

明 細 書

発明の名称：組成物、及び接着性ポリマーの洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、及び接着性ポリマーの洗浄方法に関する。本発明の一実施態様は、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、及び当該組成物を用いた接着性ポリマーの洗浄方法に関する。

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] 特許文献1（特開2014-133855号公報）には極性非プロトン性溶媒にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを溶解させたシロキサン樹脂の洗浄液が記載されている。

[0006] 特許文献2（特表2015-505886号公報）にはTB AFをエステル又はケトンに溶解させたポリシロキサンの洗浄液が記載されている。

[0007] 特許文献3（特開2004-000969号公報）にはTB AFをプロピレングリコールアルキルエーテルアルコエートに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

[0008] 特許文献1：特開2014-133855号公報

特許文献2：特表2015-505886号公報

特許文献3：特開2004-000969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] TB AF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。

[0010] 接着剤に含まれる接着性ポリマーには、耐熱性、剥離性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れている。

[0011] 本発明者らは、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べく、溶媒として非プロトン性のN-置換アミド化合物及びジプロピレングリコールジメチルエーテルを使用した場合であっても、組成物の調製後、保存期間の経過に伴い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。

[0012] 本発明は、経時でのエッチング速度の低下が抑制された組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0013] 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、窒素原子上に活性水素を有さないN-置換アミド化合物、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、及び酸化防止剤を含む組成物を用いることにより、経時でのエッチング速度の低下を抑制できることを見出した。

[0014] 即ち本発明は、次の[1]～[11]を包含する。

[1]

第四級フッ化アルキルアンモニウム及び第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物の少なくとも1種と、非プロトン性溶媒として(A)窒素原子上に活性水素を有さないN-置換アミド化合物、及び(B)ジプロピレングリコールジメチルエーテルと、酸化防止剤とを含む組成物。

[2]

前記酸化防止剤が、ジブチルヒドロキシルエン(BHT)、ブチルヒド

ロキシアニソール（ＢＨＡ）、及びアスコルビン酸からなる群より選択される少なくとも１種を含む、〔１〕に記載の組成物。

〔３〕

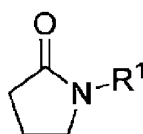
前記酸化防止剤の含有量が１０質量ｐｐｍ～１０００質量ｐｐｍである、

〔１〕又は〔２〕のいずれかに記載の組成物。

〔４〕

前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物が式（１）：

〔化１〕



（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〕～〔３〕のいずれかに記載の組成物。

〔５〕

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、〔４〕に記載の組成物。

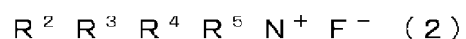
〔６〕

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、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の組成物。

〔７〕

前記第四級フッ化アルキルアンモニウムが式（２）：

〔化２〕



（式（２）において、Ｒ²～Ｒ⁵は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

るアルキル基を表す。)

で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムである、[1]～[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50～95質量%であり、前記(B)ジプロピレングリコールジメチルエーテルの含有量が5～50質量%である、[1]～[7]のいずれかに記載の組成物。

[9]

接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、[1]～[8]のいずれかに記載の組成物。

[10]

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、[9]に記載の組成物。

[11]

[1]～[10]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。

発明の効果

[0015] 本発明の組成物は、経時でのエッチング速度の低下を抑制することができる。このことは、組成物の長期の保管に有利である。

[0016] 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

[0017] 以下、本発明を、例示的な実施態様を示してさらに詳細に説明する。

[0018] [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及び第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物の少なくとも1種と、非プロトン性溶媒として、(A)窒素原子上に活性水素を有さないN-置換アミド化合物、及

び（Ｂ）ジプロピレングリコールジメチルエーテル（ＤＰＧＤＭＥ）と、酸化防止剤とを含む。

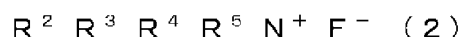
[0019] 一実施態様の組成物は、溶媒として窒素原子上に活性水素を有さない（窒素原子に水素原子が直接結合していない）Ｎ－置換アミド化合物（単に「Ｎ－置換アミド化合物」ともいう。）を含有する。Ｎ－置換アミド化合物は、酸素と接触することにより徐々に酸化されて酸化物を生成することが知られている。例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）が酸化された場合にはＮ－メチルスクシンイミドをはじめとするＮＭＰ誘導体が生成する。このＮ－置換アミド化合物の酸化生成物が、組成物中においてフッ化物イオンに対して活性を有する水素原子を有する生成物を生じさせるため、フッ化物イオンの活性を低下させ、その結果エッチング速度が経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。

[0020] <第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物>

第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物は、Ｓｉ－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。第四級フッ化アルキルアンモニウムの非水和物と水和物は、任意の比率で使用することができる。

[0021] 一実施態様では、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、式（２）：

[化3]



（式（２）において、 $R^2 \sim R^5$ は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

るアルキル基を表す。)

で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムである。入手容易性の観点から、 $R^2 \sim R^5$ はすべて同一のアルキル基であることが好ましい。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。

[0022] 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%であることが好ましい。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、水和水の質量を除いた、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、1~10質量%であることがより好ましく、3~7質量%であることがさらに好ましく、4~6質量%であることが特に好ましい。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。

[0023] <非プロトン性溶媒>

組成物は、非プロトン性溶媒として、(A)窒素原子上に活性水素を有さないN-置換アミド化合物、及び(B)ジプロピレングリコールジメチルエーテルを含む。

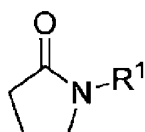
[0024] 組成物中の非プロトン性溶媒の含有量は、80~99.98質量%であることが好ましく、85~99.95質量%であることがより好ましく、90~99.9質量%であることがさらに好ましい。

[0025] [(A)窒素原子上に活性水素を有さない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N-置換アミド化合物（単に「(A) N-置換アミド化合物」ともいう。）は、比較的高極性の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。一実施態様において「(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-ジメチルホルムアミド (DMF)、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 (DMI)、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、(A) N-置換アミド化合物は環式N-置換アミドであることが好ましい。(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。

[0026] 一実施態様では、(A) N-置換アミド化合物は、式(1)：

[化4]



(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。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（NMP）、Ｎ－エチルピロリドン（NEP）、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。

[0027] 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、（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物は、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ことが好ましく、式（１）において R^1 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。

[0028] 非プロトン性溶媒中のＮ－置換アミド化合物の含有量は、非プロトン性溶媒を１００質量%としたときに、５０～９５質量%であることが好ましく、６０～９５質量%であることがより好ましく、７０～９０質量%であることがさらに好ましい。

[0029] [(Ｂ) ジプロピレングリコールジメチルエーテル]

(Ｂ) ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DPGDME）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。

[0030] 非プロトン性溶媒中のジプロピレングリコールジメチ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、５～５０質量%とすることが好ましく、５～４０質量%であることがより好ましく、１０～３０質量%であることがさらに好ましい。

[0031] [追加の非プロトン性溶媒]

組成物は、（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物及び（Ｂ）ジプロピレングリコールジメチルエーテル以外の追加の非プロトン性溶媒を含んでもよい。そのような追加の非プロトン性溶媒として、例えば、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、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のグリコールのジアルキルエーテル；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のジアルキルエーテルなどが挙げられる。

[0032] 追加の非プロトン性溶媒の引火点は 21℃以上であることが好ましい。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追加の非プロトン性溶媒を用いることで、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及びジブチルエーテルの引火点はそれぞれ 51℃及び 25℃である。なお、ジプロピレングリコールジメチルエーテルの引火点は 60℃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。

[0033] 非プロトン性溶媒中の追加の非プロトン性溶媒の含有量は、非プロトン性溶媒を 100 質量%としたときに、10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることがより好ましく、1 質量%以下であることがさらに好ましい。一実施態様では、非プロトン性溶媒は、追加の非プロトン性溶媒を含まない、すなわち、(A) N-置換アミド化合物及び (B) ジプロピレングリコールジメチルエーテルからなる。

[0034] <酸化防止剤>

酸化防止剤は、溶媒中の N-置換アミド化合物が空気酸化されて酸化物が生成することを防ぐ。酸化防止剤の種類は特に限定されないが、例えばジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、アスコルビン酸及びその誘導体、トコフェロール及びその誘導体、エリスルビン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの酸化防止剤は、非プロトン性溶媒への溶解性に優れており、(B) ジプロピレングリコールジメチル

エーテル及びその他のエーテルの酸化防止剤としても作用することができる。酸化防止剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。入手容易性、価格などの観点から、酸化防止剤はジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、及びアスコルビン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）であることがより好ましい。

[0035] 組成物中の酸化防止剤の含有量は10質量ppm～1000質量ppmであることが好ましい。組成物中の酸化防止剤の含有量は、10質量ppm～500質量ppmであることがより好ましく、20質量ppm～200質量ppmであることがさらに好ましく、30質量ppm～100質量ppmであることが特に好ましい。酸化防止剤の含有量を上記範囲とすることで、経時でのエッチング速度の低下をより効果的に抑制することができる。また、酸化防止剤の含有量を1000質量ppm以下とすることにより、酸化防止剤を使用しなかった場合と同等の初期エッチング速度を保持し、かつ酸化防止剤又はその反応生成物に起因する組成物の着色を抑制することができる。

[0036] <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、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。

[0037] 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。

[0038] 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。この実施態様では、フッ素化合物の存在下、ケトン又はエステルから生成する反応生成物

(アルドール自己縮合物)又は分解生成物(アルコール及びカルボン酸)がフッ化物イオンに溶媒和することによるフッ化物イオンの失活を抑制し、エッチング速度の経時での低下を抑制することができる。

[0039] 一実施態様の組成物は、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、一実施態様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。

[0040] <接着性ポリマー>

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、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。

[0041] 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結合(S i - O - S i)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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] [接着性ポリマーの洗浄方法]

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、スピンコータ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（スピンエッチ）、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。

[0045] 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。

[0046] [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。

[0047] 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。

[0048] [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

[0049] 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。

[0050] [実施例 1]

酸化防止剤（BHT）を含む組成物の調製

125 mL のポリエチレン容器に、3.332 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）と0.0030 g のジブチルヒドロキシトルエン（BHT）（東京化成工業株式会社）を投入し、38.934 g のN-メチルピロリドン（NMP）、12.017 g のジプロピレングリコールジメチルエーテル（DPGDME）（日本乳化剤株式会社）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、BHTを55質量ppm含むNMP：DPGDMEの質量比が0.764：0.236である5質量％TBAF混合溶媒の組成物を調製した。また、同様の手順で0.0059 g又は0.0291 gのBHTを投入して

、BHTを109質量ppm又は536質量ppm含むNMP：DPGDMEの質量比が0.764：0.236である5質量%TBAF混合溶媒の組成物を調製した。

[0051] [比較例1]

実施例1においてBHTを使用しなかった以外は同様の手順でNMP：DPGDMEの質量比が0.764：0.236である5質量%TBAF混合溶媒の組成物を調製した。

[0052] 洗浄試験

12インチ(300mm)シリコンウェハ(厚さ770 μ m)を、1.5cm×1.5cmのサイズに分割した。SYLGARD(登録商標)184(デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル株式会社製)の主剤2.1484gと硬化剤0.2137g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。

[0053] 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。組成物の中に試験片1枚を浸漬し、室温(25℃)で5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。その後、同様にして試験片をイオン交換水(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。浸漬前後での試験片の厚さの差を5(min)で割った値をエッチング速度(ER)とした。同様の試験を、組成物を調製してから7日目、14日目、25日目にも行った。

[0054] 実施例1及び比較例1のエッチング速度を測定した結果を表1に示す。

[0055] [表1]

表1

	酸化防止剤の含有量 (質量ppm)	ER($\mu\text{m}/\text{min}$)			
		0日目	7日目	14日目	25日目
比較例1	0	12.0	8.4	7.4	5.0
実施例1 (BHT)	55	11.4	10.4	9.8	7.6
	109	11.0	10.4	9.4	7.0
	536	11.0	10.0	9.4	6.8

[0056] [実施例2]

酸化防止剤(BHA)を含む組成物の調製

125 mLのポリエチレン容器に、3.332 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)と0.03054 gのブチルヒドロキシアニソール(BHA)(関東化学株式会社)を投入し、38.957 gのN-メチルピロリドン(NMP)、12.156 gのDPGDME(日本乳化剤株式会社)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、BHAを560質量ppm含むNMP:DPGDMEの質量比が0.764:0.236である5質量%TBAF混合溶媒の組成物を調製した。また、同様の手順で0.00335 g又は0.00654 gのBHAを投入して、BHAを55質量ppm又は108質量ppm含むNMP:DPGDMEの質量比が0.764:0.236である5質量%TBAF混合溶媒の組成物を調製した。

[0057] [実施例3]

酸化防止剤(アスコルビン酸)を含む組成物の調製

実施例2と同様の手順でL-(+)-アスコルビン酸(関東化学株式会社)0.02998 gを投入してL-(+)-アスコルビン酸を500質量ppm含むNMP:DPGDMEの質量比が0.764:0.236である5質量%TBAF混合溶媒の組成物を調製した。また、同様の手順で0.00360 g又は0.00597 gのL-(+)-アスコルビン酸を投入して、L-(+)-アスコルビン酸を57質量ppm又は99質量ppm含むNMP:DPGDMEの質量比が0.764:0.236である5質量%TBAF

F 混合溶媒の組成物を調製した。

[0058] 実施例 1 と同様の方法で実施例 2 及び 3 のエッチング速度を測定した結果を表 2 に示す。

[0059] [表2]

表 2

	酸化防止剤の含有量 (質量ppm)	ER (μm/min)		
		0日目	7日目	14日目
実施例 2 (BHA)	55	11.6	10.8	10.2
	108	10.4	9.8	9.6
	560	10.4	9.4	9.0
実施例 3 (アスコルビン酸)	57	11.4	10.0	7.6
	99	11.8	9.6	9.0
	500	10.2	8.6	8.0

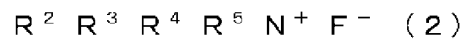
産業上の利用可能性

[0060] 本発明の組成物は、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及び第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物の少なくとも1種と、非プロトン性溶媒として（A）窒素原子上に活性水素を有さないN－置換アミド化合物、及び（B）ジプロピレングリコールジメチルエーテルと、酸化防止剤とを含む組成物。
- [請求項2] 前記酸化防止剤が、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、及びアスコルビン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記酸化防止剤の含有量が10質量ppm～1000質量ppmである、請求項1又は2のいずれかに記載の組成物。
- [請求項4] 前記（A）N－置換アミド化合物が式（1）：
- [化1]
- The diagram shows a five-membered ring with a carbonyl group (=O) at the top position and a nitrogen atom (N) at the bottom-right position. The nitrogen atom is bonded to a substituent labeled R¹.
- （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1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 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4に記載の組成物。
- [請求項6] 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1～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項7] 前記第四級フッ化アルキルアンモニウムが式（2）：

[化2]



(式(2)において、 $R^2 \sim R^5$ は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を表す。)

で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムである、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

[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50～95質量%であり、前記(B)ジプロピレングリコールジメチルエーテルの含有量が5～50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] 接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、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9に記載の組成物。

[請求項11] 請求項1～10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。