

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-208535

(P2017-208535A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/66 (2006.01)	HO 1 L 21/66	J 2GO43
GO 1 N 21/64 (2006.01)	GO 1 N 21/64	Z 4M106
HO 1 L 21/312 (2006.01)	HO 1 L 21/312	A 5FO58

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-79597 (P2017-79597)  
 (22) 出願日 平成29年4月13日 (2017. 4. 13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2016-95854 (P2016-95854)  
 (32) 優先日 平成28年5月12日 (2016. 5. 12)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (74) 代理人 100194881  
 弁理士 小林 俊弘  
 (72) 発明者 田上 昭平  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信  
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料  
 技術研究所内  
 (72) 発明者 菅生 道博  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信  
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料  
 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハ加工体及びその製造方法並びにウエハ上における有機膜の被覆性確認方法

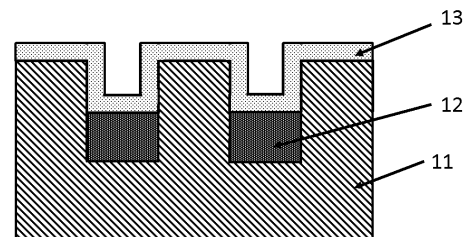
(57) 【要約】

【課題】回路の形成された凹凸のある表面や下地として有機膜が存在するウエハ上に100nm未満の薄膜を形成した場合でも、非破壊で、簡便で、かつウエハを再利用可能な方法で、その被覆性を確認できるウエハ加工体を提供する。

【解決手段】表面に凹凸及び/又は保護有機膜層(A)が形成されているウエハ上に、100nm未満の膜厚で有機膜層(B)が形成されているウエハ加工体であって、前記有機膜層(B)は、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものであることを特徴とするウエハ加工体。

【選択図】 図1

10



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

表面に凹凸及び／又は保護有機膜層（A）が形成されているウエハ上に、100nm未満の膜厚で有機膜層（B）が形成されているウエハ加工体であって、

前記有機膜層（B）は、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものであることを特徴とするウエハ加工体。

**【請求項 2】**

前記表面に凹凸及び／又は保護有機膜層（A）が形成されているウエハが、回路が形成されているデバイスウエハであることを特徴とする請求項 1 に記載のウエハ加工体。

**【請求項 3】**

前記 100nm 未満の膜厚で形成されている有機膜層（B）が、スピンコーティング膜であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のウエハ加工体。

**【請求項 4】**

前記有機膜層（B）が、5～50nmの膜厚で形成されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のウエハ加工体。

**【請求項 5】**

前記有機膜層（B）は、前記蛍光剤以外の含有成分として、熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を含むものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のウエハ加工体。

**【請求項 6】**

前記蛍光剤が、蛍光増白剤であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のウエハ加工体。

**【請求項 7】**

表面に凹凸及び／又は保護有機膜層（A）が形成されているウエハ上に、有機膜層（B）を100nm未満の膜厚で形成した際の、前記ウエハ上における前記有機膜層（B）の被覆性を確認する方法であって、

前記有機膜層（B）を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとし、

前記有機膜層（B）が形成されている前記ウエハに紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって前記有機膜層（B）の被覆性を確認することを特徴とするウエハ上における有機膜の被覆性確認方法。

**【請求項 8】**

表面に凹凸及び／又は保護有機膜層（A）が形成されているウエハ上に、有機膜層（B）を100nm未満の膜厚で形成する工程を含むウエハ加工体の製造方法であって、

前記有機膜層（B）を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとすることを特徴とするウエハ加工体の製造方法。

**【請求項 9】**

前記形成する工程の後に、前記有機膜層（B）が形成されている前記ウエハに紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって前記有機膜層（B）の被覆性を確認する工程を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のウエハ加工体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ウエハ加工体及びその製造方法並びにウエハ上における有機膜の被覆性確認方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

これまで半導体においては、デバイスウエハの回路形成に際し、その回路線幅の微細化が継続して行われてきた結果、十ナノメートル台の配線が形成されるようになり、その配線形成のために使用されるフォトレジスト材料も、塗布膜厚が薄膜化してきた。これらフ

10

20

30

40

50

ォトレジスト材料の膜厚測定には、エリブソメーターなどの光学式膜厚測定装置が使用されてきたが、これらの方法は平坦性の高いシリコンウエハ上に塗布された膜厚の測定には使用できても、すでに回路の形成された凹凸のある表面や、下地として別の有機膜が存在する場合には、その表面に形成された薄膜の成膜状態を確認することは困難であった。

【0003】

また、回路の形成された凹凸のある表面や下地として有機膜が存在するウエハ上に更に配線を形成する再配線工程で使用される再配線材料や、半導体の3次元実装を行うためのシリコン貫通電極(TSV: through silicon via)を使用するため、回路が形成されたデバイスウエハの裏面を研削する工程及び回路形成面の裏面に配線を形成する工程で使用される仮接着材料(例えば特許文献1参照)などは、回路形成用のフ

10

【0004】

しかしながら、回路の形成された凹凸のある表面や下地として有機膜が存在するウエハ上に、100nm未満の薄膜を形成した場合、その被覆性を非破壊で簡便に確認して薄膜ウエハを製造する方法は存在していなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-48215号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、回路の形成された凹凸のある表面や下地として有機膜が存在するウエハ上に100nm未満の薄膜を形成した場合でも、非破壊で、簡便で、かつウエハを再利用可能な方法で、その被覆性を確認できるウエハ加工体及びその製造方法並びにウエハ上における有機膜の被覆性確認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】

上記目的を達成するために、本発明では、表面に凹凸及び/又は保護有機膜層(A)が形成されているウエハ上に、100nm未満の膜厚で有機膜層(B)が形成されているウエハ加工体であって、

30

前記有機膜層(B)は、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものであることを特徴とするウエハ加工体を提供する。

【0008】

このようなウエハ加工体であれば、上記有機膜層(B)が形成された上記ウエハに紫外光を照射し、その際の発光状態によって上記有機膜層(B)の被覆性を確認することができ、ウエハを非破壊で、発光を確認するという簡便な方法で、かつウエハを再利用可能な方法で、表面に凹凸が形成されたウエハ、保護有機膜層(A)が形成されたウエハ、又はその両方が形成されたウエハ上に形成された、100nm未満の膜厚の有機膜層(B)の

40

被覆性を確認することができるものとなる。

【0009】

また、前記表面に凹凸及び/又は保護有機膜層(A)が形成されているウエハが、回路が形成されているデバイスウエハであっても良い。

【0010】

一般的に上記のようなデバイスウエハは高価であり、非破壊で、簡便で、かつ再利用可能な確認方法が望まれるため、本発明のウエハ加工体とすることがより好適である。

【0011】

また、前記100nm未満の膜厚で形成されている有機膜層(B)が、スピンコーティング膜であっても良い。

50

## 【0012】

スピニング膜はスピニング法で形成された膜であるが、特にスピニング法では、100nm未満という極薄の膜厚では、表面に凹凸のある状態だとその周辺で形成後の膜厚にムラが発生したり、形成できていない部分が存在したりする可能性が有るため、そのような膜厚ムラや、塗布抜けを確認する目的であれば、本発明のウエハ加工体をより好適に用いることができる。

## 【0013】

また、前記有機膜層(B)が、5~50nmの膜厚で形成されたものであることが好ましい。

## 【0014】

膜厚が100nm以上であれば干渉縞が発生するため可視光下で目視確認することも可能になるが、膜厚が100nm未満、特に膜厚が50nm以下では可視光下での目視確認が困難となるため、本発明のウエハ加工体をより好適に用いることができる。

## 【0015】

また、前記有機膜層(B)は、前記蛍光剤以外の含有成分として、熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を含むものであっても良い。

## 【0016】

特に上記熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体の場合、ガラス転移温度が低く常温で流動性が有るため、ウエハを分割して断面の観察を行うことで有機膜の被覆性を確認することが困難であるため、本発明のウエハ加工体をより好適に用いることができる。

## 【0017】

また、前記蛍光剤が、蛍光増白剤であることが好ましい。

## 【0018】

蛍光剤が蛍光増白剤であれば、発光が目視確認し易いため好ましく、本発明のウエハ加工体をより好適に用いることができる。

## 【0019】

更に本発明では、表面に凹凸及び/又は保護有機膜層(A)が形成されているウエハ上に、有機膜層(B)を100nm未満の膜厚で形成した際の、前記ウエハ上における前記有機膜層(B)の被覆性を確認する方法であって、

前記有機膜層(B)を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとし、

前記有機膜層(B)が形成されている前記ウエハに紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって前記有機膜層(B)の被覆性を確認することを特徴とするウエハ上における有機膜の被覆性確認方法を提供する。

## 【0020】

このような有機膜の被覆性確認方法であれば、非破壊で、簡便で、かつウエハを再利用可能な方法で、有機膜の被覆性を確認できる。

## 【0021】

更に本発明では、表面に凹凸及び/又は保護有機膜層(A)が形成されているウエハ上に、有機膜層(B)を100nm未満の膜厚で形成する工程を含むウエハ加工体の製造方法であって、

前記有機膜層(B)を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとすることを特徴とするウエハ加工体の製造方法を提供する。

## 【0022】

このようなウエハ加工体の製造方法であれば、非破壊で、簡便で、かつウエハを再利用可能な方法で、有機膜の被覆性を確認できるウエハ加工体を確実に製造することができる。

## 【0023】

また、前記形成する工程の後に、前記有機膜層(B)が形成されている前記ウエハに紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって前記有機膜層(B)の被覆性を確認する工

10

20

30

40

50

程を含むことが好ましい。

【0024】

このような確認工程を行うことにより、有機膜層(B)が形成されていない箇所の確認を簡便に行うことができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明のウエハ加工体であれば、上記有機膜層(B)が形成された上記ウエハに紫外光を照射し、その際の発光状態によって上記有機膜層(B)の被覆性を確認することができ、ウエハを非破壊で、発光を確認するという簡便な方法で、かつウエハを再利用可能な方法で、表面に凹凸が形成されたウエハ、保護有機膜層(A)が形成されたウエハ、又はその両方が形成されたウエハ上に形成された、100nm未満の膜厚の有機膜層(B)の、被覆性を確認することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明のウエハ加工体の一例を示す断面模式図である。

【図2】ペアSiウエハ上に有機膜層(B)を形成したものを示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0028】

上記のように、表面に凹凸が形成されているウエハ、保護有機膜層が形成されているウエハ、又はその両方が形成されているウエハ上に、膜厚100nm未満の有機膜を形成した際の被覆性を、非破壊で、簡便で、かつウエハを再利用可能な方法で確認できるウエハ加工体が求められている。

20

【0029】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。その結果、表面に凹凸が形成されているウエハ、保護有機膜層(A)が形成されているウエハ、又はその両方が形成されているウエハ上に、膜厚100nm未満の有機膜層(B)を形成するにあたり、上記有機膜層(B)に紫外光を当てることで可視光を発光する蛍光剤を含有させ、紫外光を当てることで発光した可視光を観察することで、有機膜層(B)の被覆性を確認することができることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0030】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して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。

【0031】

[ウエハ加工体]

図1は、本発明のウエハ加工体の一例を示す断面模式図である。図1に示すように、本発明のウエハ加工体10は、表面に凹凸及び保護有機膜層(A)12が形成されているウエハ11上に、100nm未満の膜厚で有機膜層(B)13が形成されている。そして、この有機膜層(B)13は、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものである。なお、図1では表面に凹凸及び保護有機膜層(A)が形成されているウエハを図示してあるが、本発明におけるウエハは表面に凹凸又は保護有機膜層(A)が形成されているものであっても良い。

40

【0032】

このようなウエハ加工体であれば、紫外線(200~400nm、好ましくは300~400nm)を照射し、可視光による発光を確認することで、ウエハ上に形成された有機膜層(B)の形成状態を、発光している、いない場所の違いにより確認することができる。

【0033】

以下、本発明のウエハ加工体の各構成についてより詳細に説明する。

50

【0034】

[ウエ八]

本発明におけるウエ八は、

(a) 表面に凹凸が形成されているウエ八

(b) 表面に保護有機膜層(A)が形成されているウエ八

(c) 表面に凹凸と保護有機膜層(A)のどちらもが形成されているウエ八

が挙げられる。

【0035】

ウエ八表面に形成された凹凸(微細な凹凸)は特にその形状に制限はないが、通常0.1~500 $\mu\text{m}$ の高低差を持ち、1~1000 $\mu\text{m}$ 角に収まるサイズの球状、円柱状、多角形柱状構造物、又は0.1~1000 $\mu\text{m}$ 幅のライン状構造物である。このような構造物があると、そのウエ八に膜を形成した際に高低差のある部分で形成された膜の厚みバラつきや形成抜けが発生する場合があるが、一般的に膜厚測定に良く用いられている光学式膜厚測定装置等では、高低差のある個所では反射光が正常に返らなくなるため、膜厚測定ができないことがあり、形成抜けの発生箇所が測定スポット径より小さい場合も正確な測定ができない。

10

【0036】

また、ウエ八表面に保護有機膜層(A)が形成されている場合、その上に有機膜層(B)を形成しても目視における変化が小さく、形成抜けや形成ムラの判別が困難となる。光学式膜厚測定装置を使用する場合、測定スポット径内での変化は検出できるものの、ウエ八全面での問題個所の発見は困難である。

20

【0037】

保護有機膜層(A)に関しては、ウエ八表面を保護する目的で形成された膜なら特に種類は問わないが、一般的に、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、シリコーン変性重合体、シリコーン重合体、アクリル重合体、エポキシ重合体、シリカフィラー入り有機膜等の、熱硬化性材料が使用される。それらは感光性であっても良く、その場合、凹凸形状と一緒に形成されていることが一般的である。

【0038】

保護有機膜層(A)の厚みに関して特に制限はないが、通常1~200 $\mu\text{m}$ 、好適には2~100 $\mu\text{m}$ 、より好適には5~50 $\mu\text{m}$ の膜厚が選択される。

30

【0039】

また、これらウエ八は、その内側やその表面構造の下等に、回路(電子回路)が形成されているデバイスウエ八であっても良い。一般的にそのようなデバイスウエ八は高額であるため、非破壊で検査できることが求められる。

【0040】

本発明のウエ八加工体では有機膜層(B)が紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するため、上記有機膜層(B)が形成された上記ウエ八に紫外光を照射し、その際の発光状態によって上記有機膜層(B)の被覆性を確認することができる。従って、上記のようなウエ八の場合であっても、本発明であれば、凹凸部の周辺状態や、ウエ八面内での有機膜層(B)等の分布状態を、非破壊で簡便に観察することができる。

40

【0041】

[有機膜層(B)]

有機膜層(B)は、紫外光を照射すると可視光を発光する蛍光剤を含有した、膜厚100nm未満の有機膜層である。有機膜層(B)の膜厚の下限値は例えば1nmとすることができる。有機膜層(B)の膜厚は、好ましくは5~50nm、更に好ましくは10~40nmである。膜厚が100nm以上であれば可視光の干渉縞が発生し、目視でも塗布膜(有機膜層(B))が存在していることが分かる。この場合、本発明のウエ八加工体を用いなくても、有機膜層(B)の存在を可視光下で目視確認することが可能となる。しかしながら、膜厚が100nm未満になると干渉縞が薄くなり目視での確認が難しくなり、特に5~50nmでは目視確認が困難となるため、本発明のウエ八加工体をより好適に用い

50

ることができる。

【0042】

有機膜層(B)の蛍光剤以外の含有成分に関しては特に制限は無いが、形成される膜厚以上のサイズを持った固形分は含まれていないことが好ましい。

【0043】

また、有機膜層(B)の蛍光剤以外の含有成分に関して、熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を使用することができる。熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体はガラス転移温度が低く、常温では流動性を持つため、ウエハの断面観察をすることで塗布厚みを測定する方法ではうまく観察できないことがある。従って、本発明のウエハ加工体をより好適に用いることができる。

【0044】

有機膜層(B)に含まれる熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体としては、特にその構造は限定されないが、例えば、 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D単位)を99.000~99.999モル%、 $R^{13}R^{14}R^{15}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(M単位)を1.000~0.001モル%、 $R^{16}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)を0.000~0.500モル%含有し、かつ重量平均分子量が200,000~1,000,000で、更には分子量740以下の低分子量成分が0.5質量%以下である非反応性オルガノポリシロキサンが挙げられる。

【0045】

上記において、有機置換基 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、非置換又は置換の1価炭化水素基、好ましくは非置換又は置換の炭素原子数1~10の1価炭化水素基であり、具体的には、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などの炭化水素基、これら水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられ、メチル基及びフェニル基である場合が多い。

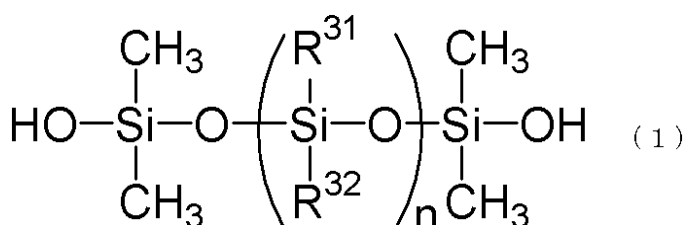
【0046】

該オルガノポリシロキサンの分子量は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)にて、ポリスチレン標準物質によって作成した検量線に則って得られる重量平均分子量(本明細書では、「重量平均分子量」とはこれを意味する。)の値で、重量平均分子量が200,000以上、より好ましくは350,000以上であり、かつ、1,000,000以下より好ましくは800,000以下で、更には分子量740以下の低分子量成分含有量が0.5質量%以下であるものが好ましい。

【0047】

また、有機膜層(B)に含まれる熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体としては、 $R^{21}R^{22}R^{23}SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含有し、 $R^{21}R^{22}R^{23}SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が0.6~1.7であるオルガノポリシロキサンレジんと、両末端が水酸基で封鎖された重合度(n)が5000~10000である下記一般式(1)で表わされるオルガノポリシロキサンとの部分縮合物でもよい。オルガノポリシロキサンの重合度が5000~10000であるので、上記の部分縮合物を含む有機膜層(B)は、熱可塑性高重合度レジン変性オルガノポリシロキサン重合体層であるといえる。

【化1】



【0048】

10

20

30

40

50

上記において、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は、非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、具体的には、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、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などの1価炭化水素基、これら水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられ、メチル基及びフェニル基が一般的である。

【0049】

また、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基又は水酸基であり、具体的には、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、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などの1価炭化水素基、これら水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基、水酸基等が挙げられ、メチル基が一般的である。

10

【0050】

上記の $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$   $SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)を含有するオルガノポリシロキサンレジン(以下、MQレジンともいう)は、ケイ素原子に結合した水酸基を有するものであってもよい。MQレジン100gに対して水酸基の含有量は、0～4.0質量%程度である。更に、このMQレジン、 $R^{24}$   $SiO_{3/2}$ 単位(T単位)、及び $R^{25}$   $R^{26}$   $SiO_{2/2}$ (D単位)の比較的少量を有するものであってもよい( $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基又は水酸基であり、具体例としては上記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ の例示と同様の基が挙げられる。 )。

20

【0051】

また、この場合、上記熱可塑性レジン変性オルガノポリシロキサンにおいて、上記脱水縮合させるオルガノポリシロキサンと上記オルガノポリシロキサンレジンとの比率が、99：1～50：50であることが一般的である。

【0052】

脱水縮合反応に用いる有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、ウンデカン、イソドデカン、リモネン、ピネン、トルエン等があり、トルエンが一般的である。また、用いるアミン系触媒としては、アンモニア水、トリエチルアミン、ピリジン等があり、アンモニア水を用いることが一般的である。更に、反応時間としては、12～100時間である。

30

【0053】

反応終了後に得られたオルガノポリシロキサンをトルエン等の溶剤に溶解させ、オルガノポリシロキサン100質量部に対して5～20質量部のヘキサメチルジシラザンを加えて、3～5時間還流させ、残存する水酸基をトリメチルシロキシ基とすることもできる。

【0054】

更に、得られたレジン変性オルガノポリシロキサンをヘキサン等の富溶媒に溶解させ、その総質量に対して1.5～3倍量のアセトン等の貧溶媒と混合し、下層に析出したレジン変性オルガノポリシロキサンを用いることもできる。

40

【0055】

得られたレジン変性オルガノポリシロキサンの分子量は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)にて、ポリスチレン標準物質によって作成した検量線に則って得られる重量平均分子量の値で、重量平均分子量が400,000以上であることが一般的である。

【0056】

有機膜層(B)の形成方法は特に問わないが、一例として、スピンコーティング、スリットコート、スプレーコート、真空蒸着、フィルムラミネート等の方法をとることができる。例えば、スピンコーティング法を用いた場合、有機膜層(B)としてスピンコーティング膜が形成される。

50

## 【0057】

特に、スピンコーティングは、有機膜層(B)の構成成分を、溶剤等に溶解し、目的の膜厚で塗布できるように調整した上で使用に供することが一般的である。この場合、有機膜層(B)の構成成分と溶剤との混合物は、所望の厚さになるように液量をコントロールしながらスピンコートさせればよいが、200mmウエハの場合、上記の混合物の塗布量(滴下量)を0.5~20mlとすることが良い。使用する溶剤は有機膜層(B)を溶解可能な溶剤であれば特に制限はない。一例として、有機膜層(B)に上記熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を使用する場合、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソノナン、デカン、イソドデカン、リモネン、p-メンタンなどの炭化水素系溶剤が好適に使用される。

10

## 【0058】

熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を溶剤に溶解した溶液の重合体濃度としては、0.01~3.00質量%、好ましくは0.05~2.00質量%、より好ましくは0.20~1.00質量%であり、0.01質量%以上の溶液濃度であれば塗布後の膜が薄くなりすぎず、成膜が容易となり、3.00質量%以下の溶液濃度であれば塗布後の膜厚が100nmを超える恐れがない。この熱可塑性オルガノポリシロキサン重合体を溶剤に溶解した溶液に更に蛍光剤を溶解し、スピンコーティングすることで有機膜層(B)を形成出来る。

## 【0059】

上記のような有機膜層(B)の場合、本発明であれば、ウエハ面内での分布状態を、非破壊で、目視ないし顕微鏡観察等で簡便に観察することができる。

20

## 【0060】

## [蛍光剤]

蛍光剤としては、紫外光を吸収し可視光を発する蛍光物質であれば特に制限はない。照射する紫外光の波長範囲としては200~400nm、好ましくは300~400nm、発光する可視光の波長範囲としては380~750nm、好ましくは400~500nmである。

## 【0061】

上記吸光、発光波長を満たす材料として、蛍光増白剤が知られており、入手のし易さ、危険性の低さ等から蛍光剤として使用する上で好ましい。

30

## 【0062】

蛍光増白剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0063】

ジスチリルベンゼン類、例えばシアノ基を有する1,4-ジスチリルベンゼン、4,4'-ビス(2-メトキシスチリル)ピフェニル、ジスチリルピフェニル類、例えば4,4'-ジ(2-スルホスチリル)ピフェニルナトリウム塩、4,4'-ジ(3-スルホスチリル)ピフェニルナトリウム塩、4,4'-ジ(4-クロロ-3-スルホスチリル)ピフェニルナトリウム塩、4,4'-ジ(6-クロロ-3-スルホスチリル)ピフェニルナトリウム塩、ジビニルスチルベン類、例えば4,4'-ジ(エトキシカルボニルビニル)スチルベン又は4,4'-ジ(シアノビニル)スチルベン、トリアジニルアミノスチルベン類、例えば4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸の1,3,5-トリアジニル誘導体、スチルベニル-2H-トリアゾール類、例えばスチルベニル-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール、ビス(1,2,3-トリアゾル-2-イル)スチルベン、ベンゾオキサゾール類、例えばスチルベニルベンゾオキサゾール、ビス(ベンゾオキサゾール)、1,4-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ナフタレン、フラン類、ベンゾフラン類、ベンゾイミダゾール類、クマリン類等。蛍光増白剤は、好ましくはジスチリルベンゼン類、ベンゾオキサゾール類である。上記のような蛍光増白剤であれば、発光による塗布状況の確認がしやすい。

40

## 【0064】

蛍光剤の含有量としては、通常有機膜層(B)中の0.1~50質量%、好ましくは1

50

． 0 ~ 3 0 質量 %、更に好ましくは 2 ． 0 ~ 2 0 質量 % である。 0 ． 1 質量 % 以上であれば発光の確認が容易であり、 5 0 質量 % 以下であれば膜厚が変動しにくくなる。

【 0 0 6 5 】

[ ウエ八加工体の製造方法 ]

本発明のウエ八加工体の製造方法は、表面に凹凸及び / 又は保護有機膜層 ( A ) が形成されているウエ八上に、有機膜層 ( B ) を 1 0 0 n m 未満の膜厚で形成する工程を含む方法であって、上記有機膜層 ( B ) を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとするを特徴とする。

【 0 0 6 6 】

各有機膜層の構成、有機膜層 ( B ) を形成する方法等の詳細は上述のウエ八加工体の項で記載した通りである。

【 0 0 6 7 】

このようなウエ八加工体の製造方法であれば、非破壊で、簡便で、かつウエ八を再利用可能な方法で、有機膜の被覆性を確認できるウエ八加工体を確実に製造することができる。

【 0 0 6 8 】

また、形成する工程の後に、有機膜層 ( B ) が形成されているウエ八に紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって有機膜層 ( B ) の被覆性を確認する工程を含むことが好ましい。このような確認工程を行うことにより、有機膜層 ( B ) が形成されていない箇所の確認を簡便に行うことができる。

【 0 0 6 9 】

更に、本発明では、有機膜層 ( B ) を形成したウエ八加工体上に、粘着剤、接着剤等の第 3 成分層を形成して、必要に応じて第 3 成分層上に更に支持体を形成して、積層面外のウエ八面 ( 裏面 ) を切削加工等することで、薄膜ウエ八を製造することが可能である。この場合、ウエ八加工体としては、上記の確認する工程により有機膜層 ( B ) の被覆性が良好であることが確認されたウエ八加工体を用いることができる。また、蛍光剤を含まないこと以外は、上記の被覆性が良好であることが確認されたウエ八加工体と同条件で製造されたウエ八加工体を用いることもできる。

【 0 0 7 0 】

[ 有機膜の被覆性確認方法 ]

本発明の有機膜の被覆性確認方法は、表面に凹凸及び / 又は保護有機膜層 ( A ) が形成されているウエ八上に、有機膜層 ( B ) を 1 0 0 n m 未満の膜厚で形成した際の、上記ウエ八上における上記有機膜層 ( B ) の被覆性を確認する方法であって、上記有機膜層 ( B ) を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとし、上記有機膜層 ( B ) が形成されている上記ウエ八に紫外光を照射し、該照射の際の発光状態によって上記有機膜層 ( B ) の被覆性を確認することを特徴とする。

【 0 0 7 1 】

各有機膜層の構成、有機膜層 ( B ) を形成する方法等の詳細は上述のウエ八加工体の項で記載した通りである。

【 0 0 7 2 】

本発明の有機膜の被覆性確認方法では有機膜層 ( B ) を、紫外光を照射することで可視光を発光する蛍光剤を含有するものとするため、上記有機膜層 ( B ) が形成された上記ウエ八に紫外光を照射し、その際の発光状態によって上記有機膜層 ( B ) の被覆性を確認することができる。具体的には、有機膜層 ( B ) が形成されていない箇所は発光しないので、発光しない箇所を有機膜層 ( B ) が形成されていない箇所と判定することができる。これにより、凹凸のパターン等を有するウエ八上における有機膜の分布状態を目視等で詳細に確認することができる。また、被覆性が良好となる塗布条件を決定することもできる。

【 0 0 7 3 】

このようなウエ八加工体の適用例としては、例えばこのウエ八加工体の有機膜層 ( B ) 面側を接着層を介して支持体に貼り合わせてウエ八積層体を作製し、ウエ八加工体の裏面

10

20

30

40

50

を機械研磨することでウエハ加工体を薄膜化し、有機膜層（B）を離型層として用いて薄膜化したウエハ加工体をウエハ積層体から剥離することで、薄膜化したウエハ加工体を得る、ウエハの仮接着技術に適用することが出来る。この場合接着層としては、ウエハ加工体のデバイス面にダメージを与える事無く、ウエハ加工体表面の微細な凹凸を隙間なく埋めることが出来る材料であれば、いずれも適用可能であり、熱硬化性樹脂ないし熱可塑性樹脂が好適に用いられ、未硬化の熱硬化性樹脂がさらに好適に用いられる。なお、ウエハ加工体の適用例としては、上記に限定されるものではない。

【実施例】

【0074】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0075】

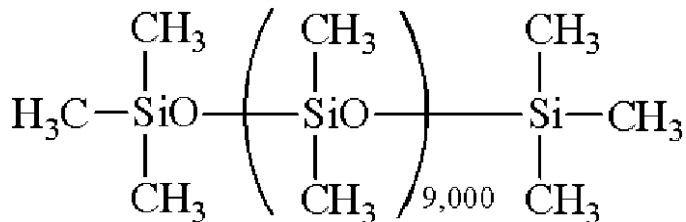
[樹脂合成例]

4つ口フラスコにオクタメチルシクロテトラシロキサン1,000g(3.38モル)及びヘキサメチルジシロキサン0.24g(0.0015モル)を仕込み、温度を110に保った。次いで、これに10質量%テトラブチルホスホニウムヒドロオキサドシリコネート4gを加え、4時間かけて重合した後、160で2時間、後処理を行って、ジメチルポリシロキサンを得た。

【0076】

このジメチルポリシロキサンを $^{29}\text{Si}$ -NMR法でD単位とM単位の割合を調べたところ、D単位99.978%、M単位0.022%で、おおよそ重合度9,000の下記構造のジメチルポリシロキサンと同定された。

【化2】



【0077】

このジメチルポリシロキサン500gをヘキサン500gに溶解したのち、これを2Lのアセトン中に投入し、析出した樹脂を回収して、その後、真空下でヘキサン等を除去して、分子量740以下の低分子量成分が0.05質量%である、重量平均分子量が700,000のジメチルポリシロキサン重合体を得た。この重合体0.5gをイソドデカン99.5gに溶解し、ジメチルポリシロキサン重合体のイソドデカン溶液（b1）を得た。また、この重合体0.3gをイソドデカン99.7gに溶解しイソドデカン溶液（b2）を、重合体1.0gをイソドデカン99.0gに溶解しイソドデカン溶液（b3）を得た。なお、重量平均分子量は、GPCにより測定した。

【0078】

[実施例1～8及び比較例1、2]

表1に従い、（b1）、（b2）、（b3）溶液に蛍光増白剤（c1）、（c2）を添加し、（b1）、（b2）、（b3）溶液と蛍光増白剤（c1）、（c2）とを攪拌、混合した後、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、（B-1）、（B-2）、（B-3）、（B-4）、（B-6）、（B-7）溶液を得た。なお、（B-5）溶液は、蛍光増白剤を添加せず、（b1）溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過することによって調製した。

【0079】

この溶液を、表面に高さ10μm、直径20μmの銅ポストが全面に形成され、保護有機膜層（A）として、銅ポストが存在していない部分にのみ膜厚8μmのポリイミド膜が形成された、直径200mmシリコンウエハ（厚さ：725μm）に、スピンコーティング

グにより塗布し、ホットプレートにて、180 で5分間加熱することにより、有機膜層（B）に対応する材料を表1に示す膜厚で、ウエハポスト及び保護有機膜層（A）形成面に成膜した（図1参照）。なお、表1の膜厚の値は、以下のようにして得られた測定値である。すなわち、図2に示すように、上記の銅ポスト等が形成されたシリコンウエハの場合と同じ塗布条件で直径200mmペアSiウエハ21上に上記の溶液を塗布等して得られた有機膜層（B）23に対応する材料の膜厚を、光干渉式膜厚測定装置により測定した値である。

【0080】

その後、暗室にて波長325nmのブラックライトを照射し、発光の様子を確認した。

【0081】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
作製条件	(b)溶液	(b1) 100部	(b1) 100部	(b1) 100部	(b1) 100部	(b2) 100部	(b3) 100部	(b1) 100部	(b1) 100部	(b1) 100部	(b1) 100部
	(b)溶液に含まれる重合体量	0.5部	0.5部	0.5部	0.5部	0.3部	1.0部	0.5部	0.5部	0.5部	0.5部
	蛍光増白剤	(c1) 0.05部	(c1) 0.05部	(c2) 0.05部	(c2) 0.05部	(c1) 0.03部	(c1) 0.1部	(c1) 0.02部	(c1) 0.10部	-	-
	塗布後(B)層中蛍光増白剤(質量%)	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	3.8%	16.7%		
	(B)層溶液	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-6)	(B-7)	(B-5)	(B-5)
	スピコート滴下量	10ml	2ml	10ml	2ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	2ml
	(B)層膜厚	25nm	25nm	25nm	25nm	15nm	40nm	23nm	28nm	22nm	22nm
結果	発光確認	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	塗布抜け確認	全面塗布	外周塗布抜け	全面塗布	外周塗布抜け	全面塗布	全面塗布	全面塗布	全面塗布	確認不可	確認不可

(c1) : 4,4'-ビス(2-メトキシチリル)ピフェニル

(c2) : 1,4-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ナフタレン

【0082】

表1に示されるように、本発明の要件を満たす実施例1~8では、ブラックライトの照射によって有機膜層（B）が塗布された面の発光（可視光）が確認でき、有機膜層（B）が形成されていることを目視確認できた。しかしながら、比較例1,2では蛍光剤が含まれていないため、目視での成膜確認はできなかった。また、実施例1,3,5,6,7,8ではコーティングに必要な溶液を十分に滴下した上で塗布を行ったため、塗布抜け無く全面塗布できていることが目視確認できた。一方、実施例2,4では滴下量を意図的に減らして塗布を行った結果、外周部に塗布抜けができていたことを発光により目視で確認することができた。一方、比較例1,2では発光が確認できないため、塗布抜けがあるのか、確認することができなかった。

【0083】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0084】

10...ウエハ加工体、 11、21...ウエハ、

10

20

30

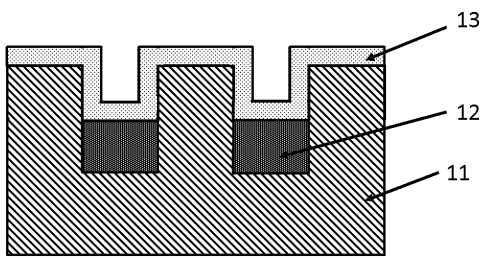
40

50

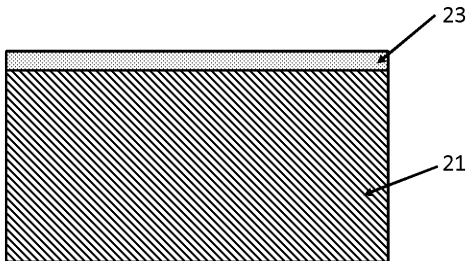
1 2 ... 保護有機膜層 ( A )、 1 3、 2 3 ... 有機膜層 ( B )。

【 図 1 】

10



【 図 2 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G043 AA03 BA14 CA07 EA01 GA07 GB01 KA02 KA03 LA05  
4M106 AA01 BA07 CA39 CA48 DB07 DB21 DB30 DH07 DJ23 DJ27  
DJ32  
5F058 AA10 AC03 AF04 AH03