明　細　書

発明の名称 ：

異物除去用コーティング膜形成組成物及び半導体基板

技術分野

[0001]　本発明は、基板上に異物が残ることを簡便な方法で防ぐことができる異物除去用コーティング膜形成組成物、異物除去用コーティング膜、半導体基板、及び加工された半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　半導体装置の製造において、特にいわゆる後工程において、半導体基板（例えば、ウエハー）を支持基板に貼り付け後、バックグラインド（研削）、配線作成工程等を行い、その後支持基板を剥離して所望の半導体基板を得る工程が検討されている。

[0003]　そのような工程においては、異物が発生することがあり、その除去が求められる。そこで、例えば、特許文献１及び特許文献２には、半導体基板の表面に基板処理膜を形成して、この基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面の微小なパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された基板処理膜を基板表面から容易に除去するための基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１７／０５６７４６号公報

特許文献2：国際公開第２０２０／００８９６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　他方、半導体基板を支持基材に貼り付ける際、その後の工程（例えば、加熱工程、薬液処理工程など）に耐性を有する接着剤層（例えば、ポリマーを含む液状組成物、バックグラインドテープ、ダイシングテープなど）により

半導体基板を支持基材に貼り付ける。または、粘着剤層を有する支持基材を用いる。そして、その後、半導体基板を剥離する工程が行われる。その際に接着剤層又は支持基材の粘着剤層が、基板上に異物（残渣）として残ってしまう場合がある。これは、基板上に予め配線等が形成された半導体基板表面に、直接接着剤層を形成する場合、又は直接粘着剤層を有する支持基材を貼り付ける場合、特に顕著に発生する。この異物は、公知の有機溶剤、液状薬品等で洗浄等を行っても、完全には取り除けない場合がある。

そこで、接着剤層、粘着剤層などから発生する剥離残渣が半導体基板上に残ることを簡便な方法で防ぐことが求められている。

一方で、そのために膜（異物除去コーティング膜）を用いる場合、当該膜は、半導体基板を剥離する工程が行われた後、容易に半導体基板から除去できること（易除去性）が求められる。また、当該膜を除去するために薬液を用いる場合、薬液が半導体基板に対してダメージを与えないことが求められる。

[0006] そこで、本発明は、水によって除去可能な異物除去用コーティング膜が得られる異物除去用コーティング膜形成組成物、並びに、当該組成物を用いた異物除去用コーティング膜、半導体基板、及び加工された半導体基板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

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、上記の課題を解決できることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下を包含する。

[0008] ［１］ 水溶性化合物及び溶剤を含み、水によって除去可能なコーティング膜を形成し得る、異物除去用コーティング膜形成組成物。

［２］ 前記水溶性化合物が、セルロース及びその誘導体、シクロデキストリン及びその誘導体、ポリアクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマー、タンニン酸、並びにラクタム構造を有するポリマーからなる群から選択される１種以上である、［１］

に記載の異物除去用コーティング膜形成組成物。

［３］　前記水溶性化合物の含有量が、膜構成成分に対して、９８質量％以上である、［１］又は［２］に記載の異物除去用コーティング膜形成組成物。

［４］　［１］から［３］のいずれかに記載の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成された異物除去用コーティング膜。

［５］　［４］に記載の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板。

［６］　加工された半導体基板の製造方法であって、

［５］に記載の半導体基板と支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する第１工程と、

該積層体を加工する第２工程と、

該積層体から前記支持基材を剥離する第３工程と、

前記半導体基板又は前記支持基材を除去液で洗浄して、前記異物除去用コーティング膜を除去する第４工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

［７］　前記第４工程で前記異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する、［６］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［８］　前記第１工程が、前記半導体基板と前記支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である、［６］又は［７］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［９］　前記第４工程で前記異物除去用コーティング膜と共に、前記接着剤層の剥離残渣である異物を除去する、［８］に記載の半導体基板の製造方法。

［１０］　前記加工が、前記半導体基板と第２の半導体基板とを接続することを含む、［６］から［９］のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、水によって除去可能な異物除去用コーティング膜が得ら

れる異物除去用コーティング膜形成組成物、並びに、当該組成物を用いた異物除去用コーティング膜、半導体基板、及び加工された半導体基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図１Ａは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その１）。

[図1B]図１Ｂは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その２）。

[図1C]図１Ｃは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その３）。

[図1D]図１Ｄは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その４）。

[図1E]図１Ｅは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その５）。

[図1F]図１Ｆは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その６）。

[図1G]図１Ｇは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その７）。

[図2A]図２Ａは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その１）。

[図2B]図２Ｂは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その２）。

[図2C]図２Ｃは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その３）。

[図2D]図２Ｄは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その４）。

[図2E]図２Ｅは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その５）。

[図2F]図２Ｆは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その６）。

[図2G]図２Ｇは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その７）。

[図2H]図２Ｈは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その８）。

[図2I]図２Ｉは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その９）。

[図2J]図２Ｊは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その１０）。

[図2K]図２Ｋは、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を説明するための概略断面図である（その１１）。

発明を実施するための形態

[0011]（異物除去用コーティング膜形成組成物）

本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物は、水溶性化合物及び溶剤を含む。

異物除去用コーティング膜形成組成物は、水によって除去可能なコーティング膜を形成し得る。

コーティング膜が水によって除去可能なため、容易に半導体基板から除去できる。除去液として水を用いる場合には、除去液としてアルカリ溶液などを用いる場合と比べて、半導体基板へのダメージを与えにくい。

[0012]＜水溶性化合物＞

水溶性化合物とは、２５℃における水１００ｇに対して１ｇ以上溶解する化合物である。

水溶性化合物は、２５℃における水１００ｇに対して５ｇ以上溶解する化合物であることが好ましく、２５℃における水１００ｇに対して１０ｇ以上溶解する化合物であることがより好ましい。

[0013] 水溶性化合物は、低分子化合物であってもよいし、高分子化合物であって

もよい。

[0014] 水溶性化合物は、例えば、極性基、極性結合などを有していてもよいし、有していなくてもよい。

極性基としては、例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

極性結合としては、例えば、ウレア結合、ウレタン結合、アミド結合、エステル結合などが挙げられる。

[0015] 水溶性化合物は、環状構造を有していてもよいし、環状構造を有していなくてもよい。

環状構造としては、ラクトン環、ラクタム環、環状グルコース、芳香族環などが挙げられる。芳香族環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

[0016] 水溶性化合物としては、本発明の効果をより好適に得る観点から、セルロース及びその誘導体、シクロデキストリン及びその誘導体、ポリアクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマー、タンニン酸、並びにγ－ラクタム構造を有するポリマーからなる群から選択される１種以上が好ましい。

[0017] ＜＜セルロース及びその誘導体＞＞

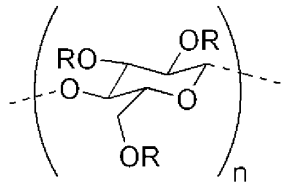
セルロースとは、Ｄ－グルコースがβ－１，４グルコシド結合によって結合した多糖である。

セルロース及びその誘導体としては、例えば、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

これらの中でも、本発明の効果をより好適に得る観点から、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましい。

[0018] ヒドロキシプロピルセルロースの構造例を以下に示す。

[化1]



R = H or $CH_2CH(OH)CH_3$

[0019] ＜＜シクロデキストリン及びその誘導体＞＞

シクロデキストリンとは、Ｄ－グルコースがα－１，４グルコシド結合によって結合し環状構造をとった環状オリゴ糖であり、例えば６個～１２個のグルコース単位を含むシクロデキストリンが挙げられる。

シクロデキストリンとしては、具体的には６個のＤ－グルコースが環状になったα－シクロデキストリン、７個のＤ－グルコースが環状になったβ－シクロデキストリン、８個のＤ－グルコースが環状になったγ－シクロデキストリン、これらのシクロデキストリンの誘導体、シクロデキストリン構造を部分的または一部に配するポリマー等が挙げられる。

[0020] シクロデキストリンの誘導体としては、上記シクロデキストリンにおけるグルコースの２，３，６位の水酸基の一部または全てを他の官能基で置換した化合物であり、アルキル誘導体、ヒドロキシアルキル誘導体、アルコキシ誘導体、スルホアルキルエーテル誘導体または糖結合誘導体等が挙げられる。

シクロデキストリンの誘導体としては、具体的には、ヒドロキシメチルシクロデキストリン、ヒドロキシエチルシクロデキストリン、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン、ヒドロキシブチルシクロデキストリン、ジメチルシクロデキストリン、トリメチルシクロデキストリン、ジエチルシクロデキストリン、トリエチルシクロデキストリン、カルボキシメチルシクロデキストリン、グルコシルシクロデキストリン、マルトシルシクロデキストリン、ジマルトシルシクロデキストリン、モノクロロトリアジニルシクロデキストリン、シクロデキストリンエピクロルヒドリンポリマー等が挙げられる。

[0021] より具体的な化合物としては、例えば、糖結合誘導体、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン、カルボキシアルキル化シクロデキストリン、スルホアルキルエーテル誘導体、アルコキシ化シクロデキストリンなどが挙げられる。

糖結合誘導体としては、例えば、グルコシル－α－シクロデキストリン、グルコシル－β－シクロデキストリン、グルコシル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

アルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、２，６－ジ－Ｏ－メチル－α－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－α－シクロデキストリン、２，６－ジ－Ｏ－メチル－β－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－β－シクロデキストリン、２，６－ジ－Ｏ－メチル－γ－シクロデキストリン、２，３，６－トリ－Ｏ－メチル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

ヒドロキシアルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル－α－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、３－ヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－α－シクロデキストリン、２－ヒドロキシエチル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシエチル－γ－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリン、３－ヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリン、２，３－ジヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

カルボキシアルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、Ｏ－カルボキシメチル－α－シクロデキストリン、Ｏ－カルボキシメチル－β－シクロデキストリン、Ｏ－カルボキシメチル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

スルホアルキルエーテル誘導体としては、例えば、スルホブチルエーテル

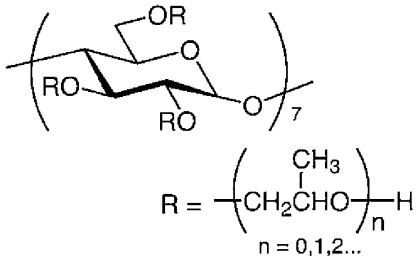
－α－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－β－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－γ－シクロデキストリンなどが挙げられる。

アルコキシ化シクロデキストリンとしては、例えば、メトキシシクロデキストリン、エトキシシクロデキストリンなどが挙げられる。

[0022] これらの中でも、本発明の効果をより好適に得る観点から、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリンが好ましく、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリンがより好ましい。

[0023] ２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリンの構造例を以下に示す。

[化2]



[0024] ＜ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマー＞

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマーとしては、例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの単独重合体、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。

[0025] ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにおけるヒドロキシアルキル基の炭素原子数としては、例えば、１～６が挙げられる。

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレ

ート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを指す。

[0026] 共重合に用いられる他のモノマーとしては、特に制限されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0027] （メタ）アクリル酸エステル化合物の具体例としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ノルマルヘキシル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、アントリルメチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－メチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0028] （メタ）アクリルアミド化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アントリル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0029] ビニル化合物の具体例としては、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、２－クロロエチルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。

[0030] スチレン化合物の具体例としては、例えば、スチレン、ヒドロキシスチレ

ン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレンなどが挙げられる。

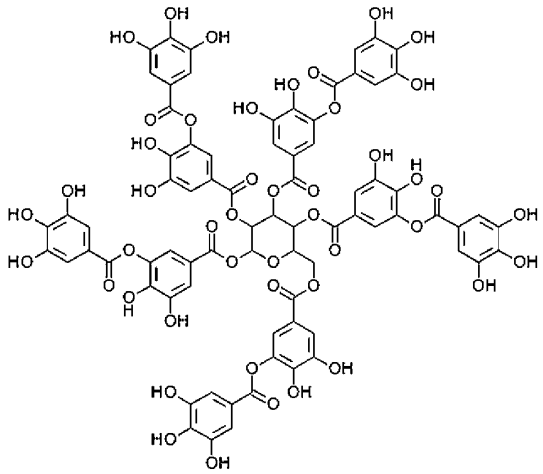
[0031] 共重合体である場合の他のモノマーの構成割合としては、ポリマーが水溶性である限り、特に制限されない。

[0032] これらの中でも、本発明の効果をより好適に得る観点から、２－ヒドロキシエチルアクリレートの単独重合体が好ましい。

[0033] ＜＜タンニン酸＞＞

タンニン酸は、以下の構造で表される。

[化3]



[0034] ＜＜ラクタム構造を有するポリマー＞＞

ラクタム構造を有するポリマーとしては、例えば、５員環ラクタムであるγ－ラクタムを側鎖に有するポリマーや、６員環ラクタムであるδ－ラクタムを側鎖に有するポリマーが挙げられる。

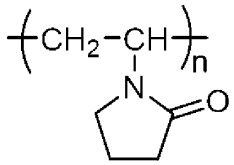
ラクタム構造としては、例えば、ピロリドン環、ピロリドン環の少なくとも一部の水素原子をアルキル基で置換したアルキル化ピロリドン環などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、炭素原子数１～６のアルキル基が挙げられる。

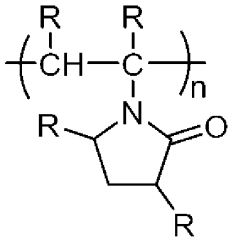
[0035] ラクタム構造を有するポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリ

マーなどが挙げられる。

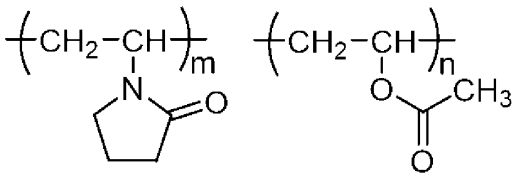
[0036] ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、及びビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリマーの構造例を以下に示す。

[化4]





R: H or alkyl group



[0037] ラクタム構造を有するポリマーは、市販品であってもよい。ポリビニルピロリドンの市販品としては、例えば、Ｋ－３０、Ｋ－９０（日本触媒株式会社）が挙げられる。アルキル化ポリビニルピロリドンの市販品としては、例えば、Ｇａｎｅｘ Ｐ－９０４ ＬＣ（Ａｓｈｌａｎｄ Ｉｎｃ．）が挙げられる。ビニルピロリドン－酢酸ビニルコポリマーの市販品としては、例えば、ＰＶＰ／ＶＡ Ｓ－６３０（Ａｓｈｌａｎｄ Ｉｎｃ．）が挙げられる。

[0038] 水溶性化合物の重量平均分子量としては、特に制限されないが、７００～５，０００，０００が好ましく、９００～１００，０００がより好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。

[0039] 異物除去用コーティング膜形成組成物における水溶性化合物の含有量とし

ては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上が更により好ましく、９８質量％が特に好ましい。

膜構成成分とは、異物除去用コーティング膜形成組成物における溶剤以外の成分を指す。

[0040] ＜＜除去液＞＞

除去液としては、異物除去用コーティング膜形成組成物から形成されるコーティング膜を除去可能であれば特に制限されない。

コーティング膜は、例えば、半導体基板上に形成される。その場合の除去としては、半導体基板上から除去されることを指す。

ここで、除去の態様としては、溶解除去、剥離除去などが挙げられる。剥離除去としては、例えば、膨潤によって被着物から剥離することが挙げられる。

[0041] 除去液は、水を含んでいてもよいし、有機溶剤を含んでいてもよい。

除去液としては、水、有機溶剤、アルカリ性除去液、酸性除去液などが挙げられる。

[0042] 水としては、半導体製造において通常使用される水であれば、特に制限されず、例えば、純水、超純水、イオン交換水などが挙げられる。

[0043] 除去液は、有機溶剤を５０質量％以上含む除去液であってもよい。

[0044] 有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ

－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどが挙げられる。

[0045] アルカリ性除去液は、アルカリを含む。アルカリとしては、例えば、アンモニア、無機アルカリ化合物、水酸化四級アンモニウム、アミン、ヒドラジンなどが挙げられる。

アルカリ性除去液は、半導体製造プロセスで用いられる現像液又は洗浄液であり、かつアルカリ性を示すものでもよい。例えば、現像液として、ＮＭＤ－３（２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、東京応化工業株式会社製）が挙げられる。

無機アルカリ化合物としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等などが挙げられる。

水酸化四級アンモニウムとしては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどが挙げられる。

アミンとしては、例えば、エタノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。

ヒドラジンとしては、例えばヒドラジン一水和物などが挙げられる。

また、アルカリ性除去液は、ＳＣ－１（アンモニア－過酸化水素溶液）であってもよい。

[0046] 酸性除去液は、酸を含む。酸としては、例えば、無機酸、有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、フッ酸などが挙げられる。

酸性除去液は、例えば、希フッ酸を含む水溶液である。

また、酸性除去液は、例えば、硫酸及び過酸化水素を含む水溶液であってもよいし、酢酸又はキレート剤を含む水溶液であってもよい。キレート剤としては、例えば、有機酸、有機酸の塩、アミノ酸、アミノ酸の誘導体などが挙げられる。

[0047] ＜溶剤＞

異物除去用コーティング膜形成組成物に含まれる溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等を用いることができる。

これらの溶剤は単独または２種以上の組合せで使用することができる。

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

[0048] 異物除去用コーティング膜形成組成物は、例えば、各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、適当な溶剤に溶解されて溶液状態で用いられる。

このように調製された異物除去用コーティング膜形成組成物は、孔径が０．２μｍ程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された異物除去用コーティング膜形成組成物は、室温で長期間の貯蔵安定性にも優れる。

[0049] 異物除去用コーティング膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば０．５～５０質量％であり、又、例えば１～３０質量％である。ここで固形分とは、異物除去用コーティング膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0050] 本発明で異物とは、基板上に付着した目的物以外の物質のことである。半導体装置製造においては、異物は不要な物質である。異物としては、例えば、ウエハー上に付着したパーティクル、金属不純物、エッチング後残渣、接着剤層の剥離残渣等が挙げられる。

[0051] 異物除去用コーティング膜は、ウエハー同士を接着剤によって接着し、その後接着剤を剥離する工程において、接着剤塗布前に本発明のコーティング膜を形成させておき、その後ウエハーの接着、剥離工程を行った後の異物（接着剤層の残渣）を剥離するために、特に好ましく用いられる。

[0052] 異物除去用コーティング膜は、半導体基板上に既に存在する異物を除去するために用いることもできる。

[0053] 異物除去用コーティング膜が除去液に溶解するとは、除去液にて浸漬、洗浄等を行うと、コーティング膜が除去液に溶解して、基板などの被着物上から存在しなくなることを言う。本発明でいう溶解とは、基板上に形成された該膜が、当初形成された膜厚から、例えば、少なくとも９０％以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の１０％以下）、又は少なくとも９５％以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の５％以下）、又は少なくとも９９％以上除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の１％以下）、

最も好ましくは１００％除去される（すなわち残膜の膜厚は当初膜厚の０％（残膜無し））ことを意味する。

[0054] 前記組成物は、架橋剤及び添加剤の少なくとも一方を含んでいてもよい。

[0055] ＜架橋剤＞

架橋剤としては、特に制限されない。

架橋剤は、水溶性化合物とは異なる構造である。

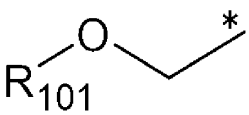
[0056] 架橋剤としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

アミノプラスト架橋剤は、メラミンやグアナミン等のアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

フェノプラスト架橋剤とは、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

[0057] 架橋剤としては、例えば、下記構造を２以上有する化合物が挙げられる。

[化5]

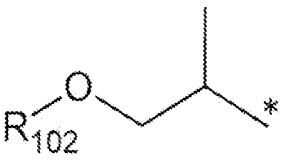


（構造中、R_{101}は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルコキシアルキル基を表す。＊は、結合手を表す。）

結合手は、例えば、窒素原子、芳香族炭化水素環を構成する炭素原子などに結合している。

[0058] R_{101}としては、水素原子、メチル基、エチル基又は下記構造で表される基が好ましい。

[化6]



（構造中、R_{102}は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。＊は、結合

手を表す。）

[0059] 架橋剤としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

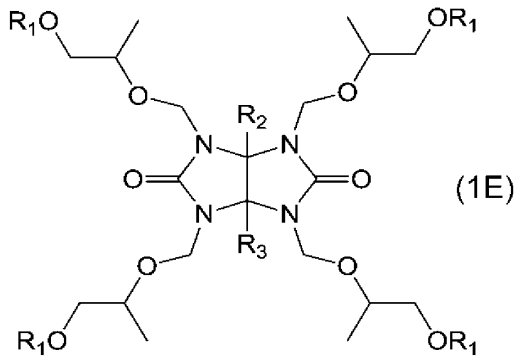
[0060] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの１乃至６個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の１乃至６個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0061] グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの１乃至４個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの１乃至４個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0062] グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0063] また、グリコールウリル化合物としては、例えば、下記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体であってもよい。

[化7]

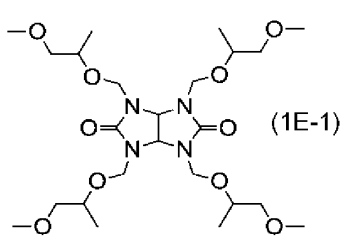


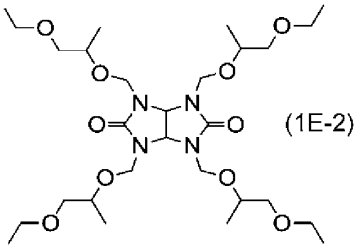
(1E)

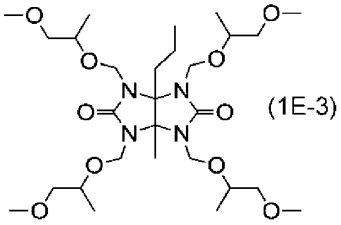
（式（１Ｅ）中、４つのＲ$_1$はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、Ｒ$_2$及びＲ$_3$はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表す。）

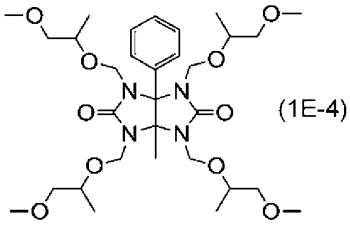
[0064] 前記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（１Ｅ－１）～式（１Ｅ－６）で表される化合物が挙げられる。

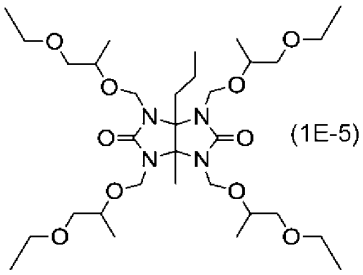
[化8]

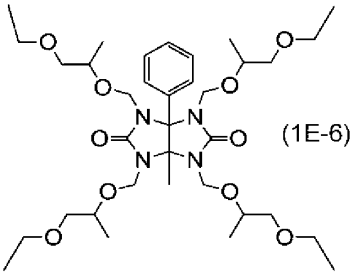

(1E-1)


(1E-2)


(1E-3)

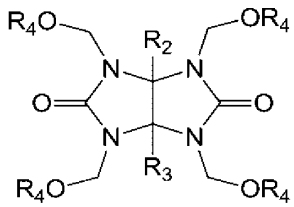

(1E-4)


(1E-5)


(1E-6)

[0065] 式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体は、例えば、下記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体と、下記式（３ｄ）で表される少なくとも１種の化合物とを反応させることで得られる。

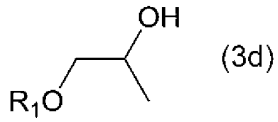
[0066] [化9]


(2E)

（式（２Ｅ）中、R_2及びR_3はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表し、R_4はそれぞれ独立に炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

[0067]

[化10]

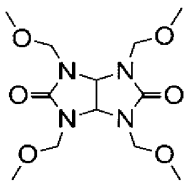


(3d)

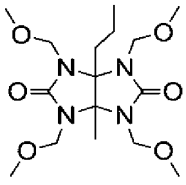
（式（３ｄ）中、R_1はメチル基又はエチル基を表す。）

[0068] 前記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（２Ｅ－１）～式（２Ｅ－４）で表される化合物が挙げられる。さらに前記式（３ｄ）で表される化合物として、例えば下記式（３ｄ－１）及び式（３ｄ－２）で表される化合物が挙げられる。

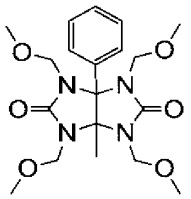
[化11]



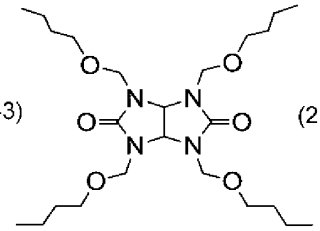
(2E-1)



(2E-2)

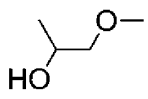


(2E-3)

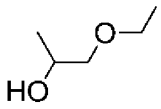


(2E-4)

[化12]



(3d-1)



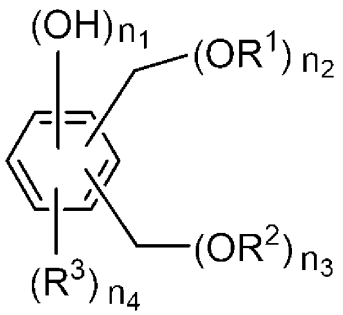
(3d-2)

[0069] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの１乃至４個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

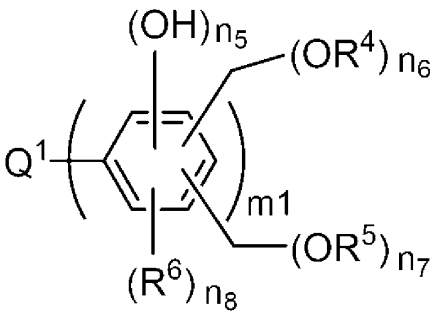
[0070] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（G

－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化13]



(G-1)



(G-2)

（式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）中、Q^1は単結合又はｍ１価の有機基を示す。

R^1及びR^4はそれぞれ炭素原子数２乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基を有する炭素原子数２乃至１０のアルキル基を示す。

R^2及びR^5はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^3及びR^6はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_1は$1 \leqq n_1 \leqq 3$の整数、n_2は$2 \leqq n_2 \leqq 5$の整数、n_3は$0 \leqq n_3 \leqq 3$の整数、n_4は$0 \leqq n_4 \leqq 3$の整数、$3 \leqq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leqq 6$の整数を示す。

n_5は$1 \leqq n_5 \leqq 3$の整数、n_6は$1 \leqq n_6 \leqq 4$の整数、n_7は$0 \leqq n_7 \leqq 3$の整数、n_8は$0 \leqq n_8 \leqq 3$の整数、$2 \leqq (n_5+n_6+n_7+n_8) \leqq 5$の整数を示す。

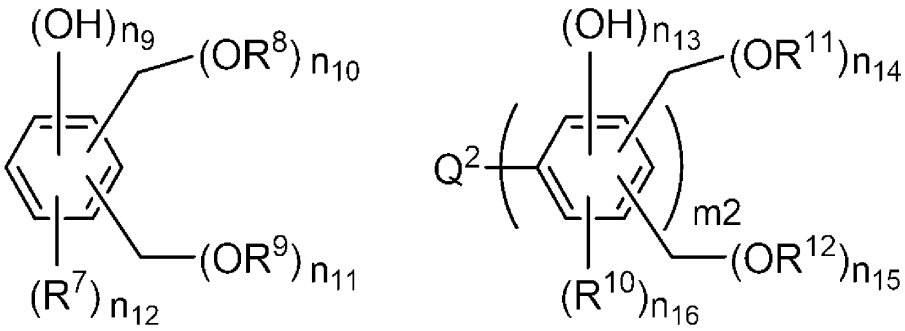
ｍ１は２乃至１０の整数を示す。）

[0071] また、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物が挙げられる。

式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される化合物は、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又

は炭素原子数２乃至１０のアルコールとの反応によって得られるものであってよい。

[化14]



(G-3)　　(G-4)

（式（Ｇ－３）及び式（Ｇ－４）中、Q^2は単結合又はｍ２価の有機基を示す。

R^8、R^9、R^{11}及びR^{12}はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^7及びR^{10}はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_9は$1 \leqq n_9 \leqq 3$の整数、n_{10}は$2 \leqq n_{10} \leqq 5$の整数、n_{11}は$0 \leqq n_{11} \leqq 3$の整数、n_{12}は$0 \leqq n_{12} \leqq 3$の整数、$3 \leqq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leqq 6$の整数を示す。

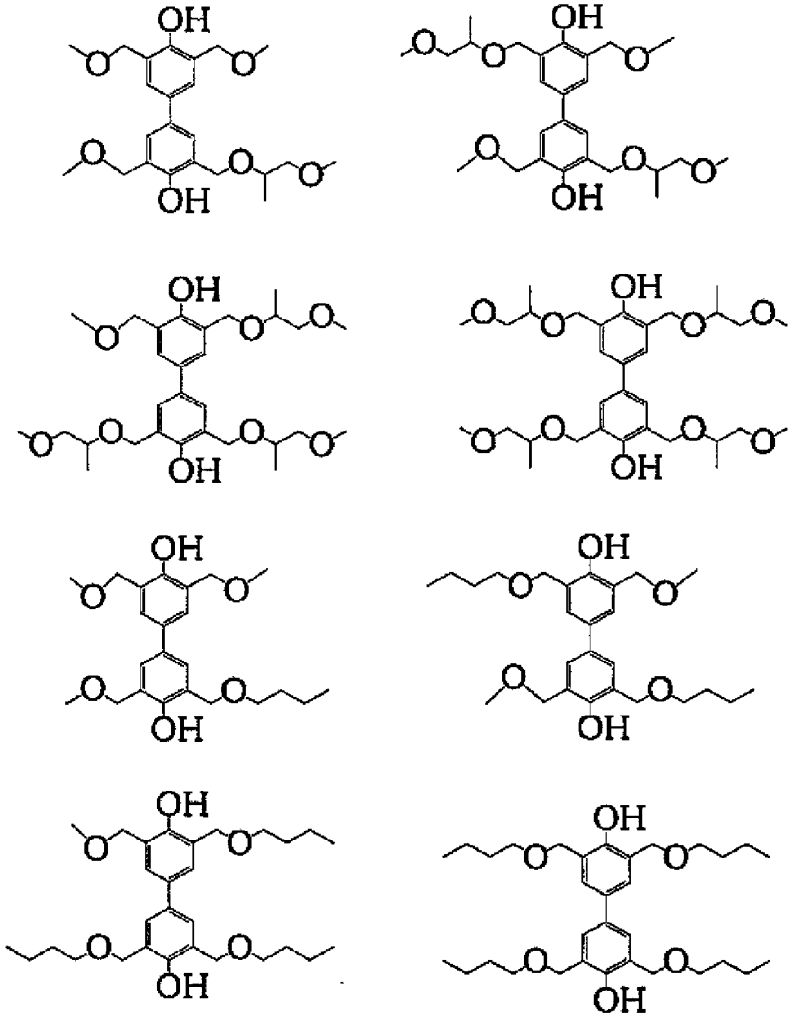
n_{13}は$1 \leqq n_{13} \leqq 3$の整数、n_{14}は$1 \leqq n_{14} \leqq 4$の整数、n_{15}は$0 \leqq n_{15} \leqq 3$の整数、n_{16}は$0 \leqq n_{16} \leqq 3$の整数、$2 \leqq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leqq 5$の整数を示す。

ｍ２は２乃至１０の整数を示す。）

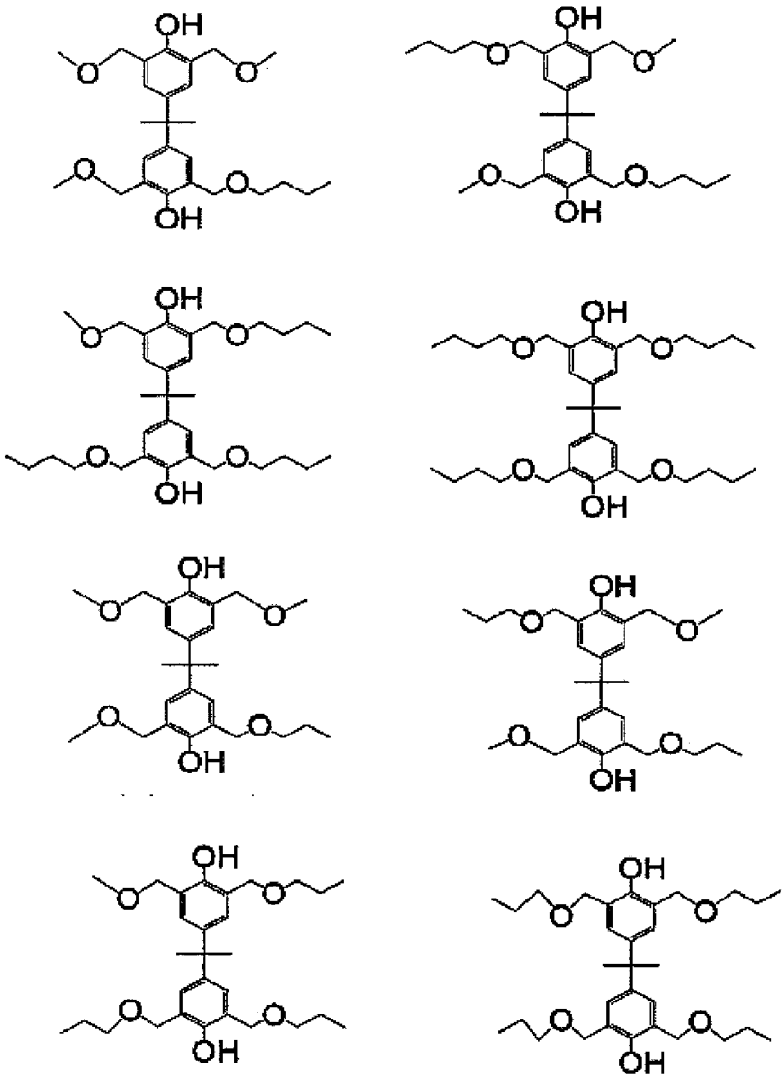
Q^2におけるｍ２価の有機基としては、例えば、炭素原子数１～４のｍ２価の有機基が挙げられる。

[0072]　式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

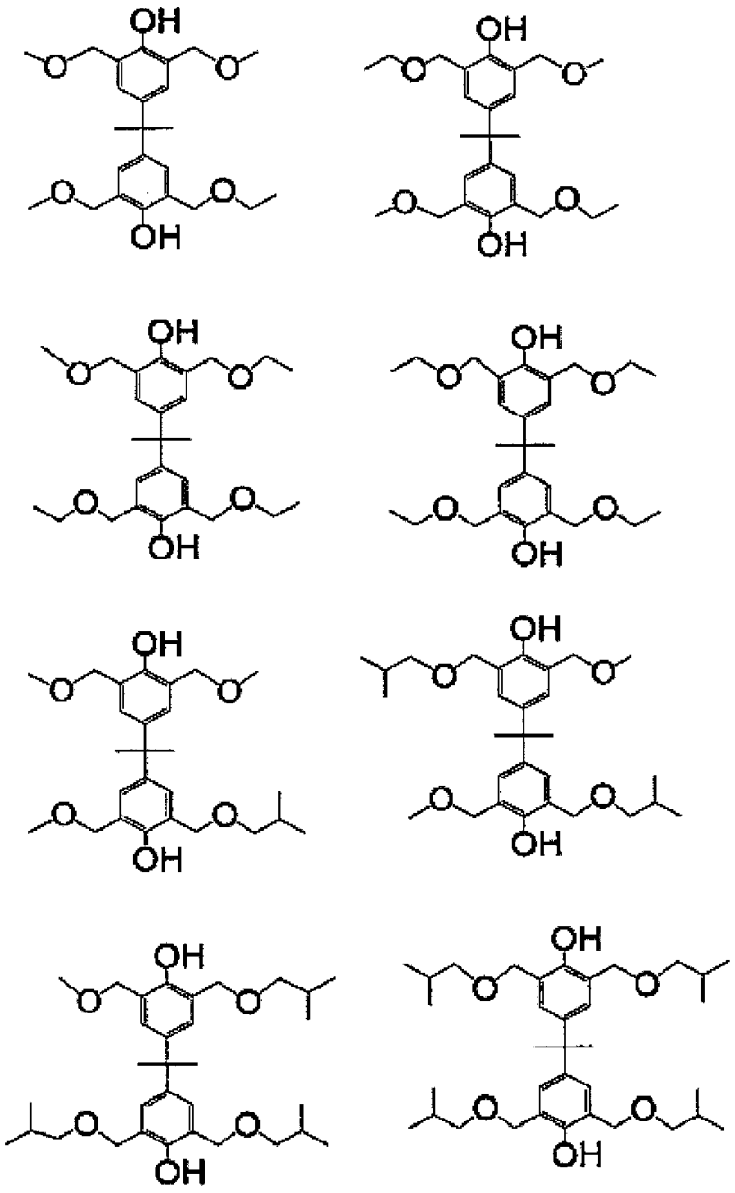
[化15]



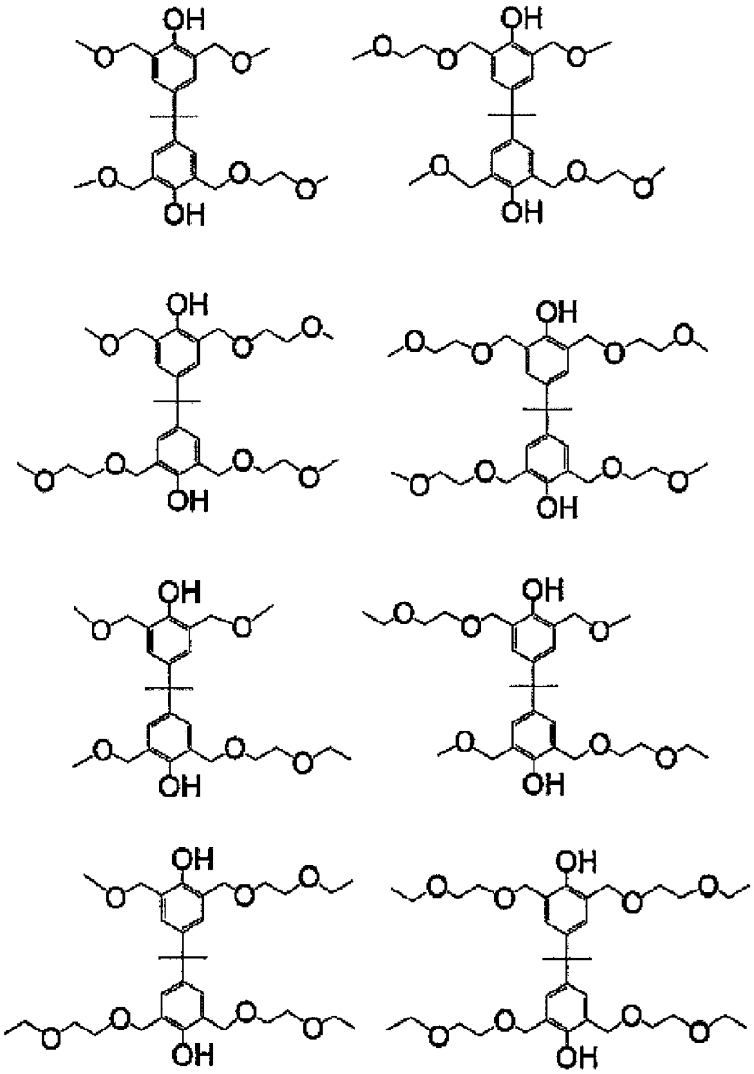
[化16]



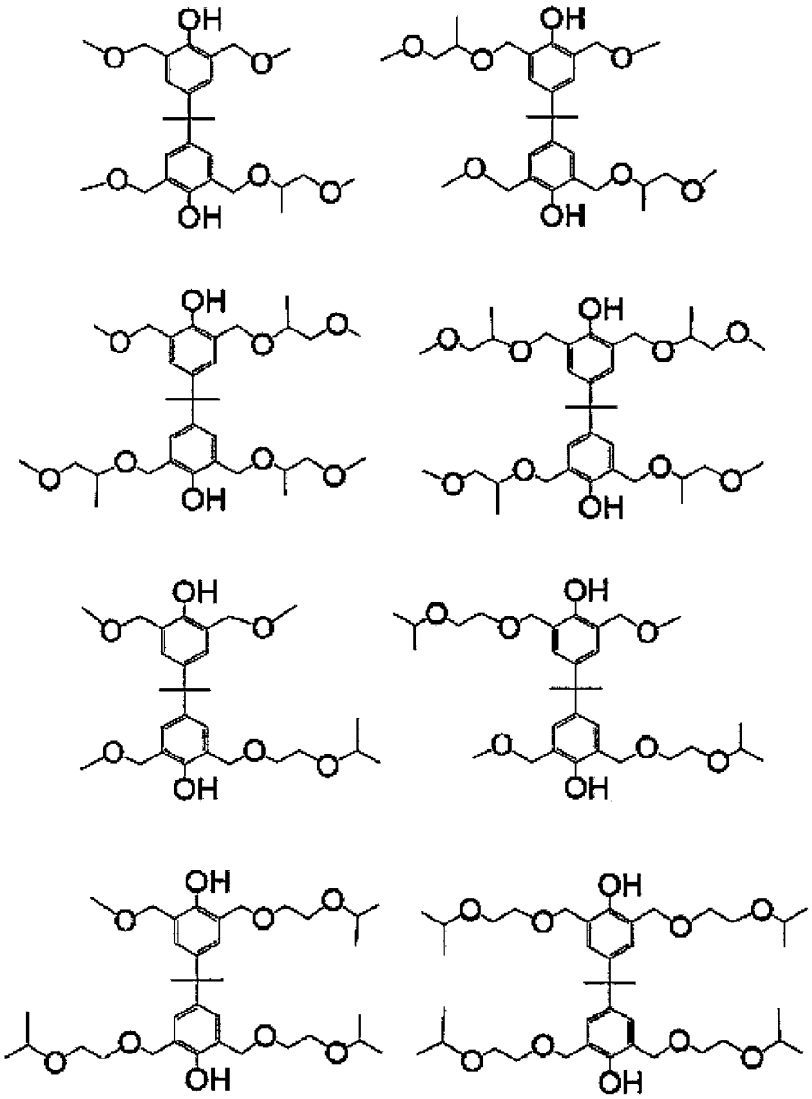
[化17]



[化18]

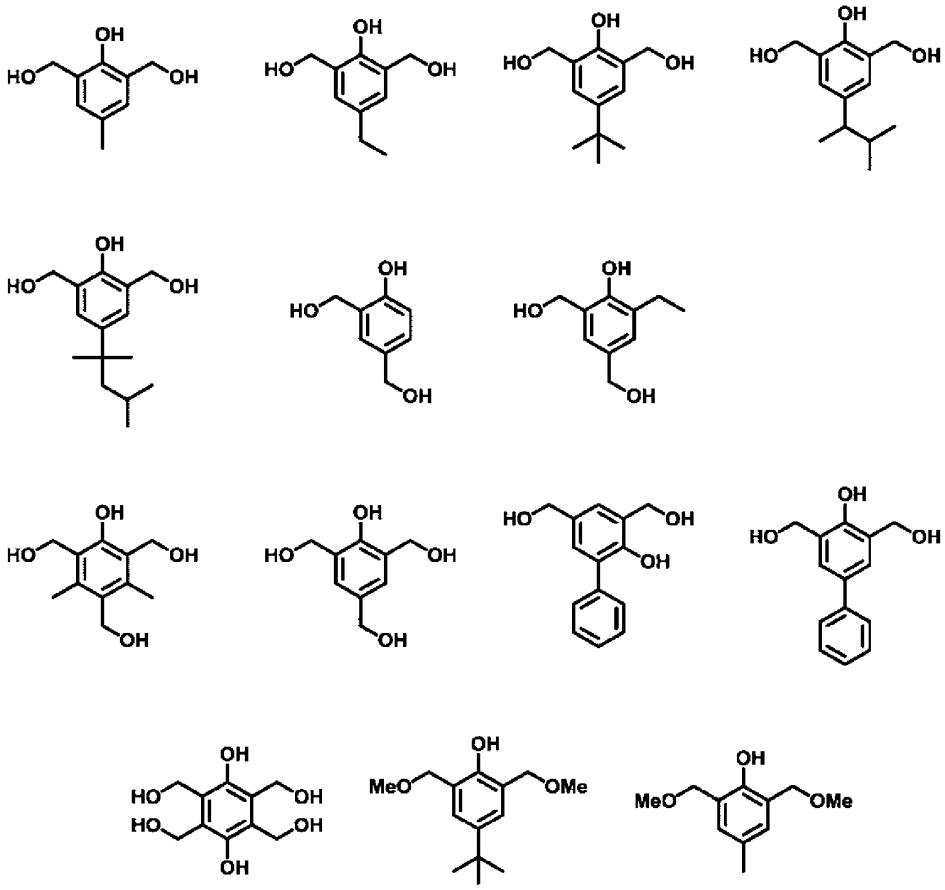


[化19]

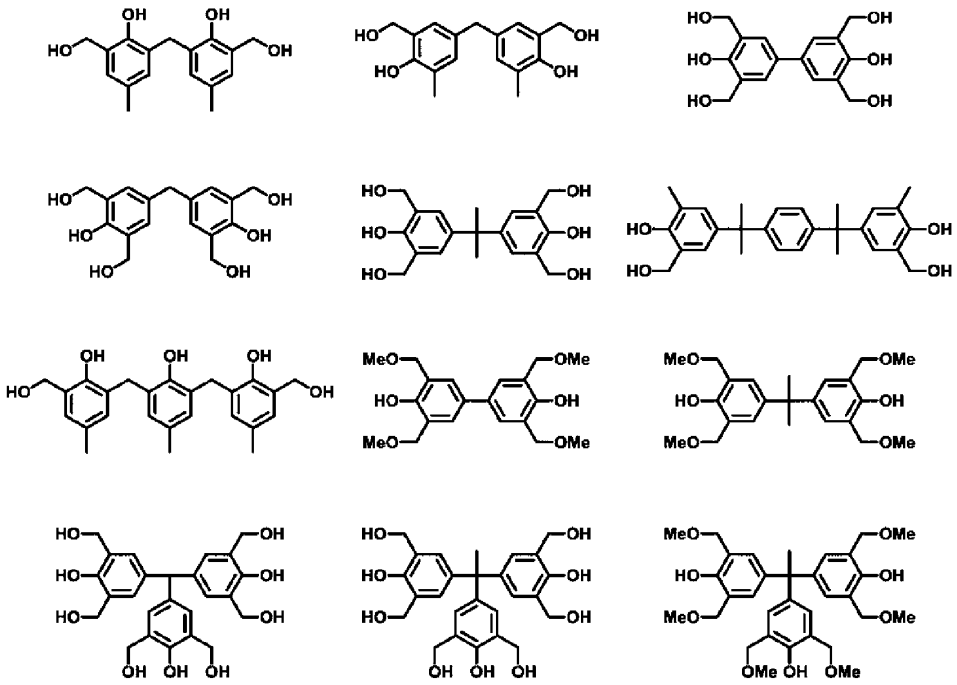


[0073] 式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化20]



[化21]



上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）の製品として入手することができる。製品としては、例えば、旭有機材工業（株）の商品名ＴＭＯＭ－ＢＰが挙げられる。

[0074] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の１乃至４個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルがより好ましい。

[0075] 架橋剤の分子量としては、特に制限されないが、１，０００以下が好ましい。

[0076] 上記架橋剤の含有量は、前記水溶性化合物１００質量部に対して例えば５～７０質量部であり、または、５～６０質量部であり、好ましくは５～４５

質量部である。架橋剤の含有量は、コーティング膜の硬化度、及び接着剤層とのインターミキシング防止の観点から、水溶性化合物１００質量部に対して５質量部以上が好ましく、除去液に対する溶解性の観点から、水溶性化合物１００質量部に対して７０質量部以下が好ましい。

[0077] ＜添加剤＞

異物除去用コーティング膜形成組成物は、添加剤として、硬化触媒、吸光性化合物、界面活性剤、接着補助剤、レオロジー調整剤、シリカ粒子を含有することができる。これらは、本発明における水溶性化合物とは異なる成分である。

[0078] 硬化触媒は、熱酸発生剤、光酸発生剤何れも使用することができるが、熱酸発生剤を使用することが好ましい。

熱酸発生剤としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホネート（ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸）、ピリジニウムフェノールスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸（ｐ－フェノールスルホン酸ピリジニウム塩）、ピリジニウム－トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、５－スルホサリチル酸、４－クロロベンゼンスルホン酸、４－ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、１－ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、Ｎ－メチルモルホリン－ｐ－トルエンスルホン酸、Ｎ－メチルモルホリン－ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸、Ｎ－メチルモルホリン－５－スルホサリチル酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物が挙げられる。

[0079] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0080] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェ

ニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0081] スルホンイミド化合物としては、例えばＮ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びＮ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0082] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－ｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0083] 硬化触媒は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0084] 硬化触媒が使用される場合、当該硬化触媒の含有割合は、架橋剤に対し、例えば０．１質量％～５０質量％であり、好ましくは、１質量％～３０質量％である。

[0085] 吸光性化合物としては使用する露光波長に吸収をもつ化合物であれば特に限定されるものではない。アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、トリアジン環等の芳香環構造を有する化合物が好ましく使用される。また、異物除去用コーティング膜の除去液への溶解性を阻害しないとい

う観点から、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する化合物が好ましく使用される。

[0086] 波長２４８ｎｍの光に対して大きな吸収をもつ吸光性化合物としては、例えば、１－ナフタレンカルボン酸、２－ナフタレンカルボン酸、１－ナフトール、２－ナフトール、１－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、３－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、６－ブロモ－２－ヒドロキシナフタレン、１，２－ナフタレンジカルボン酸、１，３－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，６－ナフタレンジカルボン酸、１，７－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，２－ジヒドロキシナフタレン、１，３－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、１，８－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、６－ヒドロキシ－１－ナフタレンカルボン酸、１－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、３－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、６－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、１－ブロモ－２－ヒドロキシ－３－ナフタレンカルボン酸、１－ブロモ－４－ヒドロキシ－３－ナフタレンカルボン酸、１，６－ジブロモ－２－ヒドロキシ－３－ナフタレンカルボン酸、３－ヒドロキシ－７－メトキシ－２－ナフタレンカルボン酸、１－アミノ－２－ナフトール、１，５－ジメルカプトナフタレン、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、３，５－ジヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸、２－エトキシ－１－ナフタレンカルボン酸、２，６－ジクロロ－１－ナフトール、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンカルボン酸メチルエステル、６－ヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸メチルエステル、３－ヒドロキシ－７－メトキシ－２

－ナフタレンカルボン酸メチルエステル、３，７－ジヒドロキシ－２－ナフタレンカルボン酸メチルエステル、２，４－ジブロモ－１－ナフトール、１－ブロモ－２－ナフトール、２－ナフタレンチオール、４－メトキシ－１－ナフトール、６－アセトキシ－２－ナフタレンカルボン酸、１，６－ジブロモ－１－ナフトール、２，６－ジブロモ－１，５－ジヒドロキシナフタレン、１－アセチル－２－ナフトール、９－アントラセンカルボン酸、１，４，９，１０－テトラヒドロキシアントラセン、１，８，９－トリヒドロキシアントラセン等を挙げることができる。

[0087] また、波長１９３ｎｍの光に対して大きな吸収をもつ吸光性化合物としては、例えば、安息香酸、４－メチル安息香酸、ｏ－フタル酸、ｍ－フタル酸、ｐ－フタル酸、２－メトキシ安息香酸、イソフタル酸、テレフタル酸、２－ヒドロキシ安息香酸、３－ヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシ安息香酸、２－アセトキシ安息香酸、２－アミノ安息香酸、３－アミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸、トリメシン酸、１，４－ベンゼンジカルボン酸、２，３－ジメトキシ安息香酸、２，４－ジメトキシ安息香酸、２，５－ジメトキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、４－アセチル安息香酸、ピロメリット酸、トリメシン酸無水物、２－ｓ［ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－メチル］安息香酸、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸、２－ベンゾフェノンカルボン酸、ｍ－フェニル安息香酸、３－（４’－ヒドロキシフェノキシ）安息香酸、３－フェノキシ安息香酸、フェノール、１，４－ジヒドロキシベンゼン、１，３－ジヒドロキシベンゼン、１，２－ジヒドロキシベンゼン、２－メチルフェノール、３－メチルフェノール、４－メチフェノール、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン、２，２－ビス－４－ヒドロキシフェニルプロパン、２－ヒドロキシビフェニル、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、及び４－ベンジルオキシフェノール等が挙げられる。

また、これらの吸光性化合物は異物除去用コーティング膜形成のための焼成

時の昇華を抑えるために、ポリマーや１つ以上の反応性基をもつ化合物と反応させて用いることができる。

[0088] 例えば、カルボキシル基やフェノール性ヒドロキシ基を有する吸光性化合物の場合、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、２，６－ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、１，１，３－トリス（ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル）プロパン、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール－Ａ－ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物やグリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する構造を含むポリマーと反応させて得た化合物を使用することができる。

[0089] 上記の吸光性化合物は単独または２種以上の組合せで使用することができる。吸光性化合物が使用される場合、その含有量としては、水溶性化合物１００質量部に対して、例えば１～３００質量部であり、または１～２００質量部であり、また、例えば１～１００質量部であり、または、５～１００質量部である。吸光性化合物の含有量が水溶性化合物１００質量部に対して３００質量部以下であると、異物除去用コーティング膜の除去液への溶解性に優れたり、異物除去用コーティング膜が接着剤層とインターミキシングを起こしにくくなる。

[0090] 異物除去用コーティング膜形成組成物は界面活性剤を含むことができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテ

ル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツプＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３（ＤＩＣ（株）製、商品名）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（ＡＧＣ（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製、商品名）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、異物除去用コーティング膜形成組成物の全成分中、通常０．２質量％以下、好ましくは０．１質量％以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また２種以上の組合せで添加することもできる。

[0091] 異物除去用コーティング膜形成組成物はシリカ粒子を含むことができる。シリカ粒子としては、例えば、所定の平均粒子径の値を有するシリコーンパウダーや、所定の平均粒子径の値を有するシリカを含むシリカゾル等を挙げることができる。

[0092] シリコーンパウダーの具体例としては、信越化学工業（株）製　シリコーンパウダー　ＫＭＰシリーズ　ＫＭＰ－６００、ＫＭＰ－６０１、ＫＭＰ－６０２、ＫＭＰ－６０５、Ｘ－５２－７０３０等が挙げられるが、これらに

限定されない。

[0093] コロイダルシリカ（シリカゾル）の具体例としては、日産化学（株）製ＭＡ－ＳＴ－Ｓ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＴ－ＳＴ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－ＵＰ（メタノール分散シリカゾル）、商品名ＭＡ－ＳＴ－Ｍ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－Ｌ（メタノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－Ｓ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＵＰ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－Ｌ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＺＬ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＮＰＣ－ＳＴ－３０（ｎ－プロピルセロソルブ分散シリカゾル）、ＰＧＭ－ＳＴ（１－メトキシ－２－プロパノール分散シリカゾル）、ＤＭＡＣ－ＳＴ（ジメチルアセトアミド分散シリカゾル）、ＸＢＡ－ＳＴ（キシレン・ｎ－ブタノール混合溶媒分散シリカゾル）、商品名ＥＡＣ－ＳＴ（酢酸エチル分散シリカゾル）、ＰＭＡ－ＳＴ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－ＵＰ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＩＢＫ－ＳＴ（メチルイソブチルケトン分散シリカゾル）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0094] （異物除去用コーティング膜）

本発明の異物除去用コーティング膜は、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成される。

[0095] 本発明の異物除去用コーティング膜は、例えば、以下の様にして形成することができる。

半導体基板の上に、スピナー、コーター、浸漬等の適当な塗布方法により本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより異物除去用コーティング膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度８０℃～３００℃、焼成時間０．３～６０分間の中から適宜、

選択される。

[0096] 異物除去用コーティング膜の膜厚は、通常５ｎｍ～１μｍであり、好ましくは１０ｎｍ～５００ｎｍであり、最も好ましくは１５ｎｍ～３００ｎｍである。

[0097] 形成される異物除去用コーティング膜の除去液に対する溶解速度としては、膜厚の減少速度として、例えば、毎秒０．１ｎｍ～５０ｎｍであり、好ましくは毎秒０．２ｎｍ～４０ｎｍであり、より好ましくは０．３～２０ｎｍである。溶解速度がこれより小さい場合には、異物除去用コーティング膜の除去に必要な時間が長くなり、生産性の低下をもたらすこととなる。

[0098] 本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成される異物除去用コーティング膜は、形成時の焼成条件を変えることによって、異物除去用コーティング膜の除去液に対する溶解速度をコントロールすることができるものである。一定の焼成時間の場合、焼成温度を高くするほど、除去液に対する溶解速度の小さな異物除去用コーティング膜を形成することができるものである。

[0099] 異物除去用コーティング膜に対しては、該膜形成後、露光を行ってもよい。露光は、ウエハーに対して全面露光でもよいし、所定パターンを有するマスクを通じてでもよい。露光には、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）及びＦ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を行なうこともできる。

[0100]（半導体基板）

本発明の半導体基板は、その上に本発明の異物除去用コーティング膜を有する。

[0101] 半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さとしては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、５００～１，０００μｍである。

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、１００～１，０００ｍｍである。

[0102] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

半導体基板がバンプを有する場合、半導体基板は、支持基材側にバンプを有する。

半導体基板において、バンプは、通常、回路が形成された面上に形成されている。回路は、単層であってもよし、多層であってもよい。回路の形状としては特に制限されない。

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

バンプとしては、例えば、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプなどが挙げられる。

通常、バンプ高さ１～２００μｍ程度、バンプ半径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍという条件からバンプの高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

バンプの材質としては、例えば、低融点はんだ、高融点はんだ、スズ、インジウム、金、銀、銅などが挙げられる。バンプは、単一の成分のみで構成

されていてもよいし、複数の成分から構成されていてもよい。より具体的には、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。

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含む積層構造を有してもよい。

[0103] 半導体基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウエハーである。

[0104] （加工された半導体基板の製造方法）

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第１工程と、第２工程と、第３工程と、第４工程とを含む。

第１工程は、本発明の半導体基板（本発明の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板）と支持基材とを、異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

第２工程は、積層体を加工する工程である。

第３工程は、積層体から支持基材を剥離する工程である。

第４工程は、半導体基板又は支持基材を除去液で洗浄して、異物除去用コーティング膜を除去する工程である。

第一の実施形態では、異物除去用コーティング膜として耐熱性を有する本発明の異物除去用コーティング膜を用いる。

[0105] ＜第１工程＞

第１工程は、本発明の半導体基板（本発明の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板）と支持基材とを、異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

[0106] 支持基材としては、積層体（例えば、半導体基板）が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、可撓性支持基材、ガラス製支持基材などが挙げられる。

[0107] 支持基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。

円盤状の支持基材の厚さとしては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、５００～１，０００μｍである。

円盤状の支持基材の直径としては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、１００～１，０００ｍｍである。

[0108] 支持基材の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７００μｍ程度のガラスウエハーである。

[0109] 第１工程は、好ましくは、半導体基板と支持基材とを、異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である。

[0110] 接着剤層としては、第３工程において積層体から支持基材を剥離することができる限り、特に制限されない。

接着剤層は、公知の接着剤と方法によって形成することができる。接着剤としては例えば国際公開第２０１５／１９０４３８号等に記載の塗布タイプのウエハー仮接着剤、Ｔｈｉｎ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社の仮貼り合わせ材料（日産化学株式会社）、東レ株式会社製の半導体用ウエハー仮貼り材料、ＷａｆｅｒＢＯＮＤ（登録商標）ＣＲ－２００、ＨＴ－１０．１０（ブリューワーサイエンス社製）を用いてもよいし、テープ状接着剤（例えば、バックグラインド用テープ（例えば、３ＭＴＭ仮固定用粘着テープ　ＡＴＴ－４０２５（スリーエム　ジャパン株式会社製）、Ｅシリーズ、Ｐシリーズ、Ｓシリーズ（リンテック株式会社製、商品名）、イクロステープ（登録商標）（三井化学東セロ株式会社製））、ダイシング用テープ（例えば、耐溶剤ダイシングテープ（日東電工株式会社製、商品名）、感温性粘着シート　インテリマー（登録商標）テープ（ニッタ株式会社製）、インテリマー（登録商標）テープ（アンカーテクノ株式会社製）等）を用いてもよい。

特定のウエハーハンドリングシステム（例えば、Ｚｅｒｏ　Ｎｅｗｔｏｎ（登録商標）（東京応化工業株式会社製）中に適用されるウエハー用接着剤でもよい。

また、接着剤層としては、粘着剤層、粘着テープ、仮固定材と称されるものを用いてもよい。そのようなものとしては、例えば、国際公開第２０２１／２２５１６３号パンフレットに記載の粘着剤層、国際公開第２０２２／０６５３７６号パンフレットに記載の接着剤層、国際公開第２０２２／０６５３８８号パンフレットに記載の光硬化型接着剤層などが挙げられる。

[0111] 例えば、バックグラインドテープは、基材フィルム、粘着剤層、および剥離フィルムから構成される。基材フィルムはエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）のような軟質な熱可塑性フィルムが以前から用いられてきたが、ウエハーのサポート性を向上させる目的でポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）のような剛直な延伸フィルムの使用も試みられている。その後は、更に改良が進み、弾性率の異なる二種類のフィルムの積層設計、例えばＰＥＴとエチレン系共重合体の積層設計や、ポリプロピレン（ＰＰ）とエチレン系共重合体の積層設計が報告されている。

[0112] 粘着剤はアクリル系が一般的である。アクリル系粘着剤は、アクリル酸ブチルのようなガラス転移温度の低いモノマーを主原料としたアクリル共重合体と硬化剤とを反応させて架橋させるような設計が知られている。バックグラインドテープはウエハー回路面に貼り付けて使われるので、テープ剥離後の粘着剤由来の汚染が懸念される。そのため、粘着剤が残留しても水で洗浄して除去することを想定して、エマルション系の粘着剤を用いる設計も報告されているが、完全な除去が難しい。このため本願の異物除去用コーティング膜を回路面に形成後、接着層を形成することで、その後の剥離工程時の異物（接着剤層の残渣）を除去液による洗浄にて完全に除去でき、回路等の配線部にも損傷も起こらない。

[0113] 接着剤層の厚みとしては、特に制限されないが、例えば、５μｍ～５００μｍであり、１０μｍ～３００μｍが好ましく、２０μｍ～２００μｍが更に好ましく、３０μｍ～１５０μｍが特に好ましい。

[0114] 第１工程を行う前、接着剤層は、異物除去用コーティング膜上に形成されていてもよいし、支持基材上に形成されていてもよいし、半導体基板上に形

成されていてもよい。

[0115] 接着剤層を用いない場合、支持基材は粘着剤層を有することが好ましい。支持基材は、例えば、可撓性支持体と粘着剤層とを有する。可撓性支持体としては、例えば、ポリイミドフィルムなどが挙げられる。粘着剤層としては、特に制限されず、前述の粘着剤から形成される層などが挙げられる。

[0116] 貼り合せは、例えば、加熱及び加圧下で行われる。

加熱の温度としては、常温（２５℃）以上であれば、特に限定されないが、通常５０℃以上であり、過度の加熱を回避する観点から、通常２２０℃以下であり、ある態様においては、１７０℃以下である。

荷重は、基板や層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、０．５～５０ｋＮである。

また、貼り合せ時の圧力としては、例えば、０．１～２０Ｎ／ｍｍ^{2}が挙げられる。なお、圧力は、荷重を掛ける治具に接する基板の単位面積（ｍｍ^2）当たりの力（荷重）を指す。

減圧度は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、１０～１０，０００Ｐａである。

[0117] 接着剤層を用いる場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共に接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、半導体基板に異物が存在しないようにすることを目的として、第１工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／異物除去用コーティング膜／接着剤層／支持基材であってもよい。

また、接着剤層を用いる場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共に接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、支持基材に異物が存在しないようにすることを目的として、第１工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／接着剤層／異物除去用コーティング膜／支持基材であってもよい。この場合、支持基材の再利用が容易になる。

また、半導体基板及び支持基材に異物が存在しないようにすることなどを目的として、第１工程で製造する積層体の層構造は、半導体基板／異物除去

用コーティング膜／接着剤層／異物除去用コーティング膜／支持基材であってもよい。

[0118] 第１工程で製造される積層体は、半導体基板と支持基材との間にレーザー剥離層を有していてもよい。積層体がレーザー剥離層を有する場合、第３工程では、例えば、レーザー剥離層にレーザーを照射することにより、積層体から支持基材を剥離してもよい。レーザーは、例えば、レーザー光の透過性を有する支持基材側からレーザー剥離層に照射される。

積層体がレーザー剥離層を有する場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共にレーザー剥離層及び接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、半導体基板に異物が存在しないようにすることを目的として、第１工程で製造する積層体の層構造は、例えば、半導体基板／異物除去用コーティング膜／レーザー剥離層／接着剤層／支持基材であってもよい。

積層体がレーザー剥離層を有する場合、第４工程で異物除去用コーティング膜と共にレーザー剥離層及び接着剤層の剥離残渣である異物を除去し、支持基材に異物が存在しないようにすることを目的として、第１工程で製造する積層体の層構造は、例えば、半導体基板／接着剤層／レーザー剥離層／異物除去用コーティング膜／支持基材であってもよい。この場合、支持基材の再利用が容易になる。

また、レーザー剥離層にレーザーを照射することにより、積層体から支持基材を剥離した後に、接着剤層の上にレーザー剥離層の剥離残渣が残っていると、半導体基板又は支持基材にレーザー剥離層に由来する異物が再付着したり、接着剤層の洗浄時間が長くなる場合がある。これらを防ぐため、接着剤層上のレーザー剥離層の残渣除去を目的として、第１工程で製造される積層体の層構造は、半導体基板／接着剤層／異物除去用コーティング膜／レーザー剥離層／支持基材、又は、半導体基板／レーザー剥離層／異物除去用コーティング膜／接着剤層／支持基材であってもよい。

[0119] ＜第２工程＞

第２工程は、積層体を加工する工程である。

第２工程における加工としては、特に制限されないが、例えば、半導体基板の研磨処理、半導体基板の貫通電極形成処理、半導体基板と第２の半導体基板との接続処理などが挙げられる。第２工程における加工は、これらの処理の１つを含んでいてもよいし、２つ以上を含んでいてもよい。

[0120] ＜＜研磨処理＞＞

半導体基板の研磨処理としては、例えば、半導体基板の異物除去用コーティング膜側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板を薄くする処理であれば、特に限定されないが、例えば、研磨剤や砥石を用いた物理的研磨などが挙げられる。

研磨処理は、半導体基板（例えば、シリコンウエハー）の研磨に使用されている一般的な研磨装置を用いて行うことができる。

研磨処理によって、半導体基板の厚さが減り、所望の厚さに薄化した半導体基板が得られる。薄化した半導体基板の厚みとしては、特に限定されないが、例えば、３０～３００μｍであってもよいし、３０～１００μｍであってもよい。

[0121] ＜＜貫通電極形成処理＞＞

例えば、研磨された半導体基板には、複数の薄化された半導体基板を積層した際に薄化された半導体基板間の導通を実現するための貫通電極が形成される場合がある。

そのため、研磨処理の後であって剥離工程の前に、研磨された半導体基板に貫通電極が形成される貫通電極形成処理を含んでいてもよい。

半導体基板に貫通電極を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、貫通孔を形成し、形成された貫通孔に導電性材料を充填することなどが挙げられる。

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィーによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

なお、第２工程では、研磨処理を行わず、貫通電極形成処理が行われてもよい。

[0122] ＜＜接続処理＞＞

接続処理は、例えば、半導体基板と第２の半導体基板とを接続する処理である。

第２の半導体基板としては、特に制限されず、例えば、前述の半導体基板の説明で挙げたものなどが挙げられる。

接続処理は、例えば、加熱下で行われる。また、接続処理は、例えば、加圧下で行われる。

加熱温度としては、特に制限されないが、例えば、１００℃～３５０℃が挙げられる。

[0123] 接続処理では、例えば、半導体基板の配線と、第２の半導体基板の配線とが電気的に接続される。そのような接続は、例えば、配線の端部同士を接続することで行われる。

半導体基板における配線の材質、形状、構造としては、特に制限されない。

第２の半導体基板における配線の材質、形状、構造としては、特に制限されない。

[0124] ＜第３工程＞

第３工程は、積層体から支持基材を剥離する工程である。第３工程は半導体基板と支持基材とが分離される工程ということができる。

剥離の方法としては、例えば、溶剤剥離、光照射による剥離（レーザー光、非レーザー光）、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）による機械的な剥離、半導体基板と支持基材との間で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。

特に、積層体が接着剤層を含む場合であって、接着剤層が光を吸収して剥離能向上に必要な変質が生じる有機樹脂を用いて形成された接着剤層である場合には、例えば、支持基材側からレーザーを照射することにより接着剤層を剥がすことができる。

レーザー光の照射は、例えば、１９０ｎｍ～４００ｎｍ、又は１９０ｎｍ

～６００ｎｍの波長（例えば、３０８ｎｍ、３５５ｎｍ、５３２ｎｍ）の紫外光を用いて行われる。

剥離は、パルスレーザーの加工エネルギー密度を５０～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度とすることで行うことができる。

積層体が接着剤層を含む場合、通常、接着剤層内部又は接着剤層と隣接する基板若しくは層（例えば異物除去用コーティング膜）との界面で剥離が起こる。接着剤層内部で剥離が起こるとは、接着剤層が開裂することを意味する。

[0125] ＜第４工程＞

第４工程は、半導体基板又は支持基材を除去液で洗浄して、異物除去用コーティング膜を除去する工程である。

支持基材から剥離された半導体基板上には、例えば、異物除去用コーティング膜が残っている。そこで、その異物除去用コーティング膜を除去液で除去する。

第４工程では、例えば、異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する。

第４工程では、例えば、異物除去用コーティング膜と共に、接着剤層の剥離残渣である異物を除去する。

[0126] 除去液としては、例えば、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物の説明で挙げた除去液が挙げられる。それらの中でも、水が好ましい。

洗浄方法としては、特に制限されないが、異物除去用コーティング膜が残っている半導体基板を除去液に浸漬する方法、異物除去用コーティング膜が残っている半導体基板に除去液を吹き付ける方法などが挙げられる。

洗浄の条件としては、特に制限されないが、例えば、洗浄液の温度は５℃～５０℃である。また、洗浄時間は２～５００秒、あるいは３～４００秒から適宜選択される。

[0127] 例えば、異物除去用コーティング膜は、汎用されている２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温（例えば２５℃）で容

易に剥離を行なうことができることが好ましい。

[0128] 以下に、加工された半導体基板の製造方法の一例を図を用いて説明する。

まず、半導体基板１１を用意する（図１Ａ）。

次に、半導体基板１１上に、異物除去用コーティング膜１２を形成する（図１Ｂ）。

次に、図１Ｂに示す、異物除去用コーティング膜１２を備える半導体基板１１と、可撓性支持体１４Ａ及び粘着剤層１４Ｂを有する支持基材１４とを、異物除去用コーティング膜１２と粘着剤層１４Ｂとが向かい合うように配置して、貼り合せる（図１Ｃ）。

次に、半導体基板１１の異物除去用コーティング膜１２側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板１１を薄くする（図１Ｄ）。

次に、支持基材１４を半導体基板１１から分離する（図１Ｅ及び図１Ｆ）。

分離後の異物除去コーティング膜１２上には、粘着剤層１４Ｂの剥離残渣１４Ｃが残っている（図１Ｆ）。そこで、異物除去用コーティング膜１２を除去液により除去する（図１Ｇ）。そうすることにより、半導体基板１１上に異物である剥離残渣１４Ｃが残るのを防ぐことができる。

[0129] 以下に、加工された半導体基板の製造方法の他の一例を図を用いて説明する。

まず、配線１Ａを有する半導体基板１を用意する（図２Ａ）。

次に、半導体基板１上に、異物除去用コーティング膜２を形成する（図２Ｂ）。

他方で、表面に接着剤層３が形成されたガラス基板４を用意する（図２Ｃ）。

そして、図２Ｂに示す、異物除去用コーティング膜２を備える半導体基板１と、図２Ｃに示す、接着剤層３を備えるガラス基板４とを、異物除去用コーティング膜２と接着剤層３とが向かい合うように配置して、貼り合せる（図２Ｄ、及び図２Ｅ）。

次に、半導体基板１の異物除去用コーティング膜２側の面と反対側の面を研磨し、半導体基板１を薄くする（図２Ｆ）。そして、配線１Ａを露出させる。

次に、図２Ｆに示す積層体と、配線５Ａを有する第２の半導体基板５とを、半導体基板１の異物除去用コーティング膜２側の面と反対側の面と、第２の半導体基板５の配線５Ａが露出している面とが向かい合うように配置して、貼り合せる（図２Ｇ、及び図２Ｈ）。

次に、接着剤層３及びガラス基板４を半導体基板１から分離する（図２Ｉ）。分離は、例えば、接着剤層３にレーザーを照射して接着剤層３の接着力を低下させることによって、容易に行うことができる。

分離後の異物除去コーティング膜２上には、接着剤層３の剥離残渣３Ａが残っている（図２Ｉ及び図２Ｊ）。そこで、異物除去用コーティング膜２を除去液により除去する（図２Ｋ）。そうすることにより、半導体基板１上に異物である剥離残渣３Ａが残るのを防ぐことができる。

[0130] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、半導体基板同士を接続するハイブリッドボンディングに好適に用いることができる。

[0131] ＜他の実施形態＞

本発明の一実施形態は、半導体製造用基板上に既に存在する異物を除去する方法であってよい。例えば、国際公開２０１７／０５６７４６号公報、国際公開２０２０／００８９６５号公報に記載のように、半導体基板の表面に基板処理膜を形成して、この基板表面の異物を除去するプロセスにおいて、基板表面の微小なパーティクルを効率よく除去でき、かつ形成された基板処理膜を基板表面から容易に除去することができる基板処理膜形成用組成物及び基板の処理方法が開示されている。本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物も、上記と同様な方法・用途で用いることができる。

[0132] 上記の一例について具体的に以下に説明する。本適用例では、半導体基板上にコーティング膜を形成するための組成物として、本発明の異物除去用コーティング膜形成組成物を用いる。まず、コーティング膜形成工程を行う。

すなわち、異物除去用コーティング膜形成組成物を半導体基板上に塗工し、コーティング膜を形成する。半導体基板は、未加工状態や、各種膜が形成された状態である、いわゆるベタ基板（平面状）であってもよく、半導体装置製造のために、配線等の形状が加工されたものであってよい。塗工方法としては、例えば、回転塗工（スピンコーティング）、流延塗工、ロール塗工等が挙げられる。次に塗工膜を加熱（ベーク）及び／又は減圧することにより、塗工膜に含まれる溶媒の一部又は全部を効率的に除去することで、塗工膜に含まれる固形分の固化及び／又は硬化を促進させることができる。ここでいう「固化」とは、固体化することを意味し、「硬化」とは、分子同士が連結して分子量が増大すること（たとえば架橋や重合等）を意味する。このようにして、コーティング膜が形成される。この際、例えば、半導体基板の回路に付着したパーティクルは、コーティング膜に取り込まれて回路等から効率的に引き離される。次に、コーティング膜除去工程を行う。すなわち、コーティング膜を溶解させる除去液をコーティング膜上に供給することによって、半導体基板からコーティング膜を全て除去する。この結果、パーティクルは、コーティング膜とともに半導体基板から除去される。

実施例

[0133] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0134] ＜実施例１＞

ヒドロキシプロピルセルロース（ＨＰＣ－ＳＳＬ、日本曹達株式会社）１．３０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９８．７０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0135] ＜実施例２＞

ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン（東京化成工業株式会社）２．００ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９８．００ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し

異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0136] ＜実施例３＞

ポリアクリル酸（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｏ．　ＬＬＣ）０．９０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９９．１０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0137] ＜実施例４＞

タンニン酸（富士フイルム和光純薬株式会社）１．５０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９８．５０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0138] ＜実施例５＞

ポリビニルピロリドン　Ｋ－３０（日本触媒株式会社）１．００ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９９．９９ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0139] ＜実施例６＞

ポリビニルピロリドン　Ｋ－９０（日本触媒株式会社）０．７０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９９．３０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0140] ＜実施例７＞

Ｇａｎｅｘ　Ｐ－９０４　ＬＣ（Ａｓｈｌａｎｄ　Ｉｎｃ．）１．００ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９９．９９ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0141] ＜実施例８＞

ＰＶＰ／ＶＡ　Ｓ－６３０（Ａｓｈｌａｎｄ　Ｉｎｃ．）１．０５ｇに、

プロピレングリコールモノメチルエーテル９８．９５ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0142] ＜実施例９＞

ＷＯ２００４／０７４９３８の合成例１に従って合成したポリ（２－ヒドロキシエチルアクリレート）０．９０ｇに、プロピレングリコールモノメチルエーテル９９．１０ｇを加えた後、孔径０．２０μｍのＰＴＦＥ製シリンジフィルターを用いて濾過し異物除去用コーティング膜形成組成物を調製した。

[0143] 〔水溶解試験〕

実施例１乃至実施例９で調製された異物除去用コーティング膜形成組成物のそれぞれをスピンコーターにてシリコンウエハ上に塗布（スピンコート）した。塗布後のシリコンウエハをホットプレート上で１４０℃、１分間加熱し、膜厚４０ｎｍの塗膜を形成した。次に、塗膜の水溶解性を確認するため、塗膜形成後のシリコンウエハを、超純水に３０秒間浸漬した。水に浸漬する前後の塗膜の膜厚を光干渉膜厚計（製品名：ラムダエース　ＶＭ－３２１０、株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス製）で測定した。

水溶解性の評価は、以下の計算式から、水浸漬によって除去された塗膜の膜厚減少率（％）を算出、評価した。

膜厚減少率（％）＝（（Ａ－Ｂ）÷Ａ）×１００

Ａ：水浸漬前の膜厚

Ｂ：水浸漬後の膜厚

結果を表１に示す。なお、膜厚減少率が約９９％以上であれば十分な水溶解性を有すると言える。

[0144]

[表1]

	膜厚減少率
実施例1	>99%
実施例2	>99%
実施例3	>99%
実施例4	>99%
実施例5	>99%
実施例6	>99%
実施例7	>99%
実施例8	>99%
実施例9	>99%

[0145] 上記の結果から、実施例１乃至実施例９の異物除去用コーティング膜形成組成物は水に溶解することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性化合物及び溶剤を含み、水によって除去可能なコーティング膜を形成し得る、異物除去用コーティング膜形成組成物。

[請求項2] 前記水溶性化合物が、セルロース及びその誘導体、シクロデキストリン及びその誘導体、ポリアクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するポリマー、タンニン酸、並びにラクタム構造を有するポリマーからなる群から選択される１種以上である、請求項１に記載の異物除去用コーティング膜形成組成物。

[請求項3] 前記水溶性化合物の含有量が、膜構成成分に対して、９８質量％以上である、請求項１に記載の異物除去用コーティング膜形成組成物。

[請求項4] 請求項１から３のいずれかに記載の異物除去用コーティング膜形成組成物から形成された異物除去用コーティング膜。

[請求項5] 請求項４に記載の異物除去用コーティング膜を有する半導体基板。

[請求項6] 加工された半導体基板の製造方法であって、

請求項５に記載の半導体基板と支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜を介して貼り合わせて積層体を製造する第１工程と、

該積層体を加工する第２工程と、

該積層体から前記支持基材を剥離する第３工程と、

前記半導体基板又は前記支持基材を除去液で洗浄して、前記異物除去用コーティング膜を除去する第４工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項7] 前記第４工程で前記異物除去用コーティング膜とともに異物を除去する、請求項６に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項8] 前記第１工程が、前記半導体基板と前記支持基材とを、前記異物除去用コーティング膜及び接着剤層を介して貼り合わせて積層体を製造する工程である、請求項６に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項9] 前記第４工程で前記異物除去用コーティング膜と共に、前記接着剤

層の剥離残渣である異物を除去する、請求項８に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項10] 前記加工が、前記半導体基板と第２の半導体基板とを接続することを含む、請求項６に記載の加工された半導体基板の製造方法。