

明 細 書

発明の名称：

半導体基板の洗浄方法、加工された半導体基板の製造方法及び剥離用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の洗浄方法、加工された半導体基板の製造方法及び剥離用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来２次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハは、より一層の集積化を目的に平面を更に３次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この３次元積層はシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハ（ここでは単にウエハとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならない、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハは、切断されたり変形したりすることがあり、そのようなことが生じない様に、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の平面方向に交差する方向、すなわち、縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。また、加工工程で１５０℃以上の高温になることがあり、更に、耐熱性も求められる。

[0004] このような事情の下、半導体分野においては、仮接着剤として、これらの性能を備え得るポリシロキサン系接着剤が主に用いられる。そして、ポリシロキサン系接着剤を用いたポリシロキサン系接着では、薄化した基板を剥離した後に基板表面に接着剤残留物が残存することがよくあるが、その後の工程での不具合を回避するために、この残留物を除去し、半導体基板表面の洗浄を行うための洗浄剤組成物に開発がなされてきている（例えば特許文献1、2）。特許文献1には、極性非プロトン性溶剤と第四級アンモニウム水酸化物とを含むシロキサン樹脂の除去剤が開示され、特許文献2には、フッ化アルキル・アンモニウムを含む硬化樹脂除去剤が開示されている。しかしながら、昨今の半導体分野では、新たな洗浄剤組成物への要望が常に存在し、効果的な洗浄剤組成物や洗浄方法への要望は常に存在する。

[0005] 一方、半導体ウエハは、例えば金属の導電性材料からなる bumps を介して半導体チップと電氣的に接続しており、このような bumps を備えるチップを用いることで、半導体パッケージングの小型化が図られている。

この点、銅やスズといった金属から bumps は、耐腐食性に乏しいことから、支持体やウエハの接着剤残留物を除去するための洗浄剤組成物で損傷を受けるという課題があり（特許文献3）、基板の洗浄の際に bumps を腐食しないことが、洗浄剤組成物や洗浄方法に求められる事項の一つとして挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2014/092022号

特許文献2：米国特許第6818608号

特許文献3：韓国特許公開2018-0066550号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、例えばシロキサン系接着剤を用いて得られる接着層をその表面に有する半導体基板上から、半導体基板のバンプへのダメージを低減又は抑制しつつ、当該接着層を好適に且つ容易に除去するための半導体基板の洗浄方法、そのような洗浄方法を含む加工された半導体基板の製造方法、及びそのような洗浄方法に用いられる剥離用組成物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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、半導体基板上の接着層を、特にヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含むシロキサン系接着剤から得られる硬化膜である接着層を、所定の量以上の所定のエーテル化合物及び／又は所定のチオエーテル化合物を溶媒として含み、塩を含まない剥離用組成物を用いることで、半導体基板のバンプへのダメージを低減又は抑制しつつ、効率的に且つ容易に剥離できることを見出し、本発明を完成させた。

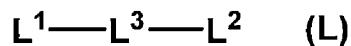
[0009] すなわち、本発明は、

1. 半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含む、半導体基板の洗浄方法であって、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（L）で表される有機溶媒を80質量%以上含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法、

[化1]



（式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数2～5のアルキル基を表し、 L^3 は、O又はSを表す。）

2. 上記溶媒が、上記式（L）で表される有機溶媒を85質量%以上含む1の半導体基板の洗浄方法、

3. 上記溶媒が、上記式（L）で表される有機溶媒からなる2の半導体基板

の洗浄方法、

4. 上記 L^1 及び L^2 が、同一の基である1～3のいずれかの半導体基板の洗浄方法、

5. 上記炭素数2～5のアルキル基が、エチル基、 n -プロピル基又は n -ブチル基である4の半導体基板の洗浄方法、

6. 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分(S)を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする1～5のいずれかの半導体基板の洗浄方法、

7. 上記接着剤成分(S)が、シロキサン系接着剤を含む6の半導体基板の洗浄方法、

8. 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分(A)を含む7の半導体基板の洗浄方法、

9. 半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第1工程、得られた積層体の半導体基板を加工する第2工程、

支持基板から、半導体基板及び接着層を分離する第3工程、及び

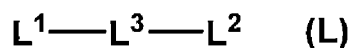
半導体基板上の接着層を剥離用組成物を用いて剥離する第4工程

を含む、加工された半導体基板の製造方法において、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式(L)で表される有機溶媒を80質量%以上含むことを特徴とする加工された半導体基板の製造方法、

[化2]



(式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数2～5のアルキル基を表し、 L^3 は、O又はSを表す。)

10. 上記溶媒が、上記式 (L) で表される有機溶媒を 85 質量%以上含む
9の加工された半導体基板の製造方法、

11. 上記溶媒が、上記式 (L) で表される有機溶媒からなる 10の加工さ
れた半導体基板の製造方法、

12. 上記 L^1 及び L^2 が、同一の基である 9～11のいずれかの加工された半
導体基板の製造方法、

13. 上記炭素数 2～5 のアルキル基が、エチル基、*n*-プロピル基又は *n*-
ブチル基である 12の加工された半導体基板の製造方法、

14. 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキ
シ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド
接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも 1 種を含む接着
剤成分 (S) を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とす
る 9～13のいずれかの加工された半導体基板の製造方法、

15. 上記接着剤成分 (S) が、シロキサン系接着剤を含む 14の加工され
た半導体基板の製造方法、

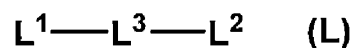
16. 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリ
オルガノシロキサン成分 (A) を含む 15の加工された半導体基板の製造方
法、

17. 半導体基板を洗浄する際に上記半導体基板上の接着層を剥離するため
に用いられる剥離用組成物であって、

溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式 (L) で表される有機溶媒を 80 質量%以上含むことを特
徴とする剥離用組成物、

[化3]



(式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数 2～5 のアルキル基を表
し、 L^3 は、O 又は S を表す。)

18. 上記溶媒が、上記式（L）で表される有機溶媒を85質量%以上含む17の剥離用組成物、
19. 上記溶媒が、上記式（L）で表される有機溶媒からなる18の剥離用組成物、
20. 上記 L^1 及び L^2 が、同一の基である17～19のいずれかの剥離用組成物、
21. 上記炭素数2～5のアルキル基が、エチル基、*n*-プロピル基又は*n*-ブチル基である20の剥離用組成物、
22. 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする17～21のいずれかの剥離用組成物、
23. 上記接着剤成分（S）が、シロキサン系接着剤を含む22の剥離用組成物、
24. 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む23の剥離用組成物
- を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明の半導体基板の洗浄方法を用いることで、例えばシロキサン系接着剤を用いて得られる接着層をその表面に有する半導体基板上から、当該接着層を好適に且つ容易に除去できるため、高効率で良好な半導体素子の製造を期待できる。

特に、接着層を有する半導体基板がバンプを備える場合、バンプへのダメージを回避又は抑制しつつ、当該接着層を好適に且つ容易に除去できるため、高効率且つ高信頼性で良好な半導体素子の製造を期待できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、半導体基板上の接着層を、剥離用組成

物を用いて剥離する工程を含み、上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、上記溶媒が、式 (L) で表される有機溶媒を 80 質量%以上含むものである。

[0012] [化4]



[0013] 半導体基板は、例えば、ウエハーであり、その具体例としては、直径 300 mm、厚さ 770 μ m 程度のシリコンウエハー等が挙げられるが、これに限定されない。

[0014] かかる半導体基板上の接着層は、例えば、接着剤成分 (S) を含む接着剤組成物から得られる膜である。

このような接着剤成分 (S) は、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられる。

これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れることから、接着剤成分 (S) としては、シロキサン系接着剤が好ましい。

[0015] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分 (A) を含み、より好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分 (A) は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q 単位)、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M 単位)、 $R^4R^5SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D 単位) 及び $R^6SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むポリシロキサン (A1) と、白金族金属系触媒 (A2) とを含み、上記ポリシロキサン (A1) は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q' 単位)、 $R^1'R^2'R^3'SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M' 単位)

)、 $R^{4'} R^{5'} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D' 単位) 及び $R^{6'} SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、上記 M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン (a 1) と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q'' 単位)、 $R^{1''} R^{2''} R^{3''} SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M'' 単位)、 $R^{4''} R^{5''} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D'' 単位) 及び $R^{6''} SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T'' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、上記 M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン (a 2) とを含む。

[0016] $R^1 \sim R^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0017] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも 1 つは、アルケニル基である。

[0018] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも 1 つは、水素原子である。

[0019] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常 1～40 であり、好ましくは 30 以下、より好ましくは 20 以下、より一層好ましくは 10 以下である。

[0020] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*

ーペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、メチル基が好ましい。

[0021] 環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-*n*-プロピル-シクロプロピル基、2-*n*-プロピル-シクロプロピル基、1-*i*-プロピル-シクロプロピル基、2-*i*-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘブチル基、ビ

シクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0022] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常2～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0023] アルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-

ーブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-
 ーブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-
 ーブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチル
 エテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-
 ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基
 、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基
 、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基
 、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基
 、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル
 -3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピ
 ル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブ
 テニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-ブ
 ロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロ
 ペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-
 メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-
 プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-
 メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、
 2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル
 基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテ
 ニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテ
 ニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペ
 ンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シク
 ロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル
 基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が挙げられるが、
 これらに限定されない。

中でも、エテニル基、2-プロペニル基が好ましい。

[0024] 上述の通り、ポリシロキサン (A1) は、ポリオルガノシロキサン (a1
) とポリオルガノシロキサン (a2) を含むが、ポリオルガノシロキサン (

a 1) に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる水素原子 (Si-H 基) とが白金族金属系触媒 (A 2) によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。

[0025] ポリオルガノシロキサン (a 1) は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、上記 M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0026] Q' 単位、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群から選ばれる 2 種以上の好ましい組み合わせとしては、(Q' 単位と M' 単位)、(D' 単位と M' 単位)、(T' 単位と M' 単位)、(Q' 単位と T' 単位と M' 単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0027] また、ポリオルガノシロキサン (a 1) に包含されるポリオルガノシロキサンが 2 種以上含まれる場合、(Q' 単位と M' 単位) と (D' 単位と M' 単位) との組み合わせ、(T' 単位と M' 単位) と (D' 単位と M' 単位) との組み合わせ、(Q' 単位と T' 単位と M' 単位) と (T' 単位と M' 単位) との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0028] ポリオルガノシロキサン (a 2) は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、上記 M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 2) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0029] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群から選ばれる 2 種以上の好ましい組み合わせとしては、(M'' 単位と D'' 単位)、(Q'' 単位と M'' 単位)、(Q'' 単位と T'' 単位と M'' 単位) が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0030] ポリオルガノシロキサン (a 1) は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、 $R^{1'}$ ～ $R^{6'}$ で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは 0.1 モル％～50.0 モル％、より好ましくは 0.5 モル％～30.0 モル％であり、残りの $R^{1'}$ ～ $R^{6'}$ はアルキル基とすることができる。
- [0031] ポリオルガノシロキサン (a 2) は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、 $R^{1''}$ ～ $R^{6''}$ で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは 0.1 モル％～50.0 モル％、より好ましくは 10.0 モル％～40.0 モル％であり、残りの $R^{1''}$ ～ $R^{6''}$ はアルキル基とすることができる。
- [0032] ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) とを含むものであるが、好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる Si-H 結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0 : 0.5 ～ 1.0 : 0.66 の範囲である。
- [0033] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の重量平均分子量は、それぞれ、通常 500～1,000,000 であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 5,000～50,000 である。

なお、本発明における重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC 装置（東ソー（株）製 EcoSEC, HLC-8320GPC）及び GPC カラム（東ソー（株）製 TSKgel SuperMulti-poreHZ-N, TSKgel SuperMulti-poreHZ-H）を用い、カラム温度を 40℃ とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を 0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0034] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、それぞれ、通常 10~1000000 (mPa・s) であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 50~10000 (mPa・s) である。なお、本発明における粘度は、25℃において E 型回転粘度計で測定した値である。

[0035] ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0036] 好ましい態様においては、接着剤成分 (S) は、上述のポリシロキサン (A 1) とともに、白金族金属系触媒 (A 2) を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン (a 1) のアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) の Si-H 基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0037] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第 2 白金、塩化白金酸、塩化白金酸と 1 価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体が挙げられるが、これに限定されない。

白金族金属系触媒 (A 2) の量は、通常、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の合計量に対して、1.0~50.0 ppm の範囲である。

[0038] ポリオルガノシロキサン成分 (A) は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤 (A 3) を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノ

ール、1, 1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、ポリオルガノシロキサン(a 1)及びポリオルガノシロキサン(a 2)の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

[0039] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分(B)を含んでいてもよい。このような剥離剤成分(B)を、本発明で用いる接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような剥離剤成分(B)として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0040] 剥離剤成分(B)であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常100000~2000000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200000~1200000、より好ましくは300000~900000であり、その分散度は、通常1.0~10.0であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは1.5~5.0、より好ましくは2.0~3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、上述の方法で測定することができる。

[0041] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば $R^{11}R^{12}SiO_2/2$ で表されるシロキサン単位(D¹⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0042] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

[0043] また、エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、1, 2-エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であっても

よい。

[0044] エポキシ基を含む有機基の具体例としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明において、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0045] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D¹⁰単位)を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

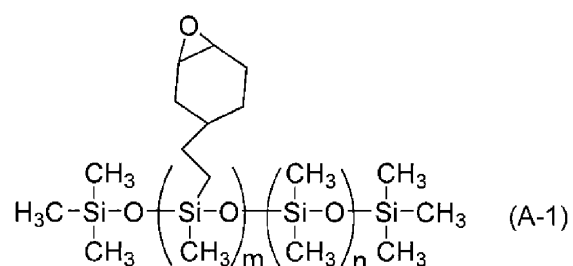
[0046] 好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0047] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましく、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、接着剤組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

[0048] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(A-1)で表される商品名CMS-227(ゲレスト社製、重量平均分子量27,000)、式(A-2)で表される商品名ECMS-327(ゲレスト社製、重量平均分子量28,800)、式(A-3)で表される商品名KF-101(信越化学工業(株)製、重量平均分子量31,800)、式(A-4)で表される商品名KF-1001(信越化学工業(株)製、重量平均分子量55,600)、式(A-5)で表される商品名KF-1005(信越化学

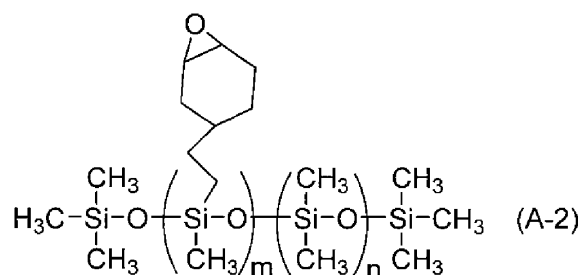
工業（株）製、重量平均分子量 11,500）、式（A-6）で表される商品名 X-22-343（信越化学工業（株）製、重量平均分子量 2,400）、式（A-7）で表される商品名 BY16-839（ダウコーニング社製、重量平均分子量 51,700）、式（A-8）で表される商品名 ECMS-327（ゲレスト社製、重量平均分子量 28,800）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0049] [化5]



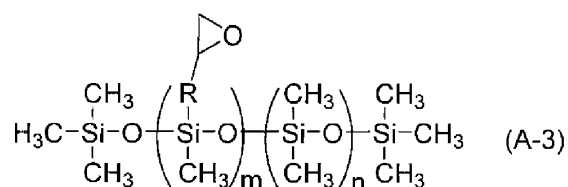
（m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。）

[0050] [化6]



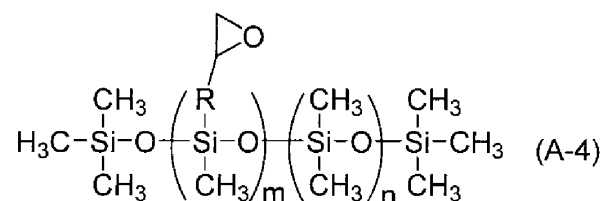
（m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。）

[0051] [化7]



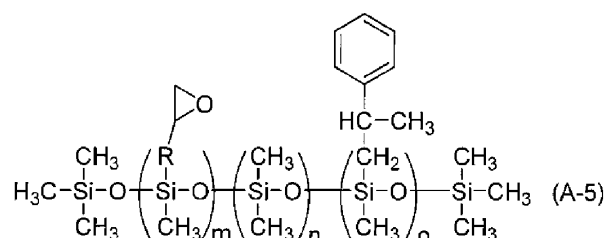
（m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。）

[0052] [化8]



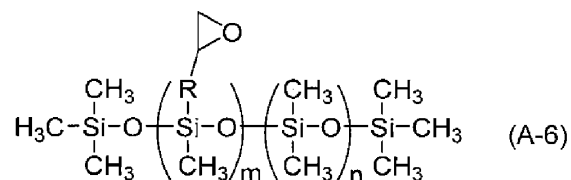
(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0053] [化9]



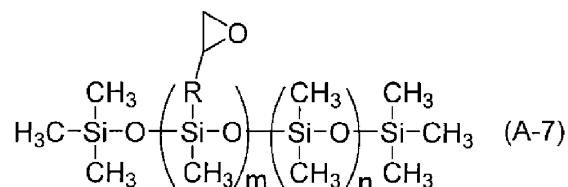
(m、n及びoはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0054] [化10]



(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

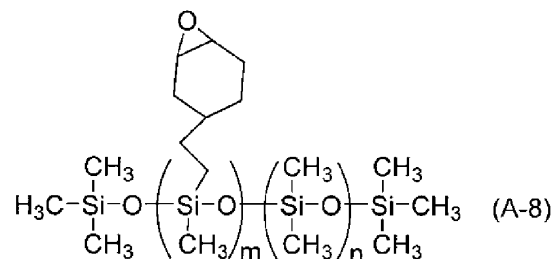
[0055] [化11]



(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアル

キレン基である。)

[0056] [化12]



(m 及び n はそれぞれ繰り返し単位の数である。)

[0057] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（ D^{200} 単位）、好ましくは $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（ D^{20} 単位）を含むものが挙げられる。

[0058] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

R²¹は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、R²¹としては、メチル基が好ましい。

メチル基含有ポリオルガノシロキサンとの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0059] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0060] ある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンは具体例としては、D²⁰⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とT単

位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0061] 好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{20} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0062] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの粘度は、通常1,000~2,000,000 mm^2/s であるが、好ましくは10,000~1,000,000 mm^2/s である。なお、メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、典型的には、ポリジメチルシロキサンからなるジメチルシリコンオイルである。この粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス (cSt) = mm^2/s である。動粘度は、動粘度計で測定することができる。また、粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) を密度 (g/cm^3) で割って求めることもできる。すなわち、25℃で測定したE型回転粘度計による粘度と密度から求めることができる。動粘度 (mm^2/s) = 粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) / 密度 (g/cm^3) という式から算出することができる。

[0063] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、ワッカーケミ社製 WACKERSILICONE FLUID AK シリーズや、信越化学工業(株)製 ジメチルシリコンオイル (KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル (KF-995) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{31}R^{32}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものが挙げられる。

[0065] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル

基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0066] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、上記 Q 単位、M 単位及び／又は T 単位を含んでいてもよい。

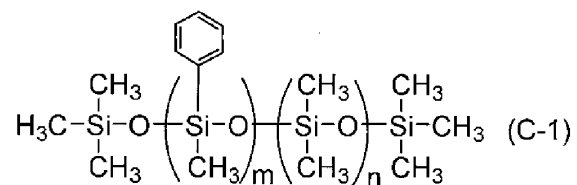
[0067] 好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と Q 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と M 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と Q 単位と M 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と M 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位と Q 単位と M 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0068] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常 1, 500～500, 000 であるが、接着剤組成物中での析出抑制の観点等から、好ましくは 100, 000 以下である。

[0069] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (C-1) で表される商品名 PMM-1043 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量 67, 000、粘度 30, 000 mm²/s)、式 (C-2) で表される商品名 PMM-1025 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量 25, 200、粘度 500 mm²/s)、式 (C-3) で表される商品名 KF50-3000CS (信越化学工業 (株) 製、重量平均分子量 39, 400、粘度 3000 mm²/s)、式 (C-4) で表される商品名 TSF431 (MOMENTIVE 社製、重量平均分子量 1, 800、粘度 100 mm²/s)、式 (C-5) で表される商品名 TSF433 (MOMENTIVE 社製、重量平均分子量 3, 000、粘度 450 mm²/s)、式 (C-6) で表される商品名 PDM-0421 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量 6, 200、粘度 100 mm²/s)、式 (C-7) で表される商品名 PDM-0821 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量 8, 600、粘度 1

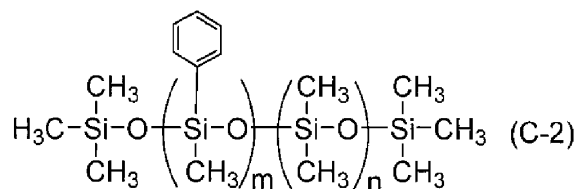
25 mm²/s)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0070] [化13]



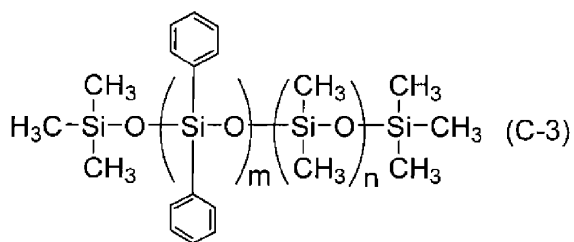
(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0071] [化14]



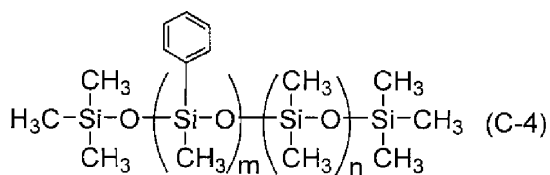
(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0072] [化15]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

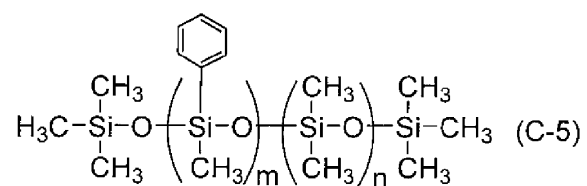
[0073] [化16]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

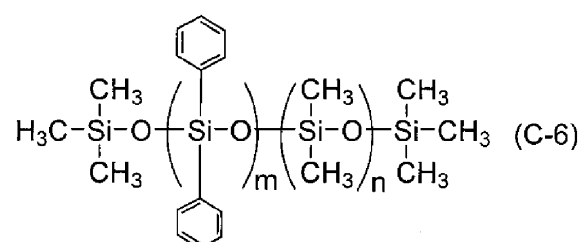
[0074]

[化17]



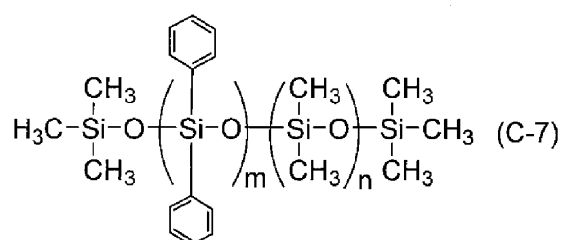
(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0075] [化18]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0076] [化19]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0077] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分(A)とともに、剥離剤成分(B)を含み、より好ましい態様においては、剥離剤成分(B)として、ポリオルガノシロキサンを含む。

[0078] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分(S)と剥離剤成分(B)とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分(S)と成分(B)との比率は、質量比で、好ましくは99.9:0.1、より好ましくは99.9:0.1~75:25、最も好ましくは99.9:0.1~75:25。

25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分(A)が含まれる場合、成分(A)と成分(B)との比率は、質量比で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

[0079] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK(メチルイソブチルケトン)、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0081] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、10~90質量%程度の範囲である。

[0082] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500~20,000mPa・s、好ましくは1,000~5,000mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0083] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分(S)と、用いる場合には剥離剤成分(B)及び溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接

着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0084] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、上述の通り、半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含み、上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、上記溶媒が、式（L）で表される有機溶媒を80質量%以上含む。

ここで、式（L）で表される有機溶媒は、1種単独であっても、2種以上であってもよい。

[0085] 上記式（L）中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数2～5のアルキル基を表し、 L^3 は、O又はSを表す。

[0086] 炭素数2～5のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、より好ましくは直鎖状である。

[0087] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0088] 環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0089] 短時間での接着層の剥離を再現性よく実現から、炭素数2～5のアルキル基は、好ましくは、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチ

ル基であり、より好ましくは、エチル基、*n*-プロピル基又は*n*-ブチル基である。

[0090] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、 L^1 及び L^2 は、同一の基であることが好ましい。

[0091] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、式(L)で表される有機溶媒の好ましい例としては、ジ(*n*-ブチル)エーテル、ジエチルエーテル、ジ(*n*-ペンチル)エーテル、ジ(*n*-プロピル)スルフィド等が挙げられる。

[0092] 本発明で用いる剥離用組成物は、塩を含むものではない。

このような塩の具体例としては、この種の用途に用いられるものが挙げられ、典型的には、接着層や接着層残渣の除去の促進等を目的として添加される、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムフルオリド（フッ化テトラブチルアンモニウムともいう）等のアンモニウム塩である。

本発明で用いる剥離用組成物は、式(L)で表される有機溶媒を含むので、このような塩を含有させる必要はない。

このような塩は、基板、特にバンプ付き基板等への腐食等のダメージを引き起こし得るため、本発明では、塩を含まない剥離用組成物を用いる。但し、剥離用組成物を構成するバルクの溶媒に、塩が不純物として当初から微量含まれる場合には、その塩の存在までも否定するわけではない。

[0093] 本発明で用いる剥離用組成物が含む溶媒中、上記式(L)で表される有機溶媒の含有量は、80質量%以上であるが、好ましくは85質量%以上、より好ましくは87質量%以上、より一層好ましくは89質量%以上である。上記式(L)で表される有機溶媒の含有量を、このような範囲とすることで短い時間での接着層の剥離を実現できる一方、当該含有量が当該範囲外となると、剥離時間が顕著に長くなるため好ましくない。

[0094] 最も好ましくは、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、上記式(L)で表される有機溶媒からなる。

この場合、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、上記式（L）で表される有機溶媒のみから完全に構成され、その他の溶媒を不純物として含まないことが理想であるが、精製による純度向上にも限界が存在し、技術的にそれは不可能である。

従って、本発明において、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、溶媒として意図して用いられたものが上記式（L）で表される有機溶媒のみからなるものであって、水、構造上又は性質上類似するため分離が容易でない有機溶媒等の不純物が、バルクの上記式（L）で表される有機溶媒に含まれることまでをも否定するものではない。

このような事情から、上記剥離用組成物に含まれる溶媒が上記式（L）で表される有機溶媒からなる場合、上記剥離用組成物に含まれる溶媒中、上記式（L）で表される有機溶媒の含有量は、ガスクロマトグラフィーによる純度の値として、完全に100%とならないこともあり得、通常94%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは96%以上、より一層好ましくは97%以上、更に好ましくは98%以上、更に一層好ましくは99%以上である。

[0095] 本発明においては、半導体基板上の接着層を剥離用組成物に継続的に接触させることで当該接着層を膨潤させて、半導体基板から剥離させる。

半導体基板上の接着層を剥離用組成物に継続的に接触させる方法は、半導体基板上の接着層が、剥離用組成物に時間的継続性をもって接触する限り特に限定されるものではなく、この時間的継続性には、接着層が常に剥離用組成物に接触している場合だけでなく、例えば、接着層と有機溶媒との接触を一定時間行った後、当該接触を一度休止し、再度当該接触を行う場合やこれを繰り返す場合も含まれ、また、半導体基板上の接着層全体が剥離用組成物に接触している場合だけでなく、接着層の一部が剥離用組成物に接触している場合も含まれるが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、半導体基板上の接着層が、剥離用組成物に常に接触している態様が好ましく、また、半導体基板上の接着層全体が、剥離用組成物に接触している態様が好

ましい。

[0096] 従って、本発明の好ましい態様においては、半導体基板上の接着層を、上記接着層を剥離用組成物に浸漬させることによって膨潤させて、半導体基板から剥離する又は半導体基板上の接着層を、上記接着層上に継続的に剥離用組成物を供給することによって膨潤させて、半導体基板から剥離する。

[0097] 半導体基板上の接着層を剥離用組成物に浸漬するためには、例えば、接着層が付いた半導体基板を剥離用組成物に浸漬すればよい。

浸漬時間は、接着層の膨潤が起こり、接着層が半導体基板から剥離される限り特に限定されるものではないが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、5秒以上であり、プロセス上のスループットの観点から、5分以下である。

[0098] 半導体基板上の接着層を剥離用組成物に浸漬させる際、剥離用組成物中で接着層が付いた半導体基板を動かす、剥離用組成物を対流させる、超音波によって剥離用組成物を振動させる等して、接着層の剥離を促進してもよい。

[0099] 剥離用組成物中で接着層が付いた半導体基板を動かすためには、例えば、揺動洗浄機、パドル式洗浄機等を用いればよく、このような洗浄機を用いれば、接着層が付いた半導体基板を乗せた台が上下若しくは左右に動き又は回転することによって、半導体基板上の接着層が相対的に対流を受け、或いはその動き又は回転によって生まれた対流を半導体基板上の接着層が受け、半導体基板上の接着層の膨潤だけでなく、半導体基板からの接着層の剥離が促進される。

[0100] 剥離用組成物を対流させるためには、上述の揺動洗浄機やパドル式洗浄機のほか、例えば、典型的には、接着層が付いた半導体基板はステージ等に固定された状態で、その周りの剥離用組成物が攪拌機によって対流している状態を実現できる対流洗浄機を用いればよい。

[0101] 超音波によって剥離用組成物を振動させるためには、超音波洗浄機や超音波プローブを用いればよく、その条件は、通常、20kHz～5MHzである。

[0102] 半導体基板上の接着層上に継続的に剥離用組成物を供給するためには、半導体基板上の接着層に向かって剥離用組成物を継続的に当てればよい。一例を挙げれば、半導体基板上の接着層が上を向いている場合であれば、例えば、半導体基板上の接着層の上方（斜め上方を含む）から、洗浄装置のノズル等によって、棒状又は霧状の、好ましくは棒状の剥離用組成物を半導体基板上の接着層の上に時間的継続性をもって供給する。この場合における時間的継続性も、半導体基板上の接着層の上に剥離用組成物が常に供給される場合だけでなく、例えば、剥離用組成物の供給を一定時間行った後、当該供給を一度休止し、再度当該供給を行う場合やこれを繰り返す場合も含まれるが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、剥離用組成物は、半導体基板上の接着層の上に常に供給されることが好ましい。

[0103] 半導体基板上の接着層の上に剥離用組成物を棒状で供給する際、その流量は、通常200～500mL／分である。

[0104] 本発明のある態様においては、剥離用組成物に常に接触している状態を実現するため、例えば蒸気洗浄機を用いて、半導体基板上の接着層を剥離用組成物の蒸気と接触させてもよい。

[0105] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、剥離した接着層を取り除く工程を含んでいてもよい。

剥離した接着層を取り除く方法は、半導体基板の上から剥離した接着層が除去される限り特に限定されるものではなく、接着層が付いた半導体基板を剥離用組成物に浸漬する場合には、剥離用組成物から半導体基板を取り出すことなく、剥離した接着層を除いてもよく、或いは、剥離用組成物から半導体基板を取り出して、剥離した接着層を除去してもよい。この際、単に剥離用組成物から半導体基板を取り出すことで、剥離した接着層が自然に剥離用組成物中に残り、その大部分を取り除くことができる場合もある。

[0106] 剥離した接着層を除去する方法の具体例としては、装置を用いて吸着又は吸引して除去する、エアガン等の気体で吹き飛ばして除去する、半導体基板を上下若しくは左右に動かし又は回転させることによる遠心力等により除去

する等の方法が挙げられるが、これらに限定されない。

[0107] 剥離した接着層を除去した後、必要であれば、定法に従い、半導体基板の乾燥等を行う。

[0108] 本発明の半導体基板の洗浄方法に用いる剥離用組成物も、本発明の対象である。本発明の剥離用組成物は、半導体基板上の接着層を当該半導体基板から剥離するために用いられるものであって、好ましい態様や諸条件については、上述の通りである。本発明の剥離用組成物は、当該組成物を構成する溶媒を必要があれば任意の順序で混合することで製造することができる。その際、必要があればろ過等をしてよい。

[0109] 以上説明した本発明の半導体基板の洗浄方法を用いることで、半導体基板、特に半導体基板の bumps へのダメージを抑制しつつ、半導体基板の基板上の接着層、特にヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含むシロキサン系接着剤から得られる硬化膜である接着層を効率的に取り除くことが可能となり、高効率で良好な半導体素子の製造を期待できる。

[0110] このような本発明の洗浄方法の洗浄対象である半導体基板は、上述したシリコンウエハー等のシリコン半導体基板のほか、例えば、ゲルマニウム基板、ガリウムヒ素基板、ガリウムリン基板、ガリウムヒ素アルミニウム基板、アルミメッキシリコン基板、銅メッキシリコン基板、銀メッキシリコン基板、金メッキシリコン基板、チタンメッキシリコン基板、窒化ケイ素膜形成シリコン基板、酸化ケイ素膜形成シリコン基板、ポリイミド膜形成シリコン基板、ガラス基板、石英基板、液晶基板、有機 EL 基板等の各種基板をも含む。

[0111] 半導体プロセスにおける本発明の半導体基板の洗浄方法の使用例としては、TSV等の半導体パッケージ技術に用いられる薄化等の加工された半導体基板の製造方法における使用が挙げられる。

具体的には、半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第1工程、得られた積層体の半導体基板を加

工する第2工程、加工した半導体基板及び接着層と支持基板とを分離する第3工程及び加工した半導体基板上から接着層を除去し、加工した半導体基板を洗浄する第4工程を含む、薄化等の加工がされた半導体基板の製造方法であって、この第4工程において、本発明の半導体基板の洗浄方法が使用される。

[0112] 第1工程において接着層を形成するために用いられる接着剤組成物としては、上述の各種接着剤を使用し得るが、本発明の半導体基板の洗浄方法は、ポリシロキサン系接着剤から得られる接着層を取り除くために効果的であり、ヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)を含むポリシロキサン系接着剤から得られる接着層を取り除くためにより効果的である。

従って、以下、ポリシロキサン系接着剤(接着剤組成物)を用いて得られる接着層を用いて加工された半導体基板を製造する際に、当該接着層を本発明の洗浄方法によって取り除く例について説明するが、本発明は、これに限定されるわけではない。

[0113] まず、半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第1工程について説明する。

[0114] ある態様においては、かかる第1工程は、半導体基板又は支持基板の表面に接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、半導体基板と支持基板とを接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする工程とを含む。

その他の態様においては、かかる第1工程は、例えば、半導体基板のウエハーの回路面に接着剤組成物を塗布し、それを加熱して接着剤塗布層を形成する工程と、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して剥離剤塗布層を形成する工程と、半導体基板の接着剤塗布層と、支持基板の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱

処理を実施することにより、積層体とする工程とを含む。なお、接着剤組成物を半導体基板に、剥離剤組成物を支持基板にそれぞれ塗布し、加熱したが、いずれか一方の基板に、接着剤組成物及び剥離剤組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよい。

上記各態様において、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類や剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で決定される。

[0115] ここで、例えば、半導体基板がウエハーであり、支持基板が支持体である。接着剤組成物を塗布する対象は、半導体基板と支持基板のいずれか一方でも又は両方でもよい。

[0116] ウエハーとしては、例えば直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーやガラスウエハーが挙げられるが、これらに限定されない。

特に、本発明の半導体基板の洗浄方法は、バンプ付き半導体基板のバンプへのダメージを抑制しつつ、効果的に基板を洗浄できる。

このようなバンプ付き半導体基板の具体例としては、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプ等のバンプを有するシリコンウエハーが挙げられ、通常、バンプ高さ1~200 μ m程度、バンプ径1~200 μ m、バンプピッチ1~500 μ mという条件から適宜選択される。

めっきバンプの具体例としては、SnAgバンプ、SnBiバンプ、Snバンプ、AuSnバンプ等のSnを主体とした合金めっき等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0117] 支持体（キャリア）は、特に限定されるものではないが、例えば直径300mm、厚さ700 μ m程度のシリコンウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

[0118] 剥離剤組成物としては、この種の用途に用いられる剥離剤成分を含む組成物が挙げられる。

[0119] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法であ

る。なお、別途スピンコート法などで塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を貼付する方法を採用してもよく、これも塗布又は塗布膜という。

[0120] 塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、所望の接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

[0121] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、架橋剤、酸発生剤、酸等の種類や量、溶媒が含まれるか否か、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な硬化を実現する観点から、120℃以上であり、過度の硬化を防ぐ観点から、好ましくは260℃以下であり、その加熱時間は通常1～10分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0122] 接着剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500μmである。

[0123] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常5～500μmである。

[0124] 加熱処理は、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点、剥離剤塗布層の好適な硬化を実現する観点等を考慮して、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分や剥離剤成分の過度の硬化や不要な変質を抑制・回避する観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、接着能や剥離能を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

[0125] 減圧処理は、半導体基板、接着剤塗布層及び支持基板を、又は半導体基板、接着剤塗布層、剥離剤塗布層及び支持基板を、10～10,000Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0126] 本発明の好ましい態様においては、基板と塗布層とは又は塗布層同士は、

好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0127] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000Nの範囲内である。

[0128] 後加熱温度は、十分な硬化速度を得る観点から、好ましくは120℃以上であり、基板、接着剤成分、剥離剤成分等の変質を防ぐ観点から、好ましくは260℃以下である。加熱時間は、硬化によるウエハーの好適な接合を実現する観点から、通常1分以上であり、さらに接着剤の物性安定化の観点等から、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による接着層への悪影響等を回避する観点から、通常180分以下、好ましくは120分以下である。加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

なお、後加熱処理の一つの目的は、接着剤成分（S）をより好適に硬化させることである。

[0129] 次に、以上説明した方法で得られた積層体の半導体基板を加工する第2工程について説明する。

本発明で用いる積層体に施される加工の一例としては、半導体基板の表面の回路面とは反対の裏面の加工が挙げられ、典型的には、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。このような薄化されたウエハーを用いて、シリコン貫通電極（TSV）等の形成を行い、次いで支持体から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持体に接着された状態で250～350℃の熱が付加されるが、本発明で用いる積層体が含む接着層は、その熱に対する耐熱性を有している。

例えば、直径300mm、厚さ770μm程度のウエハーは、表面の回路面とは反対の裏面を研磨して、厚さ80～4μm程度まで薄化することがで

きる。

[0130] 加工した半導体基板及び接着層と支持基板とを分離する第3工程について説明する。

第3工程では、加工された半導体基板及び接着層と、支持基板とを分離する。この際、剥離層が積層体に含まれる場合は、通常、支持基板とともに、剥離層も取り除く。

加工された半導体基板及び接着層と、半導体基板とを分離する方法は、接着層とそれと接する剥離層又は支持基板との間で剥離すればよく、そのような剥離方法としては、レーザー剥離、鋭部を有する機材による機械的な剥離、マニュアルで引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0131] 次に、加工した半導体基板の上の接着層を除去し、加工した半導体基板を洗浄する第4工程について説明する。

第4工程は、半導体基板上の接着層を、本発明の洗浄方法により取り除く工程であり、具体的には、例えば、薄化基板上の接着層を本発明の洗浄方法によって効率的に取り除く。この際の諸条件は、上述した通りである。

[0132] 第4工程の後、必要があれば、塩を含む洗浄剤組成物によって、半導体基板上に残る接着層残渣を除去してもよいが、半導体基板、特にバンプを有する半導体基板のバンプへのダメージが生じないように注意する。

[0133] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、上述の第1工程から第4工程までを備えるものであるが、これらの工程以外の工程を含んでもよい。また、第1工程から第4工程に関する上記構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

実施例

[0134] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるわけではない。なお、本発明で用いた装置及び剥離用組成物のために用いた溶媒のガスクロマトグラフィーによる純度は次の通りである。

[装置]

- (1) 自転公転ミキサー：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
- (2) 粘度計：東機産業(株)製 回転粘度計 TVE-22H
- (3) 攪拌機：アズワン(株)製 ミックスローターバリアブル 1-1186-12
- (4) 光学顕微鏡：オリンパス(株)製 半導体/FPD検査顕微鏡 MX61L

[0135] [溶媒]

- N-メチルピロリドン：関東化学(株)製 純度>99.0%
- ジ(n-ブチル)エーテル：東京化成工業(株)製 純度>99.0%
- ジエチルエーテル：関東化学(株)製 純度>99.5%
- ジ(n-プロピル)エーテル：東京化成工業(株)製 純度>98.0%
- ジ(n-プロピル)スルフィド：東京化成工業(株)製 純度>98.0%
- ジ(n-ペンチル)エーテル：東京化成工業(株)製 純度>98.0%
- ジ(n-ブチル)スルフィド：東京化成工業(株)製 純度>98.0%
- 5-ノナノン：東京化成工業(株)製 純度>98.0%

[0136] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器に、(a1)としてビニル基含有MQ樹脂(ワッカーケミ社製)95g、溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製)93.4g及び(A2)として1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール(東京化成工業(株)製)0.41gを加え、自転公転ミキサーで5分間攪拌した。

得られた混合物に、(a2)として粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社製)19.0g、(a1)として粘度200mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社製)29.5g、(B)としてポリジメチルシロキサンで

ある粘度 $1000000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 AK1000000）65.9 g、（A3）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.41 gを加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌した。

その後、得られた混合物に、（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.20 gと（a1）として粘度 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）17.7 gとを自転公転ミキサーで5分間攪拌して別途得られた混合物から14.9 gを加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌し、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。

[0137] [2] 評価用基板の作製

[製造例1]

デバイス側のウエハーとしての $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の Si ウエハー（厚さ $775 \mu\text{m}$ ）に、調製例1で得られた組成物をスピコーターで塗布し、ホットプレートを用いて、 120°C で1.5分間、次いで 200°C で10分間加熱し、ウエハー上に厚さ $60 \mu\text{m}$ の薄膜を形成し、接着層付きウエハーを得た。

[0138] [製造例2]

バンプ付き基板をカットし、 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ のサンプル基板を準備した。なお、1つのサンプル基板当たりのバンプの数は、5044個であり、バンプの構造はピラー部が銅で、キャップ部がスズ銀（銀1.8質量%）およびピラーとキャップの間がニッケルからなっている。

[0139] [3] 剥離時間の計測

[実施例1-1]

製造例1で作製した接着層付きウエハーを、実施例1-1の剥離用組成物としてのジ（n-ブチル）エーテル9 mLに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、11秒であった。

[0140] [実施例1-2]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 1 - 2 の剥離用組成物としてのジ（*n*-ブチル）エーテルと *N*-メチルピロリドンとの混合溶媒（9 : 1（*w/w*））9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、12 秒であった。

[0141] [実施例 2]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 2 の剥離用組成物としてのジエチルエーテル 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、3 秒であった。

[0142] [実施例 3]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 3 の剥離用組成物としてのジ（*n*-プロピル）エーテル 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、5 秒であった。

[0143] [実施例 4]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 4 の剥離用組成物としてのジ（*n*-プロピル）スルフィド 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、12 秒であった。

[0144] [実施例 5]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 5 の剥離用組成物としてのジ（*n*-ペンチル）エーテル 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、23 秒であった。

[0145] [実施例 6]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、実施例 6 の剥離用組成物としてのジ（*n*-ブチル）スルフィド 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、22 秒であった。

[0146] [比較例 1]

製造例 1 で作製した接着層付きウエハーを、比較例 1 の剥離用組成物としての 5-ノナノン 9 mL に浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、36 秒であった。

[0147] 実施例及び比較例の結果を表 1 に示す。表 1 に示される通り、剥離用組成物の溶媒中に式 (L) で表される有機溶媒であるジ (n-ブチル) エーテルやジエチルエーテルを 80 質量%以上含む剥離用組成物を用いた場合 (実施例 1-1 ~ 実施例 6)、式 (L) で表される有機溶媒を含まず、その代わりに、当該有機溶媒と同程度の炭素数を有し、ヘテロ原子も含む構造上類似する化合物であるケトンを含む剥離用組成物 (比較例 1) を用いた場合と比較して、半導体基板上の接着層の剥離時間が極めて短かった。

[0148] [表 1]

	溶媒の種類	剥離時間 (秒)
実施例 1-1	ジ (n-ブチル) エーテル	11
実施例 1-2	ジ (n-ブチル) エーテル / N-メチルピロリドン (9 / 1 (w/w))	12
実施例 2	ジエチルエーテル	3
実施例 3	ジ (n-プロピル) エーテル	5
実施例 4	ジ (n-プロピル) スルフィド	12
実施例 5	ジ (n-ペンチル) エーテル	23
実施例 6	ジ (n-ブチル) スルフィド	22
比較例 1	5-ノナノン	36

[0149] [4] バンプ付き基板へのダメージの観測

[実施例 7]

製造例 2 で作製したサンプル基板を、ジ (n-ブチル) エーテル 9 mL に浸漬し、1 時間静置した後にイソプロパノールとアセトンで洗浄し、光学顕微鏡でバンプダメージの有無を観察した。その結果、バンプダメージは観測されなかった。

[0150] [比較例 2]

テトラブチルアンモニウムフルオリド・3 水和物 (関東化学 (株) 製) 2 g とジ (n-ブチル) エーテル 18 g とを、室温でミックスローターを用いてよく攪拌したが、テトラブチルアンモニウムフルオリドが溶け残った。それ故、溶液の上澄みを回収した。

そして、製造例 2 で作製したサンプル基板を、回収した溶液の上澄み 9 mL

Ｌに浸漬し、１時間静置した後にイソプロパノールとアセトンで洗浄し、光学顕微鏡でバンプダメージの有無を観察した。その結果、サンプル基板の全体に亘り、ダメージを受けたバンプが確認された（ダメージを受けたバンプの推定個数１０００～２０００個）。