte des Materials bis zum Verbrauch erhalten bleibt und auch ein Temperaturanstieg beim Lagern das Fotoresistmaterial nicht zu dünnflüssig werden läßt. Die Verpackung nach der Erfindung, die die Qualität des Fotoresistmaterials zuverlässig über lange Zeitspannen sichert, kann in verschiedenen Weisen ausgeführt werden.

Wie in Figur 4 in der schematischen und perspektivischen Schnittansicht dargestellt ist, wird eine Fotoresistrolle 2 von einer Verpackung 1 umschlossen, die aus einem Folienschlauch aus wasserdampfdurchlässigem Material besteht. Der Folienschlauch ist an den beiden Enden verschweißt oder verklebt. An den Enden ist der Wickelkern der Fotoresistrolle 2 mit Endscheiben abgeschlossen, die nicht dargestellt sind. Die oberen Stirnkanten des Rollenwickels der Fotoresistrolle 2 sind frei von Fotoresist-Materialaustritten. Bei dem Verpacken ist es unerheblich, ob die Fotoresistrolle 2 direkt in die Verpackung 1 aus dem Folienschlauch eingeschweißt wird, oder ob die Fotoresistrolle 2 zuerst auf die Endscheiben

gesteckt und dann eingepackt wird. Hierbei wird nur vorausgesetzt, daß sich innerhalb der Verpackung 1 keine wasserdampfgebenden Materialien, wie beispielsweise Wickelkerne aus Pappe, befinden, da diese natürlich die Wirkung der wasserdampfdichten Verpackung 1 einschränken würden.

Die Wirkung der dichten Verpackung kann noch dadurchverbessert werden, daß unmittelbar vor dem Verschweißen oder Verkleben der Verpackung 1 die Luft aus dem Inneren des Folienschlauchs abgesaugt oder durch trockene Luft oder ein trockenes Gas ersetzt wird.

Beim Verpacken der Fotoresistrolle 2 mit einem Folienschlauch ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Folienschlauch nicht beschädigt wird. Kleine Löcher oder Risse ermöglichen, insbesondere bei Temperaturwechselbeanspruchung, das Durchtreten von Luft, die stets eine bestimmte Luftfeuchtigkeit besitzt, durch die Verpackung 1, so daß deren Wirkung teilweise aufgehoben wird. In bestimmtem Umfang kann der durch die eintretende Luft eingebrachte Wasserdampf bei beschädigter Verpackung 1 durch einen Behälter 6, dessen Inhalt ein Trockenmittel 10 ist, beherrscht werden. Der Behälter 6 kann auf verschiedene Arten in der Verpackung 1 angeordnet sein. Entweder wird der Behälter 6 mit der Fotoresistrolle 2 mit eingepackt, in einer auf der Innenseite der Verpackung 1 vorgesehenen Schlaufe oder Tasche eingeschoben oder in das Innere des Wickelkerns der Fotoresistrolle eingebracht. Das im Behälter 6 befindliche Trockenmittel bietet nur einen Schutz bei kleinen Beschädigungen der Verpackung 1, kann aber keinesfalls die Verpackung 1 als solche ersetzen. Als Trockenmittel eignen sich zum Beispiel handelsübliche Silikagel-Sorten.

Als weitere Verpackung nach der Erfindung für eine oder mehrere Fotoresistrollen 2 ist ein Kanister aus Weißblech vorgesehen, in den die Fotoresistrollen einzeln oder zu mehreren eingelötet sind, so daß keinerlei Luftfeuchtigkeit in das Innere der Verpackung eindringen kann.

Fig. 5 zeigt schematisch in perspektivischer Schnittansicht eine Fotoresistrolle 2, die in einem schwarz gefärbten Polyethylen-Folienschlauch 11 bei 97 % relativer Luftfeuchtigkeit elf Tage gelagert wurde. Die über gesättigter Kaliumsulfatlösung zum Einhalten von 97 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerte Fotoresistrolle 2 zeigt nach dieser Lagerung die schematisch angedeuteten Fotoresist-Austritte 5 an den Stirnkanten, verursacht durch den Eintritt feuchter Luft durch den als Verpackung dienenden Polyethylen-Folienschlauch 11, dessen Wasserdampfdurchlässigkeit i.a. erheblich größer als $1 \text{ g/m}^2\text{d}$ bei 85 % relativer Feuchtedifferenz und 23°C Umgebungstemperatur ist.

In Fig. 6 ist im Schnitt ein für die Verpackung 1 verwendetes Folienmaterial gezeigt. Es handelt sich hierbei um einen Polyester-Aluminium-Verbund aus einer biaxial gestreckten Polyester-Folie 7 als Trägerfolie, wie einer Polyethylenterephthalat-Folie (HOSTAPHAN ®) der Firma Kalle Niederlassung der Hoechst AG, die mit einer Aluminiumfolie 8 kaschiert oder mit Aluminium bedampft und mit einer Polyethylen-Folie 9 kaschiert ist. Die Polyethylen-Folie 9 kann auch extrusionsbeschichtet sein. Die Polyester-Folie 7 hat eine Dicke von etwa $12 \mu\text{m}$, die Aluminiumfolie 8 von 7 bis $12 \mu\text{m}$ und die Polyethylen-Folie 9 von 70 bis $100 \mu\text{m}$. Die zuerst genannte Materialschicht, nämlich die Polyester-Folie 7 des Verbunds liegt stets auf der Außenseite der Verpackung 1; die zuletzt genannte Schicht ist dem Verpackungsgut zugekehrt. Die Siegeltemperatur für den Folienverbund liegt zwischen 130 bis 180°C . Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist kleiner als $0,001 \text{ g/m}^2\text{d}$ und bietet somit eine genügende Dichtigkeit für die Lagerung der Fotoresistrollen, auch unter sehr ungünstigen Bedingungen.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Verpackung bei der Verhinderung von Fotoresist-Austritten sind die in den folgenden Beispielen beschriebenen Vergleichsuntersuchungen ausgeführt worden.

Beispiel 1

Eine 100 m-Fotoresistrolle von 400 mm Breite des Fotoresists "Ozatec T 138 ®" der Firma Kalle Niederlassung der Hoechst AG wurde sofort nach der Herstellung in einen zylindrischen Weißblechbehälter gesteckt, dieser mit einem Deckel abgeschlossen und anschließend zugelötet. Eine zweite Fotoresistrolle aus dem gleichen Fotoresistmaterial wurde in eine schwarz eingefärbte Folie aus Polyethylen eingeschlagen. Die Enden der Folie wurden in den hohlen Wickelkern der Fotoresistrolle lose eingesteckt. Die beiden unterschiedlich verpackten Fotoresistrollen wurden in einem Kunststoff-Behälter, auf einem Gitterrost liegend, bei einer Umgebungstemperatur von 23°C vier Wochen lang aufbewahrt. Auf dem Boden des Kunststoff-Behälters stand während dieser Zeit 2 cm hoch Wasser, so daß im Inneren des Kunststoff-Behälters stets eine sehr hohe Luftfeuchtigkeit herrschte. Beide Fotoresistrollen wurden nach vier Wochen Lagerzeit entnommen, geöffnet und visuell geprüft. Die im Weißblechbehälter verpackte Fotoresistrolle zeigte nach dieser Lagerung keine Veränderung an den Stirnkanten, die völlig einwandfrei und frei von Fotoresist-Austritten waren.

Die in der Polyethylenfolie verpackte Fotoresistrolle zeigte dagegen starken Austritt von Fotoresistmaterial an den Stirnkanten und Verklebungen dieser Austritte, die erfahrungsgemäß die Verarbeitbarkeit des Fotoresistmaterials sehr stark beeinträchtigen.

Beispiel 2

Es wurde in der gleichen Weise wie nach Beispiel 1 verfahren, anstelle des Weißblechkanisters wurde ein Folienschlauch aus dem voranstehend beschriebenen Polyester-Aluminium-Verbund der Firma Kalle Niederlassung der Hoechst AG verwendet, und die freien Schlauchenden wurden unmittelbar nach dem Verpacken der Fotoresistrolle zugeschweißt. Nach vier Wochen Lagerzeit zeigte die derart verpackte Fotoresistrolle keine Veränderungen an den Stirnkanten, die völlig einwandfrei waren. Insofern ist dieses Ergebnis ohne jede Einschränkung vergleichbar mit dem Ergebnis der Verpackung der Fotoresistrolle in einem zugelöteten Weißblechkanister gemäß dem Beispiel 1.

Die in der Polyethylen-Folie lose verpackte Fotoresistrolle zeigte dagegen, ebenso wie im Beispiel 1, starken Austritt von Fotoresist an den Stirnkanten und entsprechende Verklebungen der Fotoresist-Austritte.

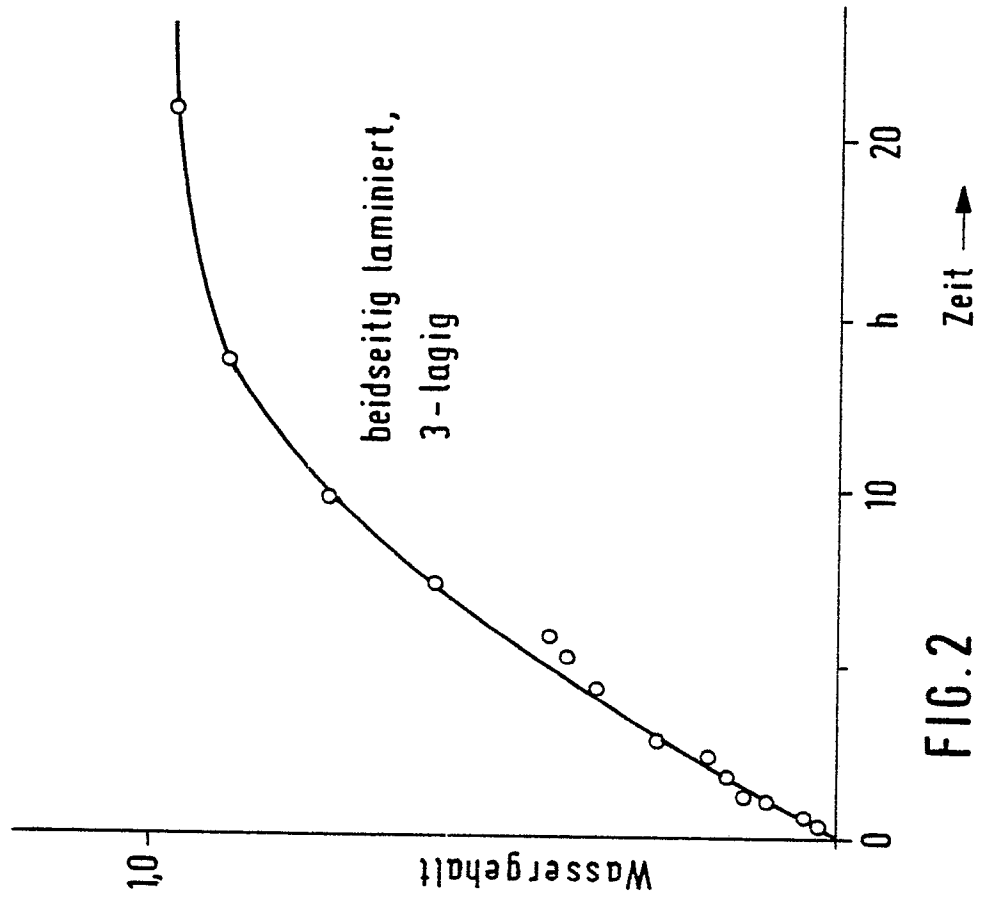
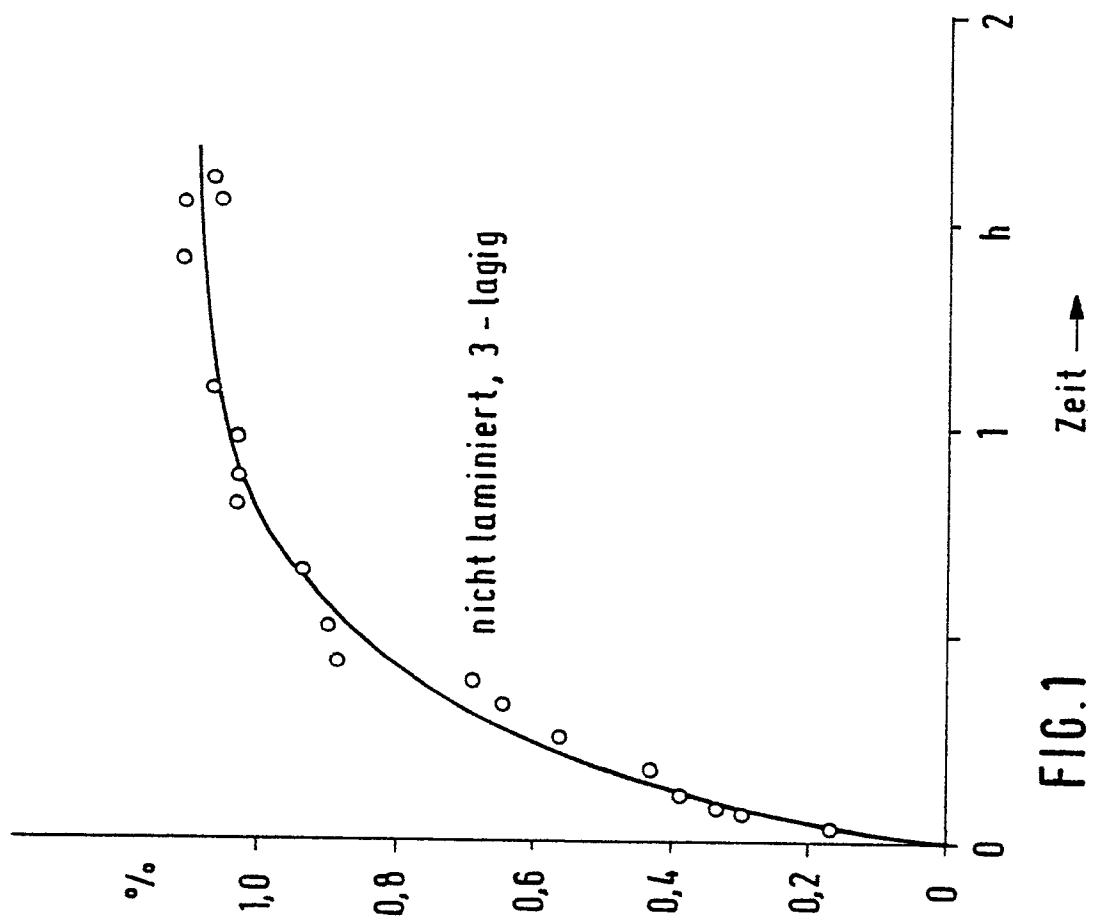
Beispiel 3

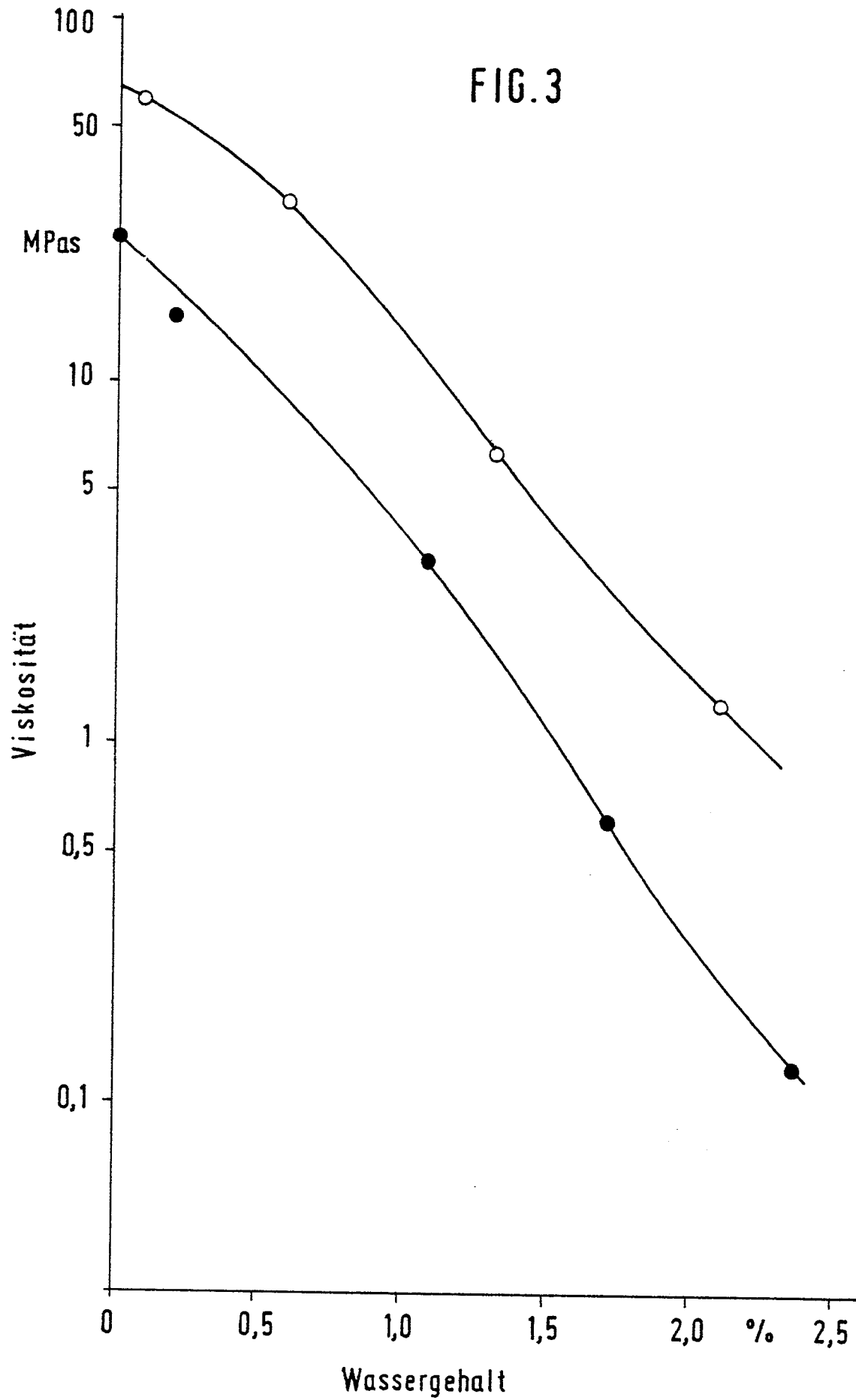
Die Prüfungsanordnung war die gleiche wie im Beispiel 1. Eine Fotoresistrolle der gleichen Art wie im Beispiel 1 wurde in einen Folienschlauch aus Polyester-Aluminium-Verbund verpackt und dieser zugeschweißt. Der Folienschlauch wurde durch häufig wiederholtes Umknicken gezielt beschädigt, dabei wurde nur die Aluminiumfolie gebrochen, nicht jedoch die Trägerfolie und die aufkaschierte Polyethylen-Folie, soweit dies visuell beurteilt werden konnte. Eine zweite Fotoresistrolle der gleichen Art wurde in einen Folienschlauch eingeschweißt, der auf die zuvor beschriebene Art und Weise behandelt wurde. Zusammen mit dieser Fotoresistrolle wurde ein Beutel mit 100 g körnigem Silicagel verpackt. Beide verpackten Fotoresistrollen wurden dann, wie im Beispiel 1, vier Wochen über Wasser gelagert. Die Überprüfung der Fotoresistrollen nach dieser Zeit ließ bei der Verpackung ohne Trockenmittel einen geringen Randaustritt an

einer Stirnkante der Fotoresistrolle erkennen, während die mit Trockenmittel zusammen verpackte Fotoresistrolle sich in völlig einwandfreiem Zustand befand.

Ansprüche

1. Verpackung für Fotoresistmaterial, das auf Rollen gewickelt oder in Blattform gestapelt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpackung (1) aus einem weitgehend wasserdampfdurchlässigen Material mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit kleiner als 0,01 Gramm Wasserdampf pro Quadratmeter und Tag, bei einem Feuchtegefälle von 97 % und einer Umgebungstemperatur von 23 °C, besteht.
2. Verpackung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit weniger als 0,001 Gramm Wasserdampf pro Quadratmeter und Tag beträgt.
3. Verpackung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpackung (1) ein an den beiden Enden verschlossener Folienschlauch ist.
4. Verpackung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Folienschlauchs aus einem Verbund aus einer Polyesterfolie (7), bedampft mit Aluminium bzw. kaschiert mit einer Aluminiumfolie (8) und einer aufkaschierten bzw. extrusionsbeschichteten Polyethylenfolie (9) besteht.
5. Verpackung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Verschließen des Folienschlauchs das Innere des Folienschlauchs mit trockener Luft oder einem trockenen Gas gefüllt wird.
6. Verpackung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft im Inneren des Folienschlauchs vor dem Verschließen des Folienschlauchs abgesaugt wird.
7. Verpackung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Enden des Folienschlauches luftdicht verklebt oder verschweißt sind.
8. Verpackung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpackung die Gestalt eines zylindrischen oder quaderförmigen Kanisters aus Weißblech aufweist, der an den Enden zugelötet ist.
9. Verpackung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren der Verpackung (1) ein in einem Behälter (6) verpacktes Trockenmittel (10) vorhanden ist.





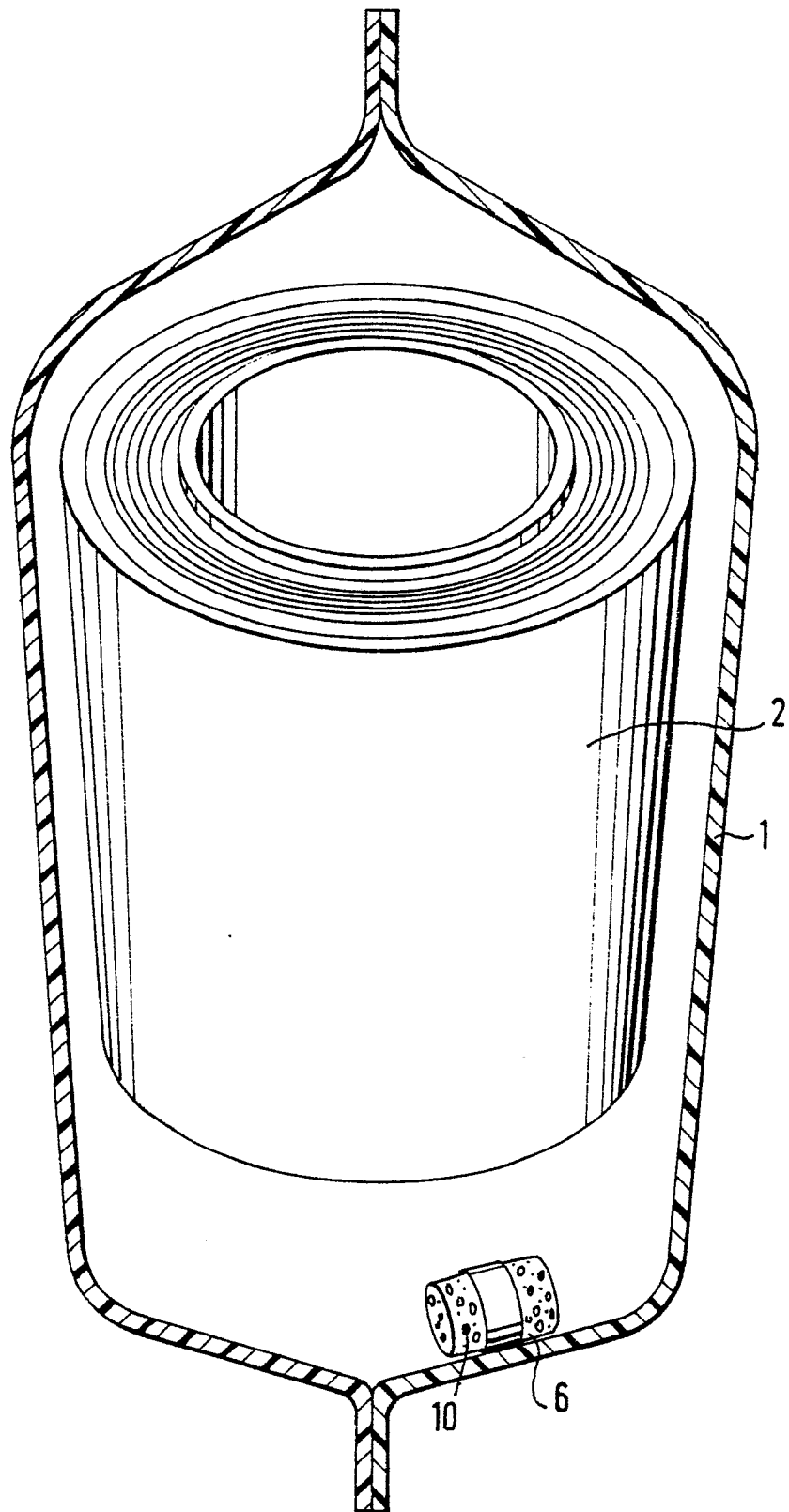


FIG. 4

