

明 細 書

発明の名称： 分解洗浄組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、分解洗浄組成物の製造方法に関する。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ることのできる組成物の生産方法に関する。

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、その裏面に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、必要に応じてデバイスウェハの研磨面（裏面）に、Al、Cu、Ni、Au等を含む金属配線若しくは電極パッド、酸化膜、窒化膜等の無機膜、又はポリイミド等を含む樹脂層が形成される。その後、デバイスウェハの裏面を、リングフレームにより固定された、アクリル粘着層を有するテープに貼り合わせることにより、デバイスウェハがテープに固定される。その後、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。

[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（TB AF）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。TB AF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、TB AF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 TB AF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、TB AFの溶媒として、THFと同様に非プロトン性溶媒のNMP、DMF及びDM 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TB AF／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TB AF溶液のエッチング速度の比較も記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 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

- [0009] T B A F などのフッ素化合物及び溶媒を含む分解洗浄組成物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、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。
- [0010] 本発明者らは、極性の高いフッ素化合物を十分に溶解させ、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すべく、溶媒として非プロトン性のN－置換アミド化合物を使用した場合であっても、分解洗浄組成物の調製後、保存期間の経過に伴い分解洗浄組成物のエッチング速度が低下する場合が生じることを見出した。
- [0011] 本開示は、エッチング速度の保持率を改善する分解洗浄組成物の製造方法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

- [0012] 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、及び窒素原子に水素原子が直接結合していないN－置換アミド化合物を、不活性ガス雰囲気下で混合することにより、エッチング速度の低下を抑制できることを見出した。
- [0013] 即ち本発明は、次の〔1〕～〔14〕を含む。

〔1〕

（A）窒素原子に水素原子が直接結合していないN－置換アミド化合物、及び（B）第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、を含有する分解洗浄組成物の製造方法であって、前記（A）及び（B）を不活性ガス雰囲気下で混合する調製工程を有する、分解洗浄組成物の製造方法。

〔2〕

前記分解洗浄組成物が（C）エーテル化合物をさらに含有し、前記（A）～（C）を不活性ガス雰囲気下で混合する調製工程を有する、〔1〕に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

〔3〕

前記調製工程における前記不活性ガスが窒素ガスである、〔１〕又は〔２〕に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

〔４〕

前記調製工程の後、調製した前記分解洗浄組成物を不活性ガス雰囲気下で容器に封入する封入工程を有する、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の分解洗浄組成物の製造方法。

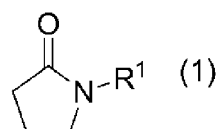
〔５〕

前記封入工程における前記不活性ガスが窒素ガスである、〔４〕に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

〔６〕

前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物が式（１）：

〔化１〕



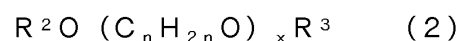
（式（１）において、 R^1 は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）
で表される２－ピロリドン誘導体化合物である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の分解洗浄組成物の製造方法。

〔７〕

前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物が、式（１）において R^1 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、〔６〕に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

〔８〕

前記（Ｃ）エーテル化合物が、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。)

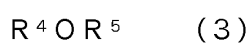
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む、[2]に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[9]

前記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、[8]に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[10]

前記(C)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含む、[2]、[8]又は[9]のいずれかに記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[11]

前記ジアルキルエーテルが、ジブチルエーテルである、[10]に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[12]

前記(B)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]～[11]のいずれかに記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[13]

前記分解洗浄組成物が、接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、[1]～[12]のいずれかに記載の分解洗浄組成物の製造方法。

[14]

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、[13]に記載の分解洗浄組成物の製造方法。

発明の効果

[0014] 本開示の分解洗浄組成物の製造方法は、エッチング速度の保持率を改善することができる。このことは、分解洗浄組成物の長期の保管に有利である。

[0015] 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はみなしてはならない。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0017] 本開示の製造方法により製造される分解洗浄組成物は、溶媒として窒素原子に水素原子が直接結合していないN－置換アミド化合物（本開示において単に「N－置換アミド化合物」ともいう。）を含有する。N－置換アミド化合物は、酸素と接触することにより徐々に酸化されて酸化物を生成することが知られている。例えば、N－メチルピロリドン（NMP）が酸化された場合にはN－メチルスクシンイミドをはじめとするNMP誘導体が生成する。このN－置換アミド化合物の酸化生成物が、分解洗浄組成物中においてフッ化物イオンに対して活性を有する水素原子を有する生成物を生じさせるため、フッ化物イオンの活性を低下させ、その結果エッチング速度が経時で低下するものと考えられる。したがって、エッチング速度を維持するためには、N－置換アミド化合物の酸化を抑制することが望ましいと考えられる。

[0018] ところで、分解洗浄組成物の生産工程は、原料の保管、原料の混合槽への投入、溶媒の添加、攪拌混合、充填、保管等の工程を有する。これらの工程は、通常大気雰囲気気下で行われるため、酸素が溶媒に溶解し、この溶存酸素が徐々に溶媒を酸化させる。したがって、酸素の溶媒への溶解を低減することが望ましい。この観点から、特に、気相と液相の接触頻度が高い攪拌混合工程において気相の酸素濃度を十分に低減することが重要である。とりわけ、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物は固体であるため、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を粉砕し、溶解させるために激しく攪拌を行う必要がある。したがって、大気雰囲気気下で攪拌を行うと

、酸素の溶存率が上昇し、後の工程を窒素ガス雰囲気下で行ったとしても、溶存酸素により溶媒の酸化が進行するため、エッチング速度が経時で低下する。

[0019] 一実施態様の分解洗浄組成物の製造方法は、(A) 窒素原子に水素原子が直接結合していないN-置換アミド化合物、及び(B) 第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を不活性ガス雰囲気下で混合する調製工程を有する。

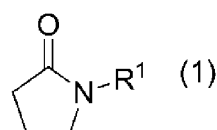
[0020] [分解洗浄組成物]

<(A) 窒素原子に水素原子が直接結合していないN-置換アミド化合物>

窒素原子に水素原子が直接結合していないN-置換アミド化合物は、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「N-置換アミド化合物」は、窒素原子に水素原子が直接結合していない尿素化合物(カルバミド化合物)も包含する。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-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、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。これらの中でも、環式N-置換アミドを用いることが好ましい。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。

[0021] 一実施態様では、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。

[0022] 極性が比較的高く、第四級フッ化アルキルアンモニウムの溶解能力に優れており、入手が容易であることから、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。

[0023] 一実施態様では、分解洗浄組成物中のN-置換アミド化合物の含有量は、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。分解洗浄組成物が後述するエーテル化合物を含む場合、分解洗浄組成物中のN-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計含有量が70～99.99質量%であることが好ましく、80～99.95質量%であることがより好ましく、90～99.9質量%であることがさらに好ましい。

[0024] <(B) 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、S i - 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。

[0025] 一実施態様では、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、 $R^6 R^7 R^8 R^9 N^+ F^-$ 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。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。

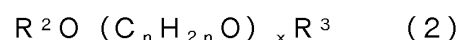
[0026] 一実施態様では、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は0.01～10質量%である。ここで「第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量」は、組成物中に第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物が含まれる場合には、水和物の質量を除いた、第四級フッ化アルキルアンモニウムだけの質量として換算した値である。分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～2質量%であることがより好ましく、0.1～1質量%であることがさらに好ましい。別の実施態様では、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.5～9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、デバイスウエ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、分解洗浄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、分解洗浄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。

[0027] < (C) エーテル化合物 >

分解洗浄組成物は、エーテル化合物を含んでもよい。エーテル化合物を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。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。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。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。

[0028] 一実施態様では、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。)

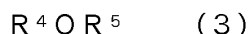
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む。

[0029] 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ジ*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。

[0030] 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、N－置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を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、N－置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を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。

[0031] 一実施態様では、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を含む。

[0032] 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と、式（３）で表されるジアルキルエーテルとを含んでもよい。このように極性の異なる２種類以上のエーテル化合物を組み合わせることで、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。

[0033] 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。

[0034] 式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量は、N-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を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。

[0035] 一実施態様では、N-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量は10～90質量%であり、エーテル化合物の含有量は90～10質量%である。N-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量を15～85質量%、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、N-置換アミド化合物の含有量を25～65質量%、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、N-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量を40～80質量%、エーテル化合物の含有量を60～20質量%とすることが好ましい。N-置換アミド化合物及び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。

[0036] 一実施態様では、N-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を100質量%としたときに、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、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、N－置換アミド化合物とエーテル化合物の合計を100質量%としたときに、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%である。好ましくは、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。

[0037] <添加剤及びその他の成分>

分解洗浄組成物は、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。

[0038] 一実施態様では、分解洗浄組成物は、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。

[0039] 一実施態様では、分解洗浄組成物は、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。

[0040] 一実施態様では、分解洗浄組成物は、酸化防止剤を実質的に含まない、又は含まない。例えば、分解洗浄組成物中の酸化防止剤の含有量を、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。酸化防止剤は、フッ化物イオンの活性を低下させるおそれがある。

[0041] [分解洗浄組成物の製造方法]

分解洗浄組成物は、N－置換アミド化合物、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びその他の任意成分を不活性ガス雰囲気下で混合

することにより調製される。例えば、不活性ガスを封入したグローブボックス内において、N－置換アミド化合物、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びその他の任意成分を、攪拌機等を用いて攪拌混合して、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を溶媒に溶解させる方法が挙げられる。このようにして調製された分解洗浄組成物は、溶存酸素が少ないため、保管中のN－置換アミド化合物の酸化の進行が遅く、エッチング速度の低下を抑制することができる。

[0042] エッチング速度の低下をさらに抑制するために、調製した分解洗浄組成物を不活性ガス雰囲気下で容器に封入する、すなわち不活性ガスで充填して封をすることが好ましい。これにより、保管中における酸素の溶媒への溶解を抑制し、N－置換アミド化合物の酸化をさらに抑制することができる。具体的には、容器に不活性ガスを導入して分解洗浄組成物を充填し、充填後、容器内の気相部に更に不活性ガスを導入して密封する方法が挙げられる。また、不活性ガスで置換した密封容器に分解洗浄組成物の供給ノズルと排気ノズルを挿入し、容器内の不活性ガスを排気しながら容器内に分解洗浄組成物を充填する方法が挙げられる。さらに、溶存酸素をパージするため、窒素ガスでバブリングを行うとより好ましい。

[0043] 不活性ガス雰囲気における酸素濃度は、好ましくは0.1体積%以下、より好ましくは0.05体積%以下、さらに好ましくは0.01体積%以下である。

[0044] 不活性ガスは、好ましくはアルゴンガス又は窒素ガスであり、より好ましくは窒素ガスである。

[0045] [分解洗浄組成物の使用方法]

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、本開示の分解洗浄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。

[0046] 一実施態様では、接着性ポリマーはS i - 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S i - O結合の切断により低分子化し又は架橋構造を失い、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。

[0047] S i - 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 (S i - O - S i) 結合を含むことから、分解洗浄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。

[0048] 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。

[0049] 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。

実施例

[0050] 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。

[0051] 分解洗浄組成物の調製

実施例 1

窒素ガスを封入したグローブボックス内において、125 mL のポリエチレン容器に、2.281 g のテトラブチルアンモニウムフルオライド・三水和物 ($\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (98%) を投入し、次いで34.410 g の N-メチルピロリドン (NMP) を投入し、混合することで $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。このようにして、5.0 質量% TBAF の分解洗浄組成物を調製した。分解洗浄組成物は、ポリエチレン容器を窒素ガスで封入して保管した。

[0052] 実施例 2

窒素ガスを封入したグローブボックス内において、125 mL のポリエチレン容器に、9.097 g のテトラブチルアンモニウムフルオライド・三水和物 ($\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (98%) を投入し、67.467 g の N-メチルピロリドン (NMP)、6.687 g の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。)、12.666 g のジブチルエーテル (DBE) の順に投入し、混合することで $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。このようにして、NMP : ジプロピ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0.777 : 0.077 : 0.146である7.7 質量% TBAF 混合溶媒の分解洗浄組成物を調製した。分解洗浄組成物は、ポリエチレン容器を窒素ガスで封入して保管した。

[0053] 実施例 3

組成を表 3 に記載したとおりとした以外は、実施例 2 と同様の手順で分解洗浄組成物を調製した。

[0054] 比較例 1 ~ 3

組成を表 1 ~ 3 に記載したとおりとし、大気中で秤量、混合した以外は、実施例 1 又は 2 と同様の手順で分解洗浄組成物を調製した。調製した分解洗浄組成物はポリエチレン容器を大気中で封入して保管した。

[0055] 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

12インチ(300mm)シリコンウェハ(厚さ770 μ m)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 μ m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4cm×4cm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。

[0056] 洗浄試験

直径90mmのSUS製シャーレに、7.0mLの調製直後(調製後30分以内)の分解洗浄組成物を混合槽から取り出して投入した。分解洗浄組成物の中に試験片1枚を浸漬し、室温(25℃)で5分間、1Hz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。

[0057] 浸漬前後での試験片の厚さの差を分解洗浄組成物への浸漬時間(5分)で割ることにより、分解洗浄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)(μ m/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)(μ m)] / 浸漬時間(分)

[0058] 調製後、窒素ガス雰囲気又は大気雰囲気で常温にて保管して一定の日数が経過した分解洗浄組成物について、同様の手順で洗浄試験を行い、エッチング速度を算出した。結果を表1～3に示す。表1～3において、保持率は、窒素ガス雰囲気下で調製した直後(調製後30分以内)を1.00としたときのエッチング速度の保持率を表す。

[0059]

[表1]

調製からの 保管日数 [日]	実施例1		比較例1	
	5.0質量%TBAF/NMP		5.0質量%TBAF/NMP	
	窒素ガス雰囲気		大気雰囲気	
	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率
0	6.6	1.00	6.4	0.97
12	5.8	0.88	4.4	0.67
20	—	—	4.2	0.64
32	5.0	0.76	3.6	0.55

[表2]

調製からの 保管日数 [日]	実施例2		比較例2	
	7.7質量%TBAF/ (NMP/DPGDME/DBE= 0.777/0.077/0.146)		7.7質量%TBAF/ (NMP/DPGDME/DBE= 0.777/0.077/0.146)	
	窒素ガス雰囲気		大気雰囲気	
	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率
0	9.2	1.00	8.8	0.96
7	9.0	0.98	8.6	0.93
35	9.0	0.98	8.2	0.89
69	—	—	8.0	0.87
150	—	—	7.6	0.83
151	8.4	0.91	—	—
230	—	—	6.8	0.74
307	8.4	0.91	—	—

[表3]

調製からの 保管日数 [日]	実施例3		比較例3	
	5.0質量%TBAF/ (NMP/DPGDME= 0.764/0.236)		5.0質量%TBAF/ (NMP/DPGDME= 0.764/0.236)	
	窒素ガス雰囲気		大気雰囲気	
	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	保持率
0	7.8	1.00	7.4	0.95
76	6.6	0.85	6.2	0.79
120	6.4	0.82	5.8	0.74
191	6.4	0.82	5.2	0.67
254	6.6	0.85	—	—
306	6.6	0.85	—	—

[0060] 実施例 1 ～ 3 の分解洗浄組成物は、比較例 1 ～ 3 の分解洗浄組成物と比べて、それぞれ高いエッチング速度の保持率を示した。

産業上の利用可能性

[0061] 本開示の分解洗浄組成物を製造する方法は、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組成物の製造・保管に用いることができる。