明　細　書

発明の名称 ： ウエハ加工用洗浄剤組成物

技術分野

[0001]　本開示は、ウエハ加工用洗浄剤組成物、これを用いた洗浄方法及び半導体基板の製造方法、並びに、接着剤除去剤に関する。

背景技術

[0002]　近年、半導体デバイスの高集積化が飛躍的に進んでおり、３次元集積回路（３ＤＩＣ）技術が注目されている。３ＤＩＣ技術は、ウエハをシリコン貫通電極（ＴＳＶ）等によって結線しながら多層に積層する技術である。ウエハを多層に積層する際、回路が形成されたウエハの裏面（回路が形成されていない面）を研磨によって薄型化し、さらに裏面に電極形成を行うなどの加工が必要である。

薄型化前のウエハは固定部材（支持体）に接着剤で接着（仮接着、仮固定）されており、研磨や電極形成等の加工を経た後、ウエハが固定部材から分離される。固定部材から分離されたウエハには接着剤が残留していることが多く、その後の工程に不具合を生じることがある。そのため、ウエハに残留する接着剤を除去するための洗浄工程が行われている。

[0003]　このような接着剤等の残留物を除去するための組成物が各種開発されている。

例えば、特開２０１２－１８６４８０号公報（特許文献１）には、基板表面に存在するパーティクルやカーボン・ディフィクトを除去できる半導体基板用洗浄剤として、カルボキシ基を少なくとも１個有する有機酸０．０５～５０重量％、特定の錯化剤０．０１～３０重量％、及び、特定の有機溶媒０．０５～５０重量％を含む洗浄剤が提案されている。

ＷＯ２０１０／０１６３５０号（特許文献２）には、レジスト残渣物や配線材料由来の金属残渣物を除去するための洗浄剤として、フッ化アンモニウム、メタンスルホン酸、特定の炭素－炭素三重結合を有する化合物、特定の

水溶性有機溶剤、及び水をそれぞれ特定の含有量で含有する残渣剥離液組成物が提案されている。

特開２０２３－１０５２５８号公報（特許文献３）には、粘着剤を除去できる処理液として、ハンセン溶解度パラメータ値が２５以下である液体とアルカリ化合物を含み、該ハンセン溶解度パラメータ値が２５以下である液体が低級アルコールと該低級アルコール以外の有機溶媒との混合溶媒を含み、アルカリ化合物の濃度が０．０５重量％～２０重量％である、粘着剤処理液が提案されている。

ＷＯ２０１６／０２１６４６号（特許文献４）には、剥離した半導体回路形成基板または支持基板に付着した接着剤層を洗浄するリワーク溶剤として、少なくともアミン系溶媒、および特定のグリコールエーテル系溶媒を含有するリワーク溶剤が開示されている。

ＷＯ２０２２／１６３３５０号（特許文献５）には、残渣除去性に優れる半導体デバイス用組成物として、アルコールと非プロトン性極性溶媒とアゾール化合物とアルカノールアミンと水とを含む組成物が提案されている。

特表２０２２－５４９３７２号公報（特許文献６）には、フォトレジストを基板から除去するための組成物として、（ｉ）アルカノールアミン、（ｉｉ）エーテルアルコール溶媒又は芳香族含有アルコール、及び、（ｉｉｉ）腐食防止剤を含む洗浄剤組成物が提案されている。

特開２０２１－１５８３５２号公報（特許文献７）には、半導体製造工程においてウエハの回路面に残存する接着ポリマーを金属の腐食なく除去できる高分子除去用組成物として、フッ化アルキル化合物、極性プロトン性溶媒、及びアミン化合物を含み、アミン化合物は非環状２級アミン化合物又は非環状アミン化合物を含むものである、高分子洗浄用組成物が提案されている。

特開２００６－６３２０１号公報（特許文献８）には、電子部品等に付着している油脂類、樹脂、パーティクル等を除去するためのアルカリ洗浄剤として、アルカリ成分及び親水性有機溶剤からなり、３０℃における電導度が

０．１～３．０ｍＳ／ｃｍである洗浄剤が提案されている。

発明の概要

[0004] 本開示は、一態様において、ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための洗浄剤組成物であって、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、ウエハ加工用洗浄剤組成物に関する。

[0005] 本開示は、一態様において、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハから該接着剤を除去する洗浄方法であって、本開示のウエハ加工用洗浄剤組成物を用いて、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハを洗浄する洗浄工程を含む、ウエハ洗浄方法に関する。

[0006] 本開示は、一態様において、（１）ウエハを固定部材に接着剤で接着する工程と、（２）ウエハの固定部材との接着面の裏面を研磨する工程と、（３）ウエハの研磨された面を加工する工程と、（４）加工されたウエハと固定部材とを分離する工程と、（５）分離されたウエハに残留する接着剤を洗浄剤で除去する工程と、を含む半導体基板の製造方法であって、前記洗浄剤が、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である洗浄剤組成物である、半導体基板の製造方法に関する。

[0007] 本開示は、一態様において、ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための接着剤除去剤であって、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、接着剤除去剤に関する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、本開示の半導体基板の製造方法の一実施形態における各工程を示すフローチャートである。

[図2]図２は、本開示の半導体基板の製造方法の一実施形態における各工程を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] ３次元集積回路（３ＤＩＣ）の製造過程において、固定部材（支持体）に接着剤で接着（仮接着、仮固定）されたウエハを研磨した後の電極形成等の加工は、１５０℃以上の高温下で行われることがあり、接着剤が加熱によって変質すると、除去が難しくなる傾向にある。洗浄剤組成物には、このようなウエハ加工時に用いられる仮固定用接着剤（ウエハ加工用接着剤）に対する除去性（洗浄性）に優れたものが要求される。

しかしながら、特許文献１～３で提案されているような組成物では、ウエハ加工用接着剤に対する除去性が十分ではない。また、特許文献４の実施例には、モノエタノールアミンと１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を含むリワーク剤が提案されているが、ＮＭＰ等は近年、環境面から洗浄剤組成物としての使用が規制されつつある。

[0010] そこで、本開示は、ウエハ加工用接着剤の除去性に優れるウエハ加工用洗浄剤組成物、これを用いた洗浄方法及び半導体基板の製造方法、並びに、接着剤除去剤を提供する。

[0011] 本開示によれば、ウエハ加工用接着剤の除去性に優れるウエハ加工用洗浄剤組成物、これを用いた洗浄方法及び半導体基板の製造方法、並びに、接着剤除去剤を提供できる。

[0012] 本開示は、炭素数２以上１０以下の非プロトン性極性溶媒であるニトリル化合物（成分Ａ）及び有機アミン（成分Ｂ）を含有し、成分Ａと成分Ｂとからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が所定範囲内である洗浄剤組成物を用いることで、ウエハ加工用接着剤（以下、単に「接着剤」ともいう）を効率よく除去できるという知見に基づく。

[0013] 本開示は、一態様において、ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去

するための洗浄剤組成物であって、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、ウエハ加工用洗浄剤組成物（以下、「本開示の洗浄剤組成物」ともいう）に関する。

[0014] 本開示によれば、一又は複数の実施形態において、ウエハ加工用接着剤の除去性に優れる洗浄剤組成物を提供できる。そして、本開示の洗浄剤組成物を用いることで、高い収率で高品質の半導体基板を得ることができる。

[0015] 本開示の効果発現の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。

本開示の洗浄剤組成物では、炭素数２以上１０以下の非プロトン性極性溶媒であるニトリル化合物（成分Ａ）がウエハに残留する接着剤内に浸透し、膨潤させることによって接着剤の接着面に対して応力を生じさせて接着剤の剥離を促進すると考えられる。さらに、所定量の有機アミン（成分Ｂ）は単独では接着剤内に浸透しにくいが、本開示の洗浄剤組成物では、有機アミン（成分Ｂ）と炭素数２以上１０以下の非プロトン性極性溶媒であるニトリル化合物（成分Ａ）とを組み合わせ、かつ、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値を２０．０以上２６．０以下とすることで、接着剤への洗浄剤組成物の浸透を促進させ、接着剤の溶解又は膨潤によって生じる応力で基板からの接着剤の剥離が容易になると考えられる。

但し、本開示はこのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0016] 本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、接着剤が付着したウエハから接着剤を除去するために使用される。すなわち、本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための接着剤除去剤（以下、「本開示の接着剤除去剤」ともいう）である。本開示の接着剤除去剤は、一又は複数の実施形態において、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である。

本開示の洗浄剤組成物又は本開示の接着剤除去剤は、一又は複数の実施形態において、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後に、ウエハに残留する接着剤を除去するために用いることができる。

ウエハとしては、例えば、半導体基板が挙げられる。半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、ガリウム－ヒ素ウエハ、ガリウム－リンウエハ、ガリウム－ヒ素－アルミニウムウエハ等のウエハが挙げられる。また、ウエハとしては、一又は複数の実施形態において、接合、実装のための部位であるパッド及び／又はランドを有する基板であってもよい。

ウエハ加工用接着剤としては、例えば、ウエハを固定部材に接合でき、研磨工程及び加工工程に耐えることが可能な耐久性を有し、かつ、分離工程でウエハを固定部材から容易に分離できるものが挙げられる。該接着剤としては、例えば、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、シリコーン系接着剤、ノボラック系接着剤及びポリイミド系接着剤から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

[0017] ［炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）］

本開示の洗浄剤組成物に含まれる炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（以下、「成分Ａ」ともいう）は、１種でもよいし、２種以上の組合せでもよい。

[0018] 成分Ａの炭素数は、同様の観点から、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、２以上１０以下であって、２以上９以下が好ましく、２以上８以下がより好ましい。

[0019] 成分Ａのハンセン溶解度パラメータ値は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、２６．０以下が好ましく、２５．５以下が好ましく、２５．０以下がより好ましく、２４．５以下が更に好ましく、そして、同様の観点から、２０．０以上が好ましく、２０．５以上がより好ましく、２１．０以

上が更に好ましい。

ここで、本開示において、ハンセン溶解度パラメータ(Hansen solubility parameter)（以下、「ＨＳＰ」ともいう)とは、Charles M. Hansenが１９６７年に発表した、物質の溶解性の予測に用いられる値であって、「分子間の相互作用が似ている２つの物質は、互いに溶解しやすい」との考えに基づくパラメータである。ＨＳＰは以下の３つのパラメータ（単位：ＭＰａ$^{0.5}$）で構成されている。

δｄ：分子間の分散力によるエネルギー

δｐ：分子間の双極子相互作用によるエネルギー

δｈ：分子間の水素結合によるエネルギー

化学工業２０１０年３月号（化学工業社）等に詳細な説明があり、パソコン用ソフト「HSPiP：Hansen Solubility Parameters in Practice」等を用いることで各種物質のハンセン溶解度パラメータを得ることができる。また、ＨＳＰは実施例に記載の方法により求めることもできる。

[0020] 成分Ａは、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、ニトリル化合物であり、例えば、ベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、及びアセトニトリルから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

[0021] 本開示の洗浄剤組成物中の成分Ａの含有量は、ウエハ加工用接着剤への洗浄剤組成物の浸透の観点から、５０．０質量％以上が好ましく、６０．０質量％以上がより好ましく、７０．０質量％以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、９９．９質量％以下が好ましく、９５．０質量％以下がより好ましく、９０．０質量％以下が更に好ましい。より具体的には、本開示の洗浄剤組成物中の成分Ａの含有量は、５０．０質量％以上９９．９質量％以下が好ましく、６０．０質量％以上９５．０質量％以下がより好ましく、７０．０質量％以上９０．０質量％以下が更に好ましい。成分Ａが２種以上の組合せである場合、成分Ａの含有量はそれらの合計含有量をいう。

[0022] 本開示において「洗浄剤組成物中の各成分の含有量」とは、洗浄時、すなわち、洗浄剤組成物の洗浄への使用を開始する時点での各成分の含有量とす

ることができる。

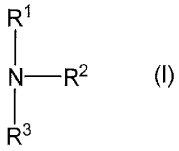
本開示の洗浄剤組成物中の各成分の含有量は、一又は複数の実施形態において、本開示の洗浄剤組成物中の各成分の配合量とみなすことができる。

[0023] （成分Ｂ：有機アミン）

本開示の洗浄剤組成物に含まれる有機アミン（以下、「成分Ｂ」ともいう）は、１種でもよいし、２種以上の組合せでもよい。

成分Ｂとしては、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、例えば、下記式（Ｉ）で表される化合物が挙げられる。

[化1]



上記式（Ｉ）中、R^1は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基を示し、R^2は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基、メチル基又は水素原子を示し、R^3は、メチル基又は水素原子を示す。

上記式（Ｉ）において、R^1は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、炭素数２又は３の直鎖のアルカノール基が好ましい。R^2は、同様の観点から、水素原子が好ましい。R^3は、同様の観点から、水素原子が好ましい。

[0024] 成分Ｂは、一又は複数の実施形態において、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値（ＨＳＰ）が２０．０以上２６．０以下の範囲となるような有機アミンであればよく、成分Ｂのハンセン溶解度パラメータ値は、特に限定されなくてもよい。

[0025] 成分Ｂは、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、アルカノールアミン（アミノアルコール）であることが好ましい。アルカノールアミンとしては、例えば、Ｎ－メチルモノエタノールアミン、Ｎ－エチルモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－ジメチルモノエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－ジエチルモノエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－（β－アミノエチル）エタノールアミン、Ｎ－

（β－アミノエチル）ジエタノールアミン、モノエタノールアミン及び２－（メチルアミノ）エタノールから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。これらのなかでも、モノエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン及び２－（メチルアミノ）エタノールアミンから選ばれる少なくとも１種が好ましく、モノエタノールアミン及び２－（メチルアミノ）エタノールアミンから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、モノエタノールアミンを含むことが更に好ましい。

[0026] 本開示の洗浄剤組成物中の成分Ｂの含有量は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、０．１質量％以上が好ましく、５．０質量％以上がより好ましく、１０．０質量％以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、５０．０質量％以下が好ましく、４０．０質量％以下がより好ましく、３０．０質量％以下が更に好ましい。より具体的には、本開示の洗浄剤組成物中の成分Ｂの含有量は、０．１質量％以上５０．０質量％以下が好ましく、５．０質量％以上４０．０質量％以下がより好ましく、１０．０質量％以上３０．０質量％以下が更に好ましい。成分Ｂが２種以上の組合せである場合、成分Ｂの含有量はそれらの合計含有量をいう。

[0027] 本開示の洗浄剤組成物中の成分Ｂと成分Ａとの質量比Ｂ／Ａ（成分Ｂの含有量／成分Ａの含有量）は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、０．００１以上が好ましく、０．０１以上がより好ましく、０．１以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、１以下が好ましく、０．７以下がより好ましく、０．５以下が更に好ましい。より具体的には、質量比Ｂ／Ａは、０．００１以上１以下が好ましく、０．０１以上０．７以下がより好ましく、０．１以上０．５以下が更に好ましい。

[0028] 本開示の洗浄剤組成物中の成分Ａと成分Ｂとの合計含有量は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、好ましくは５０．１質量％以上、より好ましくは６５質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは９８質量％以上である。本開示の洗浄剤組成物中の成分Ａと成分Ｂとの合計含有量は、ウエハ加工用接着剤の

除去性向上の観点から、１００質量％であってもよい。

[0029] （混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値）

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒の溶解度パラメータ値（ＨＳＰ）は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、２０．０以上であって、２０．５以上が好ましく、２１．０以上がより好ましく、そして、同様の観点から、２６．０以下であって、２５．５以下が好ましく、２５．０以下がより好ましく、２４．５以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ａと成分Ｂとからなる混合溶媒の溶解度パラメータ値は、２０．０以上２６．０以下であって、２０．５以上２５．５以下が好ましく、２１．０以上２４．５以下が更に好ましい。混合溶媒のＨＳＰは実施例に記載の方法により求めることができる。

[0030] ［水（成分Ｃ）］

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、水を含まないか、水の含有量が５質量％以下であることが挙げられる。水（以下、「成分Ｃ」ともいう）としては、一又は複数の実施形態において、イオン交換水、ＲＯ水、蒸留水、純水、超純水等が挙げられる。

本開示の洗浄剤組成物が水（成分Ｃ）を含有する場合、本開示の洗浄剤組成物中の成分Ｃの含有量は、成分Ａ、成分Ｂ及び後述する任意成分を除いた残余とすることができる。具体的には、本開示の洗浄剤組成物中の成分Ｃの含有量は、接着剤の除去性向上の観点から、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましく、１質量％以下が更に好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）が更に好ましい。

[0031] ［その他の成分］

本開示の洗浄剤組成物は、前記成分Ａ～Ｂ以外に、必要に応じて水（成分Ｃ）又はその他の成分をさらに含有することができる。その他の成分としては、通常の洗浄剤に用いられうる成分を挙げることができ、例えば、成分Ａ以外の溶剤、成分Ｂ以外のアルカリ剤、界面活性剤、キレート剤、増粘剤、分散剤、防錆剤、金属の腐食抑制剤、高分子化合物、可溶化剤、酸化防止剤

、防腐剤、消泡剤、抗菌剤等が挙げられる。

これら成分Ａ～Ｂ以外の任意成分（成分Ｃ、その他の成分）は、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値に大きな影響を与えないことが好ましい。

[0032] 本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、カルボキシル基を少なくとも１個有する有機酸を実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のカルボキシル基を少なくとも１個有する有機酸の含有量は、０．０５質量％未満が好ましく、０．０１質量％以下がより好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）が更に好ましい。

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、フッ化アンモニウムを実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のフッ化アンモニウムの含有量は、０．００５質量％未満が好ましく、０．００１質量％以下がより好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）が更に好ましい。

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、メタンスルホン酸を実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のメタンスルホン酸の含有量は、０質量％（すなわち、含まないこと）が更に好ましい。

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩、金属アルコキシドを実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩、金属アルコキシドの含有量は、０．００１質量％未満が好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）がより好ましい。

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、アゾール化合物を実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のアゾール化合物の含有量は、０．１質量％未満が好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）がより好ましい。

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、フッ化アルキル化合物を実質的に含まないものとすることができる。例えば、本開示の洗浄剤組成物中のフッ化アルキル化合物の含有量は、０．１質量％未満が好ましく、０質量％（すなわち、含まないこと）がより好ましい。

[0033]［洗浄剤組成物の製造方法］

本開示の洗浄剤組成物は、一又は複数の実施形態において、前記成分Ａ～Ｂ及び必要に応じて上述の任意成分（成分Ｃ、その他の成分）を公知の方法で配合することにより製造できる。例えば、本開示の洗浄剤組成物は、少なくとも前記成分Ａ～Ｂを配合してなるものとすることができる。したがって、本開示は、一態様において、少なくとも前記成分Ａ～Ｂを配合する工程を含む、洗浄剤組成物の製造方法に関する。本開示において「配合する」とは、成分Ａ～Ｂ及び必要に応じて上述した任意成分（成分Ｃ、その他の成分）を同時に又は任意の順に混合することを含む。本開示の洗浄剤組成物の製造方法において、各成分の好ましい配合量は、上述した本開示の洗浄剤組成物の各成分の好ましい含有量と同じとすることができる。

[0034]［被洗浄物］

被洗浄物としては、例えば、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハが挙げられる。ウエハとしては、一又は複数の実施形態において、半導体基板が挙げられる。半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、ガリウム－ヒ素ウエハ、ガリウム－リンウエハ、ガリウム－ヒ素－アルミニウムウエハ等のウエハが挙げられる。また、ウエハとしては、一又は複数の実施形態において、接合、実装のための部位であるパッド及び／又はランドを有する基板が挙げられる。パッド及びランドの部材としては、例えば、金や銅、アルミ等の金属が挙げられる。

接着剤が付着したウエハとしては、一又は複数の実施形態において、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後のウエハ等が挙げられる。固定部材から分離した後のウエハは、一又は複数の実施形態において、金属パッドを有し、金属パッドに接着剤が付着した基板である。した

がって、本開示は、一態様において、本開示の洗浄剤組成物の、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後にウエハに残留する接着剤を除去するための洗浄剤としての使用に関する。本開示は、その他の態様において、本開示の接着剤除去剤の、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後にウエハに残留する接着剤を除去するための除去剤としての使用に関する。固定部材に接着剤で固定されたウエハは、一又は複数の実施形態において、加熱処理を経たものである。加熱処理の温度としては、例えば、２００℃以上が挙げられる。前記加熱処理は、一又は複数の実施形態において、後述する加工工程における加熱処理が挙げられる。

接着剤が付着したウエハとしては、一又は複数の実施形態において、３次元集積回路（３ＤＩＣ）の製造工程で用いられる接着剤が付着した基板が挙げられる。したがって、本開示は、一態様において、本開示の洗浄剤組成物の、３次元集積回路の製造工程で用いられる接着剤を除去するための洗浄剤としての使用に関する。本開示は、その他の態様において、本開示の接着剤除去剤の、３次元集積回路の製造工程で用いられる接着剤を除去するための除去剤としての使用に関する。

接着剤が付着したウエハは、一又は複数の実施形態において、２００℃以上の温度での加熱処理を経たものである。前記加熱処理は、一又は複数の実施形態において、後述する加工工程における加熱処理が挙げられる。

[0035] ［半導体基板の製造方法］

本開示は、一態様において、（１）ウエハを固定部材に接着剤で接着する工程と、（２）ウエハの固定部材との接着面とは反対側の面を研磨する工程と、（３）ウエハの研磨された面を加工する工程と、（４）加工されたウエハと固定部材とを分離する工程と、（５）分離されたウエハに残留する接着剤を洗浄剤で除去する工程と、を含む半導体基板の製造方法であって、前記洗浄剤が、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である洗浄剤組

成物である、半導体基板の製造方法（以下、「本開示の半導体基板製造方法」ともいう）に関する。工程（５）で用いる前記洗浄剤は、一又は複数の実施形態において、上述した本開示の洗浄剤組成物である。

[0036] 本開示の半導体基板の製造方法について、図１及び図２を用いて説明する。図１は、本開示の半導体基板の製造方法の一実施形態における各工程を示すフローチャートである。図２は、本開示の半導体基板の製造方法の一実施形態における各工程を説明するための概略図である。

[0037] ＜工程（１）：接着工程＞

工程（１）は、ウエハ３を固定部材１に接着剤２で接着する工程（接着工程）である（ステップＳ１）。工程（１）は、一又は複数の実施形態において、ウエハ又は固定部材の表面に接着剤を塗布して接着剤層を形成する工程（１－１）と、ウエハと固定部材とを接着剤層を介して貼り合わせ、加熱処理して接合する工程（１－２）と、を含む。

[0038] 工程（１）に用いるウエハとしては、例えば、直径１００～５００ｍｍ、厚さ５０～２，０００μｍのシリコンウエハやガラスウエハ等が挙げられる。工程（１）に用いるウエハは、一又は複数の実施形態において、金属パッドを有する基板である。

[0039] 工程（１）に用いる固定部材としては、特に限定されないが、例えば、直径１００～５００ｍｍ、厚さ５０～２０，０００μｍのシリコンウエハ、ガラス板等の基板が挙げられる。

[0040] 工程（１）に用いる接着剤としては、ウエハを固定部材に接合でき、研磨工程及び加工工程に耐えることが可能な耐久性を有し、かつ、分離工程でウエハを固定部材から容易に分離できるものであれば特に限定されないが、例えば、３ＤＩＣの製造工程で用いられるウエハ加工用接着剤が挙げられる。ウエハ加工用接着剤としては、例えば、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、シリコーン系接着剤、ポリイミド系接着剤、ノボラック系接着剤から選ばれる少なくとも１種の接着剤（接着剤組成物）が挙げられる。具体的には、特開２０２１－１６１１９６号公報に記載された接着剤組成物が挙げられ

る。

工程（１）で用いる接着剤組成物は、一又は複数の実施形態において、接着剤成分としてアクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、シリコーン系接着剤、ポリイミド系接着剤、ノボラック系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含むものが挙げられ、さらに白金族金属触媒、剥離剤成分、溶媒等を含むものであってもよい。

工程（１）で用いる接着剤組成物の粘度は、塗布方法、膜厚等に応じて、含有成分の濃度等を適宜変更することで調整できる。

[0041] 工程（１－１）において、接着剤（接着剤組成物）の塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、スピンコート法等が挙げられる。

接着剤（接着剤組成物）の塗布層（接着剤層）の膜厚は、例えば、５～５００μｍが挙げられる。

工程（１－１）は、一又は複数の実施形態において、ウエハの金属パッドを有する面と固定部材とを接着剤で接着することを含む。

[0042] 工程（１－２）において、加熱処理の温度は、例えば、８０℃以上が挙げられ、接着剤が過度に硬化するのを抑制する観点から、３００℃以下が好ましい。

加熱処理の時間は、例えば、３０秒以上が挙げられ、接着剤層やその他の部材の変質を抑制する観点から、１０分以下が好ましい。

加熱は、例えば、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

加熱処理後の接着剤層の膜厚としては、例えば、５μｍ以上１００μｍ以下が挙げられる。

[0043] ＜工程（２）：研磨工程＞

工程（２）は、ウエハ３の固定部材１との接着面とは反対側の面（裏面）３ａを研磨する工程（研磨工程）である（ステップＳ２）。

研磨方法としては、例えば、砥粒等による機械研磨、化学機械研磨等の研磨方法が挙げられる。

工程（２）において、研磨後のウエハ（薄型化されたウエハ）の厚さは、２００μｍ以下が好ましく、例えば、５０μｍ～２００μｍが挙げられる。

[0044] ＜工程（３）：加工工程＞

工程（３）は、ウエハ３の研磨された面（薄型化されたウエハの裏面）３ａを加工する工程（加工工程）である（ステップＳ３）。

工程（３）としては、一又は複数の実施形態において、電極形成工程、金属配線形成工程、保護膜形成工程等が挙げられる。例えば、電極等の形成のための金属スパッタリング、ウェットエッチング、レジスト塗布、パターン形成、レジスト剥離、ドライエッチング、金属メッキ形成、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）形成のためのシリコンエッチング、シリコン表面の酸化膜形成などの従来公知の加工工程が挙げられる。

工程（３）において、前記加工は、一又は複数の実施形態において、１５０℃以上の高温下で行われる。ＴＳＶ等の電極形成を行う場合、例えば、２５０℃以上３５０℃以下の加熱処理が行われることがある。

[0045] ＜工程（４）：分離工程＞

工程（４）は、加工されたウエハ３と固定部材１とを分離する工程（分離工程）である（ステップＳ４）。

分離方法としては、例えば、溶剤剥離、レーザー剥離、機械的な剥離等が挙げられる。

[0046] ＜工程（５）：洗浄工程＞

工程（５）は、分離されたウエハ３に残留する接着剤（接着剤残渣）２ａを洗浄剤で除去する工程（洗浄工程）である（ステップＳ５）。分離されたウエハは、一又は複数の実施形態において、接着剤が付着したウエハ（上述した被洗浄物）であり、例えば、金属パッドに接着剤が付着した基板が挙げられる。

工程（５）で用いる洗浄剤としては、一又は複数の実施形態において、上述した本開示の洗浄剤組成物が挙げられる。

[0047] 前記洗浄工程における洗浄方法（接着剤の除去方法）としては、例えば、

浸漬洗浄、スプレー洗浄が挙げられる。したがって、前記洗浄工程は、一又は複数の実施形態において、接着剤が付着したウエハ（被洗浄物）を本開示の洗浄剤組成物に浸漬する工程（浸漬洗浄工程）である。前記浸漬洗浄工程は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、前記接着剤が付着したウエハ（被洗浄物）を５０℃以上１００℃以下の前記洗浄剤組成物に浸漬する工程であることが好ましい。

前記洗浄工程で用いる洗浄剤の温度（洗浄温度）又は前記浸漬洗浄工程における浸漬温度としては、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、５０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、７０℃以上が更に好ましく、そして、洗浄剤成分の揮発や劣化抑制の観点から１００℃以下が好ましく、９０℃以下がより好ましく、８０℃以下が更に好ましい。前記洗浄工程における洗浄時間又は前記浸漬洗浄工程における浸漬時間としては、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、５分以上が好ましく、１０分以上がより好ましく、１５分以上が更に好ましく、そして、生産性の観点から、６０分以下が好ましく、４０分以下がより好ましく、２０分以下が更に好ましい。前記洗浄工程又は前記浸漬洗浄工程において、本開示の洗浄剤組成物の洗浄力が発揮されやすい点から、本開示の洗浄剤組成物に超音波振動が付与されていると好ましく、例えば、２５～５０ｋＨｚが好ましく、ウエハへのダメージを抑制する観点から、３５～４５ｋＨｚがより好ましい。

[0048] 前記洗浄工程後のウエハは、一又は複数の実施形態において、水洗い又はリンス剤によるリンスを行い、乾燥させてもよい。リンス剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも１種のリンス剤が挙げられる。

[0049] 工程（５）は、その他の一又は複数の実施形態において、分離されたウエハに残留する接着剤を接着剤除去剤で除去する工程である。工程（５）で用いる接着剤除去剤としては、一又は複数の実施形態において、上述した本開示の接着剤除去剤が挙げられる。

すなわち、本開示の半導体基板の製造方法は、一又は複数の実施形態において、（１）ウエハを固定部材に接着剤で接着する工程と、（２）ウエハの固定部材との接着面とは反対側の面を研磨する工程と、（３）ウエハの研磨された面を加工する工程と、（４）加工されたウエハと固定部材とを分離する工程と、（５）分離されたウエハに残留する接着剤を本開示の接着剤除去剤で除去する工程と、を含む半導体基板の製造方法である。

[0050] [ウエハ洗浄方法]

本開示は、一態様において、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハ（被洗浄物）から該接着剤を除去する洗浄方法であって、本開示のウエハ加工用洗浄剤組成物を用いて、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハを洗浄する洗浄工程を含む、ウエハ洗浄方法（以下、「本開示の洗浄方法」ともいう）に関する。前記洗浄工程は、一又は複数の実施形態において、固定部材にウエハ加工用接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後に、ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を本開示の洗浄剤組成物で除去する工程である。本開示の洗浄方法によれば、ウエハ加工用接着剤を効率よく除去できる。

[0051] 本開示の洗浄方法の洗浄工程における洗浄方法（接着剤の除去方法）は、一又は複数の実施形態において、上述した本開示の半導体基板製造方法における工程（５）の洗浄方法（接着剤の除去方法）と同じ方法が挙げられる。本開示の洗浄方法における洗浄工程は、ウエハ加工用接着剤の除去性向上の観点から、一又は複数の実施形態において、前記接着剤が付着したウエハ（被洗浄物）を５０℃以上１００℃以下の前記洗浄剤組成物に浸漬する工程（浸漬洗浄工程）であることが好ましい。該浸漬洗浄工程における浸漬条件（浸漬温度、浸漬時間、超音波振動等）としては、一又は複数の実施形態において、上述した本開示の半導体基板製造方法における工程（５）の浸漬洗浄工程における浸漬条件（浸漬温度、浸漬時間、超音波振動等）が挙げられる。

本開示の洗浄方法において、固定部材に接着剤で接着されたウエハは、一又は複数の実施形態において、好ましくは２３０℃以上、より好ましくは２

７０℃以上の温度での加熱処理を経たものである。２３０℃以上の温度での加熱処理としては、例えば、回路が形成された基板に、半導体チップなどのデバイス及び別の回路が形成された基板等を、はんだ又は金属微粒子を用いて接合するための加熱処理が挙げられる。加熱処理の工程は、一又は複数の実施形態において、工程（３）の加工工程の後、工程（４）の前で行うことが挙げられる。

本開示の洗浄方法における被洗浄物としては、一又は複数の実施形態において、本開示の半導体基板製造方法における工程（１）～（４）を経た後のウエハが挙げられる。

[0052] 本開示の洗浄方法は、一又は複数の実施形態において、前記洗浄工程後のウエハを、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも１種のリンス剤でリンスし、乾燥する工程をさらに含むことができる。

[0053] 本開示の洗浄方法における洗浄工程は、一又は複数の実施形態において、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後に、ウエハに残留する接着剤を接着剤除去剤で除去する工程（除去工程）である。前記除去工程における接着剤除去剤としては、上述した本開示の接着剤除去剤が挙げられる。

すなわち、本開示の洗浄方法は、一又は複数の実施形態において、固定部材に接着剤で接着されたウエハを固定部材から分離した後に、ウエハに残留する接着剤を本開示の接着剤除去剤で除去する工程を含む接着剤除去方法である。

[0054] ［キット］

本開示は、一態様において、本開示の洗浄方法及び本開示の半導体基板製造方法のいずれかに使用するためのキット（以下、「本開示のキット」ともいう）に関する。本開示のキットは、一又は複数の実施形態において、本開示の洗浄剤組成物を製造するためのキットである。本開示のキットによれば、ウエハ加工用接着剤の除去性に優れる洗浄剤組成物を得ることができる。

本開示の洗浄剤組成物の実施形態は、成分Ａと成分Ｂが混合された状態で市場に提供される、いわゆる１液型であってもよいし、使用時に混合される２液型であってもよい。

したがって、本開示のキットとしては、一又は複数の実施形態において、成分Ａ及び成分Ｂを含有する溶液を含むキットが挙げられる。前記溶液には、必要に応じて上述した任意成分（成分Ｃ、その他の成分）が含まれていてもよい。前記溶液は、使用時に必要に応じて水（成分Ｃ）や有機溶媒を用いて希釈してもよい。

本開示のキットとしては、一又は複数の実施形態において、成分Ａを含有する溶液（第１液）と、成分Ｂを含有する溶液（第２液）とを、相互に混合されない状態で含み、第１液と第２液とは使用時に混合される、キット（２液型洗浄剤組成物）が挙げられる。第１液と第２液とが混合された後、必要に応じて成分Ｃ（水）や有機溶媒で希釈されてもよい。第１液及び第２液の各々には、必要に応じて上述した任意成分が含まれていてもよい。

[0055] 本開示はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

＜１＞

ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための洗浄剤組成物であって、

炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、

成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、ウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜２＞

成分Ａが、ベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、及びアセトニトリルから選ばれる少なくとも１種を含む、＜１＞に記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

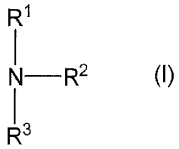
＜３＞

成分Ａの含有量が、５０．０質量％以上９９．９質量％以下、または、６０．０質量％以上９５．０質量％以下、または、７０．０質量％以上９０．０質量％以下である、＜１＞又は＜２＞に記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜４＞

成分Ｂが、下記式（Ｉ）で表される化合物を含む、＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[化2]



(I)

上記式（Ｉ）中、Ｒ[1]は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基を示し、Ｒ[2]は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基、メチル基又は水素原子を示し、Ｒ[3]は、メチル基又は水素原子を示す。

＜５＞

前記成分Ｂは、モノエタノールアミン、及び２－（メチルアミノ）エタノールから選ばれる少なくとも１種である、＜１＞から＜４＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜６＞

前記成分Ｂの含有量が、０．１質量％以上５０．０質量％以下、または、５．０質量％以上４０．０質量％以下、または、１０．０質量％以上３０．０質量％以下である、＜１＞から＜５＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜７＞

成分Ｂと成分Ａとの質量比Ｂ／Ａが、０．００１以上１以下、または、０．０１以上０．７以下、または、０．１以上０．５以下である、＜１＞から＜６＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜８＞

成分Ａと成分Ｂとの合計含有量は、５０．１質量％以上、または、６５質量％以上、または、８０質量％以上、または、９５質量％以上、または、９８質量％以上、または、１００質量％である、＜１＞から＜７＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜９＞

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒の溶解度パラメータ値（ＨＳＰ）は、２０．５以上２５．５以下、または、２１．０以上２４．５以下である、＜１＞から＜８＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜１０＞

前記ウエハ加工用洗浄剤組成物が、水を含まないか、水の含有量が５質量％以下、または、３質量％以下、または、１質量％以下である、＜１＞から＜９＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜１１＞

ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための洗浄剤組成物であって、

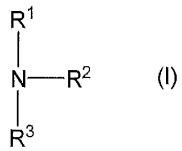
炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、

成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａがベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、及びアセトニトリルの少なくとも１種を含み、

成分Ｂが下記式（Ｉ）で表される化合物を含み、

[化3]



(I)

上記式（Ｉ）中、R^1は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基を示し、R^2は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基、メチル基又は水素原子を示し、R^3は、メチル基又は水素原子を示す。

成分Ｂと成分Ａとの質量比Ｂ／Ａが、０．００１以上、１以下であり、

成分Ａと成分Ｂとの合計含有量は、５０．１質量％以上であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、ウエハ加工用洗浄剤組成物。

＜１２＞

ウエハ加工用接着剤が付着したウエハから該接着剤を除去する洗浄方法であって、

＜１＞から＜１１＞のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物を用いて、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハを洗浄する洗浄工程を含む、ウエハ洗浄方法。

＜１３＞

前記洗浄工程は、前記接着剤が付着したウエハを５０℃以上１００℃以下の前記洗浄剤組成物に浸漬する工程である、＜１２＞に記載のウエハ洗浄方法。

＜１４＞

（１）ウエハを固定部材に接着剤で接着する工程と、

（２）ウエハの固定部材との接着面の裏面を研磨する工程と、

（３）ウエハの研磨された面を加工する工程と、

（４）加工されたウエハと固定部材とを分離する工程と、

（５）分離されたウエハに残留する接着剤を洗浄剤で除去する工程と、

を含む半導体基板の製造方法であって、

前記洗浄剤が、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である洗浄剤組成物である、半導体基板の製造方法。

＜１５＞

洗浄剤組成物中の成分Ａの含有量が、５０．０質量％以上９９．９質量％

以下である、＜１４＞に記載の半導体基板の製造方法。

＜１６＞

ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための接着剤除去剤であって、

炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、

成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、接着剤除去剤。

実施例

[0056] 以下に、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0057] １．実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物の調製

表１に示す各成分を表１に記載の配合量（質量％、有効分）で配合し、それを攪拌して混合することにより、実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物を調製した。

[0058] 実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物の調製には、下記のものを使用した。

（含窒素非プロトン性極性溶媒）

ベンゾニトリル［富士フイルム和光純薬株式会社製］

＜δｄ＝１８．８、δｐ＝１２．０、δｈ＝３．３＞

フェニルアセトニトリル［東京化成工業株式会社製］

＜δｄ＝１９．５、δｐ＝１２．３、δｈ＝３．８＞

アセトニトリル［富士フイルム和光純薬株式会社製］

＜δｄ＝１５．３、δｐ＝１８．０、δｈ＝６．１＞

１－メチル－２－ピロリドン［三菱ケミカル株式会社製］

＜δｄ＝１８．０、δｐ＝１２．３、δｈ＝７．２＞

（非プロトン性溶媒）

ジメチルスルホキシド［富士フイルム和光純薬株式会社製］

＜δｄ＝１８．４、δｐ＝１６．４、δｈ＝１０．２＞

γ－ブチロラクトン［富士フイルム和光純薬株式会社製］

＜δｄ＝１８．０　、δｐ＝１６．６、δｈ＝７．４＞

（有機アミン）

モノエタノールアミン［株式会社日本触媒製］

＜δｄ＝１７．０、δｐ＝１５．５、δｈ＝２１．０＞

２－（メチルアミノ）エタノール［日本乳化剤株式会社製　アミノアルコールMMA］

＜δｄ＝１６．８、δｐ＝８．７、δｈ＝１６．４＞

Ｎ－メチルジエタノールアミン［日本乳化剤株式会社製　アミノアルコールMDA］

＜δｄ＝１６．８、δｐ＝８．３、δｈ＝１７．６＞

[0059] ［ハンセン溶解度パラメータ値］

含窒素非プロトン性極性溶媒と有機アミンとからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値（ＨＳＰ）を表１に示した。ＨＳＰ値は、下記式を用いて算出した。

[数1]

$$HSP=\sqrt{(\delta d)^2+(\delta p)^2+(\delta h)^2} \qquad (式1)$$

$$\delta d=\delta d1\varphi 1+\delta d2\varphi 2\cdots$$
$$\delta p=\delta p1\varphi 1+\delta p2\varphi 2\cdots \qquad (式2)$$
$$\delta h=\delta h1\varphi 1+\delta h2\varphi 2\cdots$$

式（１）中のδｄ、δｐ、δｈは化合物固有のパラメータであり、δｄは分子間の分散力によるエネルギー、δｐは分子間の双極子相互作用によるエネルギー、δｈは分子間の水素結合によるエネルギーを示す。

２種以上の混合溶媒の場合、各パラメータ値（δｄ、δｐ、δｈ）は式（

２）に示す加重平均として計算することができ、式（２）によって計算された混合溶媒のδｄ、δｐ、δｈを式（１）に適用し、混合溶媒のＨＳＰ値として算出した。

式（２）中のφ１およびφ２は各化合物の体積分率である。

[0060] ２．実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物の評価

調製した実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物について下記評価を行った。

[0061] ［洗浄性（接着剤の除去性）の評価］

（テストピース）

接着剤（接着剤層）を有するＳｉ基板（ウエハ）を２センチ角にカットしたものをテストピースとして用いた。

前記接着剤には、ポリイミド系接着剤を用いた。

前記接着剤層は、Ｓｉ基板（ウエハ）全面に接着剤が一様に塗工された後、８０℃５分間の加熱処理が施された後、更に２５０℃５分間の加熱処理することで形成されたものである。加熱処理後の接着剤層の膜厚は３０μｍである。

（洗浄試験）

１００ｍＬビーカーに実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物を５０ｍＬ添加して５０℃に加温した。そして、テストピースを５０℃の洗浄剤組成物に１５分間浸漬させた。そして、テストピースを洗浄剤組成物から取り出し、室温下でリンス剤（イソピロピルアルコール、ＩＰＡ、富士フイルム和光純薬株式会社製）を３０秒間流しかけてすすいだ後、エアーで乾燥させた。

（洗浄性評価）

洗浄乾燥後のテストピース上にある接着剤残渣の有無を目視にて調べた後、洗浄試験後のテストピース表面を、Ｘ線光電分光法（ＥＳＣＡ）（ＰＨＩ Ｑｕａｎｔｅｒａ ＳＸＭ、アルバック・ファイ株式会社製）を用いてカーボン／ケイ素の比率（Ｃ １ｓ／Ｓｉ ２ｐ）を算出し、接着剤が塗布されて

いないＳｉ基板（ミラーウエハ）のカーボン／ケイ素の比率を１００とした相対値で示した。結果を表１に示した。値が小さいほど洗浄性が良好であると評価できる。

なお、比較例３及び６はＳｉ基板（ウエハ）上に接着剤残渣が目視で確認されたことから、ＥＳＣＡによる残渣評価を行わなかったため、表１では「×」と表記した。

[0062] ［ＡｌＮ基板へのダメージ性の評価］

（テストピース）

Ｓｉ基板上に形成されうるＡｌＮ電極へのダメージ性を評価するために、２０ｍｍ×５０ｍｍ（厚み０．８ｍｍ）の純ＡｌＮ基板をテストピースとして用いた。

（ダメージ性評価）

あらかじめ純ＡｌＮ基板の重量を精密天秤で精秤し、上記洗浄試験で示した通り、実施例１～８及び比較例１～６の洗浄剤組成物５０ｍＬに、５０℃で１５分間浸漬させた。その後、テストピースを洗浄剤組成物から取り出し、室温下でリンス剤（ＩＰＡ）を３０秒間流しかけてすすいだ後、エアーで乾燥させた。乾燥後のＡｌＮ基板の重量を精密天秤で精秤し、洗浄剤組成物に浸漬する前の基板の重量差分から、ＡｌＮ基板エッチング量を算出し、下記評価基準に基づき評価した。その結果、実施例１～８、比較例１～６のＡｌＮ基板へのダメージ性はいずれもＡであった。（評価基準）

Ａ：重量差が０．１ｍｇ未満　（良好：ダメージは殆ど見受けられない）

Ｂ：重量差が０．１ｍｇ以上、０．５ｍｇ未満

Ｃ：重量差が０．５ｍｇ以上　（不良：ダメージが見受けられる）

[0063]

[表1]

表1

			実施例								比較例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
洗浄剤組成物	含窒素非プロトン性溶媒	ニトリル化合物（成分A）	ベンゾニトリル	99	85	70	50			85	85	100				
			フェニルアセトニトリル					85					100			
			アセトニトリル						85					100		
		ニトリル化合物以外（非成分A）	1-メチル-2-ピロリドン												50	
	非プロトン性溶媒（非成分A）		ジメチルスルホキシド												85	
			γ-ブチロラクトン													85
	有機アミン（成分B）		モノエタノールアミン	1	15	30	50	15	15	7.5	7.5			50	15	15
			2-(メチルアミノ)エタノール						7.5							
			N-メチルジエタノールアミン							7.5						
			合計（質量%）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			有機アミン/含窒素非プロトン性溶媒（質量比B/A）	0.01	0.18	0.43	1.00	0.18	0.18	0.18	0.18	0.00	0.00	0.00	1.00	0.18	0.18
			成分A（又は非成分A）のHSP体積分率：φ1	0.99	0.85	0.70	0.50	0.85	0.88	0.85	0.85	1.00	1.00	1.00	0.50	0.84	0.84
			成分BのHSP体積分率：φ2	0.01	0.15	0.30	0.50	0.15	0.12	0.15	0.15	0.00	0.00	0.00	0.50	0.16	0.16
			ハンセン溶解度パラメータ値	22.6	23.1	24.0	25.6	23.9	24.8	22.8	22.8	22.5	23.4	24.4	26.4	27.1	26.1
評価	洗浄性（接着剤の除去性）		ESCA測定におけるC1s/Si2p強度比（接着剤が塗工されていないSi基板の強度比を100とした相対値）	165	101	118	113	108	117	123	122	175	201	×	179	200	×

[0064] 表１に示すとおり、実施例１～８の洗浄剤組成物は、比較例１～６に比べ

て、接着剤の残渣の除去性に優れていた。また、上述のとおり、実施例１～８の洗浄剤組成物はＡｌ基板へのダメージ性がほとんど見られなかったことから、Ａｌ電極へのダメージを抑制できると考えられた。

産業上の利用可能性

[0065] 本開示によれば、ウエハ加工用接着剤の除去性に優れる洗浄剤組成物を提供できる。そして、本開示の洗浄剤組成物を用いることで、半導体基板の生産性を向上できる。

符号の説明

[0066] １　固定部材

２　ウエハ加工用接着剤

２ａ　ウエハ加工用接着剤の残渣

３　ウエハ

３ａ　ウエハの研磨・加工面

請求の範囲

[請求項1] ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための洗浄剤組成物であって、

炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、

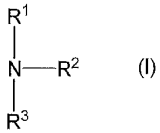
成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、ウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項2] 成分Ａの含有量が、５０．０質量％以上９９．９質量％以下である、請求項１に記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項3] 成分Ｂが、下記式（Ｉ）で表される化合物を含む、請求項１又は２に記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[化1]



(I)

上記式（Ｉ）中、Ｒ^{1}は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基を示し、Ｒ^{2}は、炭素数２以上４以下の直鎖のアルカノール基、メチル基又は水素原子を示し、Ｒ^{3}は、メチル基又は水素原子を示す。

[請求項4] 前記成分Ｂは、モノエタノールアミン、及び２－（メチルアミノ）エタノールから選ばれる少なくとも１種である、請求項１から３のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項5] 前記成分Ｂの含有量が、０．１質量％以上５０．０質量％以下である、請求項１から４のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項6] 成分Ｂと成分Ａとの質量比Ｂ／Ａが、０．００１以上、１以下である、請求項１から５のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項7] 前記ウエハ加工用洗浄剤組成物が、水を含まないか、水の含有量が５質量％以下である、請求項１から６のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物。

[請求項8] ウエハ加工用接着剤が付着したウエハから該接着剤を除去する洗浄方法であって、

請求項１から７のいずれかに記載のウエハ加工用洗浄剤組成物を用いて、ウエハ加工用接着剤が付着したウエハを洗浄する洗浄工程を含む、ウエハ洗浄方法。

[請求項9] 前記洗浄工程は、前記接着剤が付着したウエハを５０℃以上１００℃以下の前記洗浄剤組成物に浸漬する工程である、請求項８に記載のウエハ洗浄方法。

[請求項10] （１）ウエハを固定部材に接着剤で接着する工程と、

（２）ウエハの固定部材との接着面の裏面を研磨する工程と、

（３）ウエハの研磨された面を加工する工程と、

（４）加工されたウエハと固定部材とを分離する工程と、

（５）分離されたウエハに残留する接着剤を洗浄剤で除去する工程と、

を含む半導体基板の製造方法であって、

前記洗浄剤が、炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ）と有機アミン（成分Ｂ）とを含有し、成分Ａがニトリル化合物であり、成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である洗浄剤組成物である、半導体基板の製造方法。

[請求項11] 洗浄剤組成物中の成分Ａの含有量が、５０．０質量％以上９９．９質量％以下である、請求項１０に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項12] ウエハに残留するウエハ加工用接着剤を除去するための接着剤除去剤であって、

炭素数２以上１０以下である含窒素非プロトン性極性溶媒（成分Ａ

）と、有機アミン（成分Ｂ）と、を含有し、

成分Ａがニトリル化合物であり、

成分Ａと成分Ｂからなる混合溶媒のハンセン溶解度パラメータ値が２０．０以上２６．０以下である、接着剤除去剤。