

明 細 書

発明の名称：

組成物、接着性ポリマーの洗浄方法、デバイスウェハの製造方法、及び支持ウェハの再生方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、接着性ポリマーの洗浄方法、デバイスウェハの製造方法、及び支持ウェハの再生方法に関する。特に、本開示は、半導体ウェハの薄型化プロセスにおいて、デバイスウェハ上に残留した、デバイスウェハと支持ウェハ（キャリアウェハ）との仮接着に使用される接着性ポリマーを含む接着剤を分解洗浄するために用いられる組成物、当該組成物を用いた接着性ポリマーの洗浄方法、デバイスウェハの製造方法、及び支持ウェハの再生方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体の高密度化のための三次元実装技術においては、半導体ウェハの1枚当たりの厚さが薄くされ、シリコン貫通電極（TSV）により結線された複数の半導体ウェハが積層されている。具体的には、半導体デバイスを形成したデバイスウェハのデバイスを形成させていない面（裏面）を研磨によって薄型化した後、TSVを含む電極形成が行われる。

[0003] デバイスウェハの裏面の研磨工程においては、デバイスウェハに機械的強度を付与するために、キャリアウェハとも呼ばれる支持ウェハがデバイスウェハの半導体デバイス形成面に接着剤を用いて仮接着される。支持ウェハとして例えばガラスウェハ又はシリコンウェハが使用される。研磨工程後に、デバイスウェハは支持ウェハから分離され（デボンディング）、デバイスウェハ上の接着剤は剥離され、デバイスウェハ上の接着剤の残留物は洗浄剤を用いて洗浄除去される。デボンディング後にデバイスウェハ上に残留する接着剤を短時間で完全に除去することができる分解洗浄剤、すなわちエッチング速度の高い洗浄剤が必要とされている。また、支持ウェハ上に残留する接

着剤を完全に除去して、支持ウェハを繰り返し再利用することが、コスト及び環境負荷の観点から望まれている。

- [0004] デバイスウェハの仮接着用途には、耐熱性の良好なポリオルガノシロキサン化合物を接着性ポリマーとして含む接着剤が使用される。特に、接着剤が架橋されたポリオルガノシロキサン化合物である場合、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合の切断及び溶剤による分解生成物の溶解の2つの作用が洗浄剤に求められる。そのような洗浄剤として、例えばテトラブチルアンモニウムフルオライド（TBAF）などのフッ素系化合物を極性の非プロトン性溶媒に溶解させたものが挙げられる。TBAFのフッ化物イオンは $\text{Si}-\text{F}$ 結合生成を介した $\text{Si}-\text{O}$ 結合の切断に関与することから、洗浄剤にエッチング性能を付与することができる。極性非プロトン性溶媒は、TBAFを溶解することができ、かつフッ化物イオンに対して水素結合を介した溶媒和を形成しないことから、フッ化物イオンの反応性を高めることができる。
- [0005] 非特許文献1（Advanced Materials, 11, 6, 492 (1999)）では、溶媒として非プロトン性のTHFを用いた1.0M TBAF溶液がポリジメチルシロキサン（PDMS）の分解及び溶解除去に使用されている。
- [0006] 非特許文献2（Advanced Materials, 13, 8, 570 (2001)）では、TBAFの溶媒として、THFと同様に非プロトン性溶媒のNMP、DMF及びDMF SOが使用されている。
- [0007] 非特許文献3（Macromolecular Chemistry and Physics, 217, 284-291 (2016)）には、PDMSのTBAF／有機溶媒によるエッチング速度を溶媒毎に調べた結果が記載されており、エッチング速度が高いTHF及びDMFについては、THF／DMFの比率を変えた混合溶媒を用いたTBAF溶液のエッチング速度の比較も記載されている。
- [0008] 特許文献1（韓国公開特許第10-2016-0087089号公報）、及び特許文献2（米国特許出願公開第2017／0158888号明細書）には、窒素含有ヘテロ環状化合物の溶媒にTBAFを溶解させた洗浄液が記載されている。

- [0009] 特許文献3（特開2014-146793号公報）、特許文献4（米国特許第6818608号明細書）、及び特許文献5（特開2004-000969号公報）には、ケトン又はエステルにTBAFを溶解させた洗浄液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：韓国公開特許第10-2016-0087089号公報
特許文献2：米国特許出願公開第2017/0158888号明細書
特許文献3：特開2014-146793号公報
特許文献4：米国特許第6818608号明細書
特許文献5：特開2004-000969号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：Advanced Materials, 11, 6, 492 (1999)
非特許文献2：Advanced Materials, 13, 8, 570 (2001)
非特許文献3：Macromolecular Chemistry and Physics, 217, 284-291 (2016)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] TBAFなどのフッ素化合物及び溶媒を含む洗浄剤における溶媒の役割は、反応性物質である極性の高いフッ素化合物を十分に溶解させ、極性の低い接着剤の表面との親和性を十分なものとして、フッ素化合物に含まれるフッ化物イオンの反応性を確保しつつ、接着剤の分解生成物を溶解することにあると考えられる。
- [0013] 接着剤に含まれる接着性ポリマーには、耐熱性、剥離性などを改善する目的で置換基が導入されている場合があり、それにより接着剤の表面は様々な極性を示す場合がある。洗浄剤は、そのような様々な極性を示す接着剤の表面に対して優れた親和性を示し、それにより高いエッチング速度を達成する

ことが望ましい。

- [0014] 溶媒にケトン又はエステルを用いた場合、T B A Fなどのフッ素化合物と溶媒との反応が生じる場合がある。例えば、溶媒にケトンを用いた場合、洗浄剤の調製後、保存期間の経過に伴い洗浄剤のエッチング速度が低下する。このエッチング速度の低下は、フッ素化合物の存在下、ケトン分子間でアルドール自己縮合反応が進行し、反応生成物の溶媒和などによりフッ化物イオンが失活することに起因すると考えられる。溶媒にエステルを使用した場合も同様に、洗浄剤の調製後、保存時間の経過に伴い洗浄剤のエッチング速度が低下する。このエッチング速度の低下は、フッ素化合物の存在下、エステルの加水分解反応が進行して、アルコール及びカルボン酸が生じることに起因すると考えられる。エステルの加水分解により生じたアルコール及びカルボン酸はいずれもプロトン性溶媒として機能してフッ化物イオンに溶媒和することができる。溶媒和したフッ化物イオンの反応性は低下するため、洗浄剤のエッチング速度は経時で低下する。

- [0015] 本開示は、接着剤表面との親和性が高く、長期の保存安定性に優れた組成物を提供する。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者らは、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含む組成物において、特定の複数の非プロトン性溶媒を組み合わせる使用することにより、単一の溶媒を使用した場合に比べて接着剤表面に対して高い親和性を示し、その結果第四級フッ化アルキルアンモニウムの反応活性を有効に利用できる、すなわち高いエッチング速度を達成できること、及びそのエッチング速度の低下を抑制して組成物の長期保存が可能になることを見出した。

- [0017] 即ち本発明は、次の[1]～[15]を含む。

[1]

第四級フッ化アルキルアンモニウム又は第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物と、非プロトン性溶媒とを含む組成物であって、前記非プロトン

性溶媒が、

(A) 窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上のN-置換アミド化合物、及び

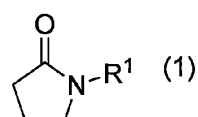
(B) エーテル化合物

を含む、組成物。

[2]

前記(A) N-置換アミド化合物が式(1)：

[化1]



(式(1)において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

で表される2-ピロリドン誘導体化合物である、[1]に記載の組成物。

[3]

前記(A) N-置換アミド化合物が、式(1)においてR¹がメチル基又はエチル基である2-ピロリドン誘導体化合物である、[2]に記載の組成物

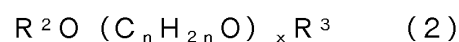
。

[4]

前記(B) エーテル化合物の引火点が21℃以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[5]

前記(B) エーテル化合物が、式(2)：



(式(2)において、R²及びR³はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、及びt-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基を表し、nは2又は3であり、xは1～4の整数である。)

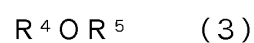
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6]

前記グリコールのジアルキルエーテルが、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルである、[5]に記載の組成物。

[7]

前記(B)エーテル化合物が、式(3)：



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルをさらに含む、[5]又は[6]のいずれかに記載の組成物。

[8]

前記非プロトン性溶媒100質量%に対して、前記(A)N-置換アミド化合物の含有量が15～85質量%であり、前記(B)エーテル化合物の含有量が85～15質量%である、[1]～[7]のいずれかに記載の組成物。

[9]

前記第四級フッ化アルキルアンモニウム含有量が、0.01～10質量%である、[1]～[8]のいずれかに記載の組成物。

[10]

前記第四級フッ化アルキルアンモニウムが、 $R^6R^7R^8R^9N^+F^-$ で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $R^6\sim R^9$ がそれぞれ独立してメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、及びn-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である、[1]～[9]のいずれかに記載の組成物。

[11]

接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、[1]～[10]のいずれかに記載の組成物。

[12]

前記接着性ポリマーがポリオルガノシロキサン化合物である、[11]に記載の組成物。

[13]

[1]～[12]のいずれかに記載の組成物を用いて基材上の接着性ポリマーを洗浄する方法。

[14]

[1]～[12]のいずれかに記載の組成物を用いてデバイスウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む、デバイスウェハの製造方法。

[15]

[1]～[12]のいずれかに記載の組成物を用いて支持ウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む、支持ウェハの再生方法。

発明の効果

[0018] 本開示の組成物は、接着剤表面との親和性が高く、長期の保存安定性に優れている。そのため、組成物中に比較的低濃度のフッ素化合物を用いた場合でも、高いエッチング速度を長期間にわたって維持することができる。このことは、洗浄剤の高性能化及び低コスト化の両方に有利である。

[0019] 上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1～14の組成とエッチング速度（ER）の関係を示す三角図である。

[図2]実施例15～39の組成とエッチング速度（ER）の関係を示す三角図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0022] [組成物]

一実施態様の組成物は、第四級フッ化アルキルアンモニウム又は第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物と、特定の非プロトン性溶媒とを含む。

[0023] <第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物>

第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合の切断に関与するフッ化物イオンを放出する。第四級アルキルアンモニウム部分は、塩である第四級フッ化アルキルアンモニウムを非プロトン性溶媒に溶解させることができる。第四級フッ化アルキルアンモニウムとしては、特に制限なく様々な化合物を使用することができる。第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物として、例えば三水和物、四水和物及び五水和物が挙げられる。第四級フッ化アルキルアンモニウムは、1種又は2種以上の組み合わせであってよい。

[0024] 一実施態様では、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、 $\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{N}^+\text{F}^-$ で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $\text{R}^6\sim\text{R}^9$ がそれぞれ独立してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である。そのような第四級フッ化アルキルアンモニウムとして、テトラメチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルアンモニウムフルオライド、テトラプロピルアンモニウムフルオライド、テトラブチルアンモニウムフルオライドなどが挙げられる。分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、テトラブチルアンモニウムフルオライド (TBAF) であることが好ましい。

[0025] 一実施態様では、組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は0.01～10質量%である。ここで「第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量」は、組成物中に第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物が含まれる場合には、水和物の質量を除いた、第四級フッ化アルキルアンモニウムのみの質量として換算した値である。組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.01～5質量%であることが好ましく、0.

0.5～2質量%であることがより好ましく、0.1～1質量%であることがさらに好ましい。別の実施態様では、組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.5～9質量%であることが好ましく、1～8質量%であることがより好ましく、2～5質量%であることがさらに好ましい。第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を0.01質量%以上とすることで、接着性ポリマーを効果的に分解及び洗浄することができ、10質量%以下とすることで、デバイスウェハのデバイス形成面に含まれる金属部分の腐食を防止又は抑制することができる。金属部分の腐食の防止若しくは抑制、又は第四級フッ化アルキルアンモニウムの使用に伴うコストの低減が特に要求される場合、組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を、4質量%以下、又は3質量%以下としてもよい。より高いエッチング速度が要求される場合、組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を、5質量%以上、6質量%以上、又は7質量%以上としてもよい。

[0026] <非プロトン性溶媒>

非プロトン性溶媒は、(A)窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上のN-置換アミド化合物、及び(B)エーテル化合物を含む。

[0027] 一実施態様では、組成物中の非プロトン性溶媒の含有量は、70～99.99質量%であり、80～99.95質量%であることが好ましく、90～99.9質量%であることがより好ましい。

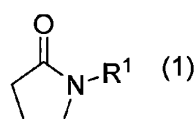
[0028] <(A)窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上のN-置換アミド化合物>

(A)窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上のN-置換アミド化合物(本開示において単に「(A)N-置換アミド化合物」ともいう。)は、比較的極性が高い非プロトン性溶媒であり、組成物中に第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を均一に溶解又は分散することができる。本開示において「(A)N-置換アミド化合物」は、窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上の尿素化合物(カルバミド化合物)も包含する。(A)N-置換アミド化合物として、特に制限なく様々な化合物を使

用することができ、例えば、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジメチルプロピオンアミド、N，N－ジエチルプロピオンアミド、テトラメチル尿素などの非環式N－置換アミド、2－ピロリドン誘導体、2－ピペリドン誘導体、ε－カプロラクタム誘導体、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、1－メチル－3－エチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジエチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジメチル－3，4，5，6－テトラヒドロ－2（1H）－ピリミジノン（N，N’－ジメチルプロピレン尿素）などの環式N－置換アミドが挙げられる。（A）N－置換アミド化合物は、1種又は2種以上の組み合わせであってよい。

[0029] 一実施態様では、（A）N－置換アミド化合物は、式（1）：

[化2]



（式（1）において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）

で表される2－ピロリドン誘導体化合物である。炭素原子数1～4のアルキル基として、メチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、t－ブチル基などが挙げられる。式（1）で表される2－ピロリドン誘導体化合物として、例えば、N－メチルピロリドン、N－エチルピロリドン、N－プロピルピロリドン、N－ブチルピロリドンなどが挙げられる。

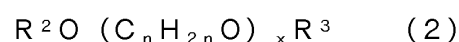
[0030] 極性が比較的高く、第四級フッ化アルキルアンモニウム塩の溶解能力に優れており、入手が容易であることから、（A）N－置換アミド化合物は、式（1）においてR¹がメチル基又はエチル基である2－ピロリドン誘導体化合物であることが好ましく、式（1）においてR¹がメチル基である2－ピロリドン誘導体化合物、すなわちN－メチルピロリドンであることがより好ましい。

。

[0031] < (B) エーテル化合物 >

(B) エーテル化合物を (A) N-置換アミド化合物と組み合わせること
で、接着剤表面に対して高い親和性を示す混合溶媒系を形成することができ
る。そのような混合溶媒系を用いた組成物は、第四級フッ化アルキルアンモ
ニウムの反応活性が有効に利用された高いエッチング速度を達成することが
できる。(B) エーテル化合物として、特に制限なく様々な化合物を使用す
ることができる。(B) エーテル化合物は、1種又は2種以上の組み合わせ
であってよい。(B) エーテル化合物は、エステル構造又はアミド構造を含
まないものが好ましい。

[0032] 一実施態様では、(B) エーテル化合物は、式(2)：



(式(2)において、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、
プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチ
ル基、及び*t*-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基を表し、*n*は
2又は3であり、*x*は1～4の整数である。)

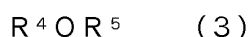
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む。

[0033] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルとして、エチレング
リコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、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ジメチルエーテル、トリプロピレングリコ
ールジエチルエーテル、トリプロピレングリコール*n*-ブチルエーテル、
テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコール
ジメチルエーテルなどが挙げられる。式(2)で表されるグリコールのジア
ルキルエーテルは、分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、ジエ
チレングリコールジメチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエ
ーテルであることが好ましく、幅広い組成で高いエッチング速度が得られる
ことからジプロピレングリコールジメチルエーテルであることがより好まし

い。

[0034] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、10～80質量%とすることが好ましく、15～70質量%とすることがより好ましく、20～60質量%とすることがさらに好ましい。別の実施態様では、式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～60質量%とすることが好ましく、3～50質量%とすることがより好ましく、5～40質量%とすることがさらに好ましい。

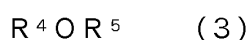
[0035] 一実施態様では、(B)エーテル化合物は、式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルに加えて、式(3)：



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルをさらに含む。式(3)で表されるジアルキルエーテルは、式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルと比較して低極性であり、このように極性の異なる2種類以上の(B)エーテル化合物を組み合わせて用いることにより、様々な接着剤表面に対する親和性を効果的に高めて、適用範囲の広い組成物を得ることができる。

[0036] 別の実施態様では、(B)エーテル化合物は、式(3)：



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルである。

[0037] 式(3)で表されるジアルキルエーテルとして、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ブチルヘキシルエーテル、ブチルオクチルエーテルなどが挙げられる。式(3)で表されるジアルキルエーテルは、分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、ジブチルエーテルであることが好ましい。

- [0038] 式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～50質量%とすることが好ましく、1～35質量%とすることがより好ましく、2～30質量%とすることがさらに好ましい。式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量を0質量%以上、50質量%以下とすることにより、より高いエッチング速度を得ることができる。
- [0039] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジエチレングリコールジメチルエーテルである実施態様では、式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～20質量%とすることが好ましく、2～15質量%とすることがより好ましく、5～12質量%とすることがさらに好ましい。この実施態様において、式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量を0質量%以上、20質量%以下とすることにより、より高いエッチング速度を得ることができる。
- [0040] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジプロピレングリコールジメチルエーテルである一実施態様では、式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～40質量%とすることが好ましく、5～30質量%とすることがより好ましく、9～25質量%とすることがさらに好ましい。式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジプロピレングリコールジメチルエーテルである別の実施態様では、式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～40質量%とすることが好ましく、3～25質量%とすることがより好ましく、7～20質量%とすることがさらに好ましい。これらの実施態様において、式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量を0質量%以上、40質量%以下とすることにより、より高いエッチング速度を得ることができる。
- [0041] 一実施態様では、(B)エーテル化合物の引火点は21℃以上である。引火点が21℃以上、すなわち危険物第4類第1石油類に非該当である(B)エーテル化合物を用いることで、テトラヒドロフラン(THF、引火点-1

7℃、危険物第4類第1石油類)などを用いた場合と比較して、組成物の製造及び使用における設備、作業環境等の要件を軽減することができる。例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、及びジブチルエーテルの引火点はそれぞれ51℃、60℃、及び25℃である。引火点は、タグ密閉法(JIS K 2265-1:2007)により測定される。

- [0042] 一実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量は10~90質量%であり、(B) エーテル化合物の含有量は90~10質量%である。非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量を15~85質量%、(B) エーテル化合物の含有量を85~15質量%とすることが好ましく、(A) N-置換アミド化合物の含有量を25~65質量%、(B) エーテル化合物の含有量を75~35質量%とすることがより好ましい。別の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量を40~80質量%、(B) エーテル化合物の含有量を60~20質量%とすることがより好ましい。(A) N-置換アミド化合物及び(B) エーテル化合物の含有量を上記範囲とすることで、第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を組成物中に均一に溶解することができ、様々な接着剤表面に対して高いエッチング速度を得ることができる。
- [0043] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジエチレングリコールジメチルエーテルである実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量を30~60質量%、(B) エーテル化合物の含有量を70~40質量%とすることが好ましく、(A) N-置換アミド化合物の含有量を34~50質量%、(B) エーテル化合物の含有量を66~50質量%とすることがより好ましい。この実施態様において、(A) N-置換アミド化合物及び(B) エーテル化合物の含有量を上記範囲とすることで、第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を組成物中に均一に溶解することができ、様々な接着剤表面に対して

より高いエッチング速度を得ることができる。

[0044] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジプロピレングリコールジメチルエーテルである一実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量を20~80質量%、(B) エーテル化合物の含有量を80~20質量%とすることが好ましく、(A) N-置換アミド化合物の含有量を30~60質量%、(B) エーテル化合物の含有量を70~40質量%とすることがより好ましい。式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルがジプロピレングリコールジメチルエーテルである別の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量を25~85質量%、(B) エーテル化合物の含有量を75~15質量%とすることが好ましく、(A) N-置換アミド化合物の含有量を50~80質量%、(B) エーテル化合物の含有量を50~20質量%とすることがより好ましい。これらの実施態様において、(A) N-置換アミド化合物及び(B) エーテル化合物の含有量を上記範囲とすることで、第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を組成物中に均一に溶解することができ、様々な接着剤表面に対してより高いエッチング速度を得ることができる。

[0045] 一実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量が20~90質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が10~80質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0~30質量%である。好ましくは、(A) N-置換アミド化合物の含有量が25~80質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が20~60質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0~30質量%である。別の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、(A) N-置換アミド化合物の含有量が20~90質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が0~70質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0~30質量%であ

り、但し、式（２）で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量及び式（３）で表されるジアルキルエーテルの含有量の少なくとも一方が０質量％超である。好ましくは、（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物の含有量が３０～８５質量％、かつ式（２）で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が３～５０質量％、かつ式（３）で表されるジアルキルエーテルの含有量が０～３０質量％である。

[0046] ＜添加剤及びその他の成分＞

組成物は、本発明の効果を顕著に損なわない範囲で、任意成分として、酸化防止剤、界面活性剤、防腐剤、発泡防止剤などの添加剤を含んでもよい。

[0047] 一実施態様では、組成物は、プロトン性溶媒を実質的に含まない、又は含まない。例えば、組成物中のプロトン性溶媒の含有量を、５質量％以下、３質量％以下、又は１質量％以下とすることができる。組成物に含まれるプロトン性溶媒は、第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物に由来する水であってもよい。

[0048] 一実施態様では、組成物は、ケトン及びエステルから選択される非プロトン性溶媒を実質的に含まない、又は含まない。例えば、組成物中のケトン及びエステルから選択される非プロトン性溶媒の含有量を、１質量％以下、０．５質量％以下、又は０．１質量％以下とすることができる。

[0049] [接着性ポリマーの洗浄方法]

本開示の組成物は、様々な接着剤に含まれる接着性ポリマーの分解洗浄組成物として使用することができる。接着性ポリマーは、本開示の組成物を用いて洗浄することができるものであれば特に制限されない。接着剤は接着性ポリマーに加えて、任意成分として、硬化剤、硬化促進剤、架橋剤、界面活性剤、レベリング剤、充填材などを含んでもよい。

[0050] 一実施態様では、接着性ポリマーはＳｉ－Ｏ結合を含む。接着性ポリマーは、第四級フッ化アルキルアンモニウムのフッ化物イオンによるＳｉ－Ｏ結合の切断により低分子化し又は架橋構造を失い、非プロトン性溶媒に溶解可能となり、その結果、デバイスウェハなどの表面から接着性ポリマーを除去

することができる。

[0051] Si-O結合を含む接着性ポリマーは、ポリオルガノシロキサン化合物であることが好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物は多数のシロキサン(Si-O-Si)結合を含むことから、組成物を用いて効果的に分解及び洗浄することができる。ポリオルガノシロキサン化合物として、例えばシリコーンエラストマー、シリコーンゲル、及びMQ樹脂などのシリコーンレジン、並びにそれらのエポキシ変性体、アクリル変性体、メタクリル変性体、アミノ変性体、メルカプト変性体などの変性体が挙げられる。ポリオルガノシロキサン化合物は、シリコーン変性ポリウレタン、シリコーン変性アクリル樹脂などのシリコーン変性ポリマーであってもよい。

[0052] 一実施態様では、接着性ポリマーは、付加硬化型のシリコーンエラストマー、シリコーンゲル、又はシリコーンレジンである。これらの付加硬化型シリコーンは、エチレン性不飽和基含有ポリオルガノシロキサン、例えばビニル末端ポリジメチルシロキサン又はビニル末端MQ樹脂と、架橋剤としてポリオルガノハイドロジェンシロキサン、例えばポリメチルハイドロジェンシロキサンとを含み、白金触媒などのヒドロシリル化触媒を用いて硬化される。

[0053] 別の実施態様では、接着性ポリマーは、アラルキル基、エポキシ基、又はフェニル基含有ポリジオルガノシロキサン、特にアラルキル基、エポキシ基、又はフェニル基含有ポリジメチルシロキサンを含む。このような接着性ポリマーを含む接着剤を、上記付加硬化型シリコーンを含む接着剤と組み合わせて仮接着に使用してもよい。

[0054] シリコンウェハなどの基材上にある接着性ポリマーの洗浄は、組成物を用いて、従来知られた様々な方法で行うことができる。接着性ポリマーの洗浄方法として、例えば、スピコートなどを用いて所定の速度で基材を回転させながら、接着性ポリマーと接触するように基材上に組成物を吐出する（スピエッチ）、基材上の接着性ポリマーに対して組成物を噴霧する（スプレー）、組成物を入れた槽に接着性ポリマーを有する基材を浸漬する（ディッ

ピング)、などが挙げられる。分解洗浄の温度は、基材上の接着性ポリマーの種類及び付着量によって様々であってよく、一般に20℃～90℃、好ましくは40℃～60℃である。分解洗浄の時間は、基材上の接着性ポリマーの種類及び付着量によって様々であってよく、一般に5秒～10時間、好ましくは10秒～2時間である。分解洗浄時に、組成物の浴又は基材に超音波を適用してもよい。

[0055] 分解洗浄後に、基材をイソプロピルアルコール（IPA）などのアルコール、イオン交換水（DIW）などを用いてリンスしてもよく、基材を窒素ガス、空気等の吹付け、常圧下又は減圧下での加熱などにより乾燥してもよい。

[0056] [デバイスウェハの製造方法]

一実施態様では、デバイスウェハの製造方法は、組成物を用いてデバイスウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む。洗浄後、必要に応じてデバイスウェハをリンス又は乾燥してもよい。

[0057] デバイスウェハの製造方法は、さらに以下の工程：シリコンウェハなどの基材上に半導体デバイスを形成してデバイスウェハを得ること、デバイスウェハの半導体デバイス形成面と支持ウェハとを対向させて、デバイスウェハと支持ウェハとを、接着性ポリマーを含む接着剤を介して仮接着すること、デバイスウェハのデバイス形成面の反対面（裏面）を研磨することによりデバイスウェハを薄型化すること、デバイスウェハから支持ウェハを分離すること、を含んでもよい。半導体デバイスの形成、デバイスウェハと支持ウェハの仮接着、デバイスウェハの裏面の研磨、及びデバイスウェハの支持ウェハからの分離は、従来知られた方法で行うことができ、特に制限されない。

[0058] [支持ウェハの再生方法]

組成物は、デバイスウェハの製造に使用した支持ウェハの再生に使用することができる。一実施態様では、支持ウェハの再生方法は、組成物を用いて支持ウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む。洗浄後、必要に応じて支持ウェハをリンス又は乾燥してもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、実施例により制限されるものではない。

[0060] 組成物（5質量％TBAF／混合溶媒）の調製

実施例 1

125 mLのポリエチレン容器に、0.935 gのテトラブチルアンモニウムフルオライド・三水和物（TBAF・3H₂O）（関東化学株式会社、97％特級）を投入し、5.085 gのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、8.229 gのジエチレングリコールジメチルエーテル（以下、「DM DG」という。）、0.79 gのジブチルエーテル（DBE）の順に投入し、混合することでTBAF・3H₂Oを溶解させた。このようにして、NMP：ジエチレングリコールジメチルエーテル：ジブチルエーテルの質量比が0.361：0.583：0.056である5質量％TBAF混合溶媒の組成物を調製した。

[0061] 実施例2～39及び比較例1～9

組成を表1に記載したとおりとした以外は、実施例1と同様の手順で組成物を調製した。

[0062] 実施例40～42及び比較例10

N-置換アミド化合物としてN，N-ジメチルプロピオンアミド（DMPA）を用い、組成を表2に記載したとおりとした以外は、実施例1と同様の手順で組成物を調製した。

[0063] ポリオルガノシロキサン化合物を含む接着剤層を有するシリコンウェハ試験片の作製方法A

12インチ（300 mm）シリコンウェハ（厚さ770 μm）上に、付加硬化型シリコン樹脂をスピコートにより乾燥膜厚が110 μmとなるように塗布した。その後、ホットプレート上で、140℃で15分間、190℃で10分間加熱して、シリコンウェハ上に接着剤層を形成した。接着剤層を有するシリコンウェハを4 cm×4 cmのサイズに分割して試験片とし、

試験片の中心部の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。

[0064] 洗浄試験 1

直径 90 mm の SUS 製シャーレに、7.0 mL の調製直後（調製後 30 分以内）の組成物を投入した。組成物の中に上記の方法 A で作製した試験片 1 枚を浸漬し、室温（25℃）で 5 分間、1 Hz の振動数で前後にシャーレを振とうさせた。浸漬後、試験片をピンセットで取り出し、イソプロピルアルコール（IPA）に浸漬し、さらに IPA の洗瓶を用いて十分にリンスした。その後、試験片をイオン交換水（DIW）に浸漬し、同様に DIW の洗瓶を用いて十分にリンスした。試験片に窒素ガスを吹き付けて付着した水を乾燥した後、125℃の乾燥機で 30 分間加熱乾燥した。乾燥後の試験片の中心部の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。

[0065] 浸漬前後での試験片の厚さの差を組成物への浸漬時間で割ることにより、組成物のエッチング速度（ER）を算出した。

エッチング速度（ER）（ $\mu\text{m}/\text{分}$ ）＝〔（浸漬前の試験片の厚さ－浸漬・洗浄・乾燥後の試験片の厚さ）（ μm ）〕／浸漬時間（5 分）

[0066] 実施例 1～39 及び比較例 1～9 の組成物の調製直後のエッチング速度を表 1 に、実施例 40～42 及び比較例 10 の組成物の調製直後のエッチング速度を表 2 にそれぞれ示す。また、実施例 1～14（NMP/DMDG の 2 成分系及び NMP/DMDG/DBE の 3 成分系）の組成とエッチング速度（ER）の関係を図 1 に、実施例 15～39（NMP/ジプロピレングリコールジメチルエーテル（以下、「DPGDME」という。）の 2 成分系及び NMP/DPGDME/DBE の 3 成分系）の組成とエッチング速度（ER）の関係を図 2 に、それぞれ三角図で示す。

[0067]

[表1-1]

表1

		溶媒組成 (質量比)							調整直後の エッチング 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	
		(A) N-置換 アミド化合物	(B1) グリコール ジアルキルエーテル		(B2) ジアルキル エーテル	ケトン		エステル		
TBAF		N-メチル- 2-ピロリドン (NMP)	ジエチレン グリコール エーテル (DMDG)	ジブピレン グリコール エーテル (DPGDME)	ジブチル エーテル (DBE)	2-ヘプタノン	メチルエチル ケトン (MEK)	酢酸ブチル (n-BuOAc)		
実施例1	5質量%	0.361	0.583	-	0.056	-	-	-	7.2	
実施例2		0.348	0.562	-	0.091	-	-	-	6.0	
実施例3		0.446	0.498	-	0.056	-	-	-	7.4	
実施例4		0.275	0.669	-	0.056	-	-	-	6.8	
実施例5		0.584	0.360	-	0.056	-	-	-	5.6	
実施例6		0.499	0.445	-	0.056	-	-	-	7.2	
実施例7		0.429	0.480	-	0.091	-	-	-	7.8	
実施例8		0.404	0.451	-	0.145	-	-	-	6.4	
実施例9		0.420	0.469	-	0.111	-	-	-	7.6	
実施例10		0.419	0.507	-	0.074	-	-	-	7.6	
実施例11		0.484	0.432	-	0.084	-	-	-	7.6	
実施例12		0.382	0.618	-	-	-	-	-	6.8	
実施例13		0.618	0.382	-	-	-	-	-	6.4	
実施例14		0.236	0.764	-	-	-	-	-	6.6	
実施例15		0.565	-	0.344	0.091	-	-	-	8.0	
実施例16		0.529	-	0.326	0.146	-	-	-	8.0	
実施例17		0.472	-	0.292	0.236	-	-	-	7.8	
実施例18		0.575	-	0.279	0.146	-	-	-	8.0	
実施例19		0.606	-	0.248	0.146	-	-	-	7.6	
実施例20		0.514	-	0.249	0.237	-	-	-	7.6	
実施例21		0.451	-	0.403	0.146	-	-	-	8.2	
実施例22		0.404	-	0.361	0.236	-	-	-	8.4	
実施例23		0.614	-	0.296	0.090	-	-	-	7.8	
実施例24		0.375	-	0.334	0.291	-	-	-	7.6	

[表1-2]

(表1の続き)		溶媒組成 (質量比)						調製直後の エッチング 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
	TBAF	(A)N-置換 アミド化合物	(B1)グリコール ジアルキルエーテル		(B2)ジアルキル エーテル		ケトン	
		N-メチル- 2-ピロリドン (NMP)	ジエチレン グリコール ジメチル エーテル (DMDG)	ジプロピレン グリコール ジメチル エーテル (DPGDME)	ジブチル エーテル (DBE)	2-ヘプタノン	メチルエチル ケトン (MEK)	エステル 酢酸ブチル (n-BuOAc)
実施例25		0.361	-	0.403	0.236	-	-	-
実施例26		0.403	-	0.450	0.147	-	-	-
実施例27		0.335	-	0.373	0.292	-	-	-
実施例28		0.292	-	0.472	0.236	-	-	-
実施例29		0.447	-	0.318	0.236	-	-	-
実施例30		0.499	-	0.356	0.145	-	-	-
実施例31		0.481	-	0.429	0.090	-	-	-
実施例32		0.461	-	0.359	0.180	-	-	-
実施例33		0.250	-	0.515	0.236	-	-	-
実施例34		0.854	-	0.146	-	-	-	-
実施例35		0.383	-	0.617	-	-	-	-
実施例36		0.619	-	0.381	-	-	-	-
実施例37		0.764	-	0.236	-	-	-	-
実施例38		0.528	-	0.472	-	-	-	-
実施例39		0.674	-	0.326	-	-	-	-
比較例1		1.000	-	-	-	-	-	-
比較例2		-	1.000	-	-	-	-	n. a.*
比較例3		-	-	1.000	-	-	-	n. a.*
比較例4		-	-	-	1.000	-	-	n. a.*
比較例5		-	-	-	-	1.000	-	-
比較例6		-	-	-	-	-	1.000	-
比較例7		-	-	-	-	-	-	1.000
比較例8		0.250	-	-	-	-	-	0.750
比較例9		0.250	-	-	-	0.750	-	-

*) 5%相当のTBAFを溶解できなかったためエッチング速度を測定していない。

[0068]

[表2]

表2

	TBAF	溶媒組成 (質量比)		調製直後の エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
		(A) N-置換 アミド化合物	(B1) グリコール ジアルキルエーテル	
		N, N-ジメチル プロピオンアミド (DMPA)	ジブロピレン グリコール ジメチルエーテル (DPGDME)	
実施例40	5質量%	0.765	0.235	6.6
実施例41		0.618	0.382	6.4
実施例42		0.382	0.618	6.0
比較例10		1.000	-	5.2

[0069] 保存安定性試験 1

調製した直後、及び室温（25℃）で所定日数保存した後の組成物を使用して洗浄試験1を行い、組成物のエッチング速度を算出した。結果を表3に示す。表3において、エッチング速度の後ろの括弧内の数値は、調製直後（調製後の経過日数0日）を100%としたときのエッチング速度の維持率を表す。

[0070]

[表3]

表3 (エッチング速度($\mu\text{m}/\text{分}$)、括弧内の数値は調製直後(調製後の経過日数0日)を100%としたときの維持率)									
調製後の経過日数(日)	洗浄試験1								
	実施例7 TBAF+ NMP/DMDG/ DBE= 0.429/0.480/ 0.091	実施例12 TBAF+ NMP/DMDG= 0.382/0.618	実施例32 TBAF+ NMP/DPGDME/ DBE= 0.461/0.359/ 0.180	実施例39 TBAF+ NMP/DPGDME= 0.674/0.326	比較例1 TBAF+ NMP	比較例5 TBAF+ 2-ヘプタノン	比較例6 TBAF+ MEK	比較例8 TBAF+ NMP/n-BuOAc =0.250/0.750	比較例9 TBAF+ NMP/2-ヘプタノン =0.250/0.750
0	7.8	6.8	7.6	7.4	5.0	6.6	12.0	7.6	8.2
5	6.8(87%)	-	-	-	-	4.0(61%)	-	3.4(45%)	5.6(68%)
6	-	-	7.4(97%)	-	-	-	5.6(47%)	-	-
8	-	-	-	7.0(95%)	-	-	-	-	-
10	6.0(77%)	-	-	-	4.2(84%)	-	-	3.0(39%)	-
12	-	-	-	-	-	2.2(33%)	-	-	4.2(51%)
13	-	-	7.8(103%)	-	-	-	5.2(43%)	-	-
15	-	-	-	7.0(95%)	-	-	-	-	-
17	6.2(79%)	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	3.8(76%)	-	-	-	-
21	-	-	7.2(95%)	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	2.4(32%)	-
29	-	5.8(85%)	-	-	-	-	-	-	-
31	5.6(72%)	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	4.0(80%)	-	-	-	-

[0071] 実施例7、12、32及び39の組成物は、比較例の組成物と比べて、調製直後だけではなく15～31日間経過した後も高いエッチング速度を示し

た。

[0072] 組成物（7.7質量％TBAF／混合溶媒）の調製

実施例43～49及び比較例11～14

TBAFを組成物中の濃度が7.7質量％となる量で用い、組成を表4に記載したとおりとした以外は、実施例1と同様の手順で組成物を調製した。

[0073] 実施例50～53及び比較例15

N-置換アミド化合物としてN-エチル-2-ピロリドン（NEP）を用い、組成を表5に記載したとおりとした以外は、実施例43と同様の手順で組成物を調製した。

[0074] 実施例54～56及び比較例16

N-置換アミド化合物として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）を用い、組成を表6に記載したとおりとした以外は、実施例43と同様の手順で組成物を調製した。

[0075] ポリオルガノシロキサン化合物を含む接着剤層を有するシリコンウェハ試験片の作製方法B

接着剤層を有するシリコンウェハを1.5cm×1.5cmのサイズに分割して試験片とした以外は、上記の方法Aと同様にして、シリコンウェハ試験片を作製した。

[0076] 洗浄試験2

マグネチックスターラーの上に容積50ccのスクリー管瓶を置いた。スクリー管瓶に15.0mLの調製直後（調製後30分以内）の組成物と攪拌子を投入した。組成物の中に上記の方法Bで作製した試験片1枚を浸漬し、室温（25℃）で3分間、900rpmの回転数で攪拌子を回転させた。浸漬後、試験片をピンセットで取り出し、イソプロピルアルコール（IPA）の洗瓶を用いて十分にリンスした。試験片に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた後、試験片の中心部の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。

[0077] 浸漬前後での試験片の厚さの差を組成物への浸漬時間で割ることにより、組成物のエッチング速度（ER）を算出した。

エッチング速度 (ER) ($\mu\text{m}/\text{分}$) = [(浸漬前の試験片の厚さ - 浸漬・洗淨・乾燥後の試験片の厚さ) (μm)] / 浸漬時間 (3分)

[0078] 実施例43～49及び比較例11～14の組成物の調製直後のエッチング速度を表4に、実施例50～53及び比較例15の組成物の調製直後のエッチング速度を表5に、実施例54～56及び比較例16の組成物の調製直後のエッチング速度を表6に、それぞれ示す。

[0079] ポリオルガノシロキサン化合物を含む接着剤層を有するシリコンウェハ試験片の作製方法C

12インチ (300mm) シリコンウェハ (厚さ770 μm) を、1.5cm×1.5cmのサイズに分割した。SYLGARD (登録商標) 184 (東レ・ダウコーニング株式会社製) の主剤2.036gと硬化剤0.209gを混合した接着剤をパスツールピペットで吸い出し、分割したシリコンウェハ上に1滴滴下した。その後、乾燥機 (125℃) で20分間加熱して、シリコンウェハ上に接着剤層を形成した。これを試験片とし、試験片の中心部の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。

[0080] 洗淨試験3

上記の方法Cで作製した試験片を用いたこと以外は、洗淨試験2と同様にして、組成物のエッチング速度 (ER) を算出した。

[0081] 実施例43、44及び47、並びに比較例11～14の組成物の調製直後のエッチング速度を表4に、実施例50～53及び比較例15の組成物の調製直後のエッチング速度を表5に、実施例54～56及び比較例16の組成物の調製直後のエッチング速度を表6に、それぞれ示す。

[0082]

[表4]

表4	TBAF	溶媒組成 (質量比)					調製直後のエッチング速度 (μm/分)	
		(A) N-置換アミド化合物	(B1) グリコールジアルキルエーテル	(B2) ジアルキルエーテル	ケトン	エステル	洗浄試験2	洗浄試験3
		N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	ジプロピレングリコールジメチルエーテル (DPGDME)	ジブチルエーテル (DBE)	メチルエチルケトン (MEK)	酢酸ブチル (n-BuOAc)		
実施例43	7.7質量%	0.618	0.382	-	-	-	17.7	18.7
実施例44		0.236	0.764	-	-	-	13.0	21.7
実施例45		0.748	0.128	0.124	-	-	20.3	-
実施例46		0.825	0.030	0.146	-	-	19.0	-
実施例47		0.777	0.078	0.146	-	-	20.3	15.7
実施例48		0.653	0.201	0.146	-	-	19.8	-
実施例49		0.764	-	0.236	-	-	18.3	-
比較例11		1.000	-	-	-	-	13.3	10.7
比較例12		-	1.000	-	-	-	n. a. *)	n. a. *)
比較例13		-	-	-	1.000	-	23.0	36.3
比較例14		0.250	-	-	-	0.750	19.0	19.7

*) 7.7%相当のTBAFを溶解できなかったためエッチング速度を測定していない。

[表5]

表5	TBAF	溶媒組成 (質量比)			調製直後の エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	
		(A) N-置換 アミド化合物	(B1) グリコール ジアルキルエーテル	(B2) ジアルキル エーテル	洗浄試験2	洗浄試験3
		N-エチル- 2-ピロリドン (NEP)	ジプロピレン グリコール ジメチルエーテル (DPGDME)	ジブチル エーテル (DBE)		
実施例50	7.7質量%	0.618	0.382	-	14.3	22.0
実施例51		0.382	0.618	-	11.7	20.7
実施例52		0.653	0.201	0.146	18.7	21.0
実施例53		0.292	0.472	0.236	13.0	21.3
比較例15		1.000	-	-	15.0	17.3

[0084]

[表6]

表6		TBAF	溶媒組成 (質量比)			調製直後の エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
			(A)N-置換 アミド化合物	(B1)グリコール ジアルキルエーテル	(B2)ジアルキル エーテル	
			1,3-ジメチル- 2-イミダゾリジノン (DMI)	ジプロピレン グリコール ジメチルエーテル (DPGDME)	ジブチル エーテル (DBE)	洗浄試験2 洗浄試験3
実施例54			0.618	0.382	-	10.7
実施例55		7.7質量%	0.382	0.618	-	13.7
実施例56			0.653	0.201	0.146	10.7
比較例16			1.000	-	-	8.0
						11.7
						18.3
						12.3
						6.0

[0085] 保存安定性試験 2

調製した直後、及び室温（25℃）で所定日数保存した後の組成物を使用して洗浄試験2を行い、組成物のエッチング速度を算出した。結果を表7に示す。表7において、エッチング速度の後ろの括弧内の数値は、調製直後（調製後の経過日数0日）を100%としたときのエッチング速度の維持率を表す。

[0086] [表7]

表7 (エッチング速度($\mu\text{m}/\text{分}$)、括弧内の数値は調製直後(調製後の経過日数0日)を100%としたときの維持率)							
洗浄試験2							
調製後の 経過日数 (日)	実施例44 TBAF+ NMP/DPGDME= 0.236/0.764	実施例47 TBAF+ NMP/DPGDME/DBE= 0.777/0.078/0.146	実施例52 TBAF+ NEP/DPGDME/DBE= 0.653/0.201/0.146	実施例55 TBAF+ DM1/DPGDME= 0.382/0.618	比較例11 TBAF+ NMP	比較例13 TBAF+ MEK	比較例14 TBAF+ NMP/n-BuOAc =0.250/0.750
0	13.0	20.3	18.7	13.7	13.3	23.0	19.0
7	-	17.3(85%)	-	-	-	-	6.3(33%)
10	11.7(90%)	17.3(85%)	-	-	11.0(83%)	12.7(55%)	-
11	-	-	18.3(98%)	13.3(97%)	-	-	4.7(25%)
14	-	17.3(85%)	-	-	10.7(80%)	9.0(39%)	5.0(26%)
20	11.3(87%)	16.7(82%)	17.7(95%)	12.7(93%)	10.7(80%)	8.7(38%)	-
21	-	-	-	-	-	-	5.0(26%)

[0087] 保存安定性試験3

調製した直後、及び室温(25℃)で所定日数保存した後の組成物を使用して洗浄試験3を行い、組成物のエッチング速度を算出した。結果を表8に示す。表8において、エッチング速度の後ろの括弧内の数値は、調製直後(

調製後の経過日数0日)を100%としたときのエッチング速度の維持率を表す。

[0088] [表8]

表 8 (エッチング速度($\mu\text{m}/\text{分}$)、括弧内の数値は調製直後(調製後の経過日数0日)を100%としたときの維持率)

調製後の 経過日数 (日)	実施例 44 TBAF+ NMP/DPGDME= 0.236/0.764	実施例 47 TBAF+ NMP/DPGDME/DBE= 0.777/0.078/0.146	実施例 52 TBAF+ NEP/DPGDME/DBE= 0.653/0.201/0.146	実施例 55 TBAF+ DMI/DPGDME= 0.382/0.618	比較例 11 TBAF+ NMP	比較例 13 TBAF+ MEK	比較例 14 TBAF+ NMP/n-BuOAc =0.250/0.750
0	21.7	15.7	21.0	18.3	10.7	36.3	19.7
7	-	-	-	-	-	-	-
10	21.3(98%)	15.7(100%)	-	-	10.0(93%)	23.0(63%)	-
11	-	-	19.0(90%)	18.0(98%)	-	-	6.3(32%)
14	-	-	-	-	-	-	-
20	19.7(91%)	15.3(97%)	19.0(90%)	18.0(98%)	10.0(93%)	15.0(41%)	-
21	-	-	-	-	-	-	5.7(29%)

産業上の利用可能性

[0089] 本開示の組成物は、半導体ウェハの薄型化プロセスで使用される接着剤、特にポリオルガノシロキサン化合物を接着性ポリマーとして含む接着剤の残留物をデバイスウェハ上から分解洗浄する用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 第四級フッ化アルキルアンモニウム又は第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物と、非プロトン性溶媒とを含む組成物であって、前記非プロトン性溶媒が、

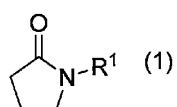
(A) 窒素原子上に活性水素を有さない炭素原子数4以上のN-置換アミド化合物、及び

(B) エーテル化合物

を含む、組成物。

[請求項2] 前記(A) N-置換アミド化合物が式(1)：

[化1]



(式(1)において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。

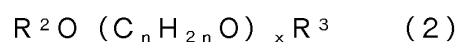
)

で表される2-ピロリドン誘導体化合物である、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記(A) N-置換アミド化合物が、式(1)においてR¹がメチル基又はエチル基である2-ピロリドン誘導体化合物である、請求項2に記載の組成物。

[請求項4] 前記(B) エーテル化合物の引火点が21℃以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項5] 前記(B) エーテル化合物が、式(2)：

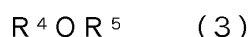


(式(2)において、R²及びR³はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、及びt-ブチル基からなる群より選択されるア

ルキル基を表し、 n は2又は3であり、 x は1～4の整数である。)で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6] 前記グリコールのジアルキルエーテルが、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルである、請求項5に記載の組成物。

[請求項7] 前記(B)エーテル化合物が、式(3)：



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルをさらに含む、請求項5又は6のいずれかに記載の組成物。

[請求項8] 前記非プロトン性溶媒100質量%に対して、前記(A)N-置換アミド化合物の含有量が15～85質量%であり、前記(B)エーテル化合物の含有量が85～15質量%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項9] 前記第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量が、0.01～10質量%である、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項10] 前記第四級フッ化アルキルアンモニウムが、 $R^6R^7R^8R^9N^+F^-$ で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $R^6\sim R^9$ がそれぞれ独立してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項11] 接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項12] 前記接着性ポリマーがポリオルガノシロキサン化合物である、請求項11に記載の組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物を用いて基材上の接

着性ポリマーを洗浄する方法。

[請求項14] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物を用いてデバイスウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む、デバイスウェハの製造方法。

[請求項15] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物を用いて支持ウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む、支持ウェハの再生方法。