

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】令和 4 年 7 月 28 日(2022.7.28)

【国際公開番号】WO2020/166702

【出願番号】特願 2020-572337(P2020-572337)

【国際特許分類】

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

C 1 1 D 7 / 3 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

C 1 1 D 7 / 5 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

C 1 1 D 7 / 2 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

10

【 F I 】

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 6 4 7 A

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 6 2 2 Q

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 6 2 2 W

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 6 2 1 B

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 6 3 1

C 1 1 D 7 / 3 2

C 1 1 D 7 / 5 0

C 1 1 D 7 / 2 6

20

【手続補正書】

【提出日】令和 4 年 7 月 19 日(2022.7.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

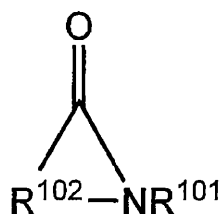
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30

基体上に残留するポリシロキサン系接着剤を除去するために用いられる洗浄剤組成物であって、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムと、有機溶媒とを含み、上記有機溶媒が、式（1）で表されるラクタム化合物を含むことを特徴とする洗浄剤組成物。

【化 1】



(1)

40

（式中、R<sup>101</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、R<sup>102</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。）

【請求項 2】

上記ラクタム化合物が、N - メチル - 2 - ピロリドン及び N - エチル - 2 - ピロリドンから選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 3】

さらに、前記有機溶媒が、グリコール化合物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】

50

さらに、前記有機溶媒が、ジエチレングリコールジエチルエーテル又はジエチレングリコールジブチルエーテルを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 5】

上記フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムが、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム及びフッ化テトラブチルアンモニウムから選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 6】

前記有機溶媒が、さらにアルキレングリコールジアルキルエーテルを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物。

10

【請求項 7】

上記アルキレングリコールジアルキルエーテルが、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピ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エチルエーテル、及びプロピレングリコールジプロピルエーテルから選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 6 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 8】

上記アルキレングリコールジアルキルエーテルと上記ラクタム化合物との比が、質量比で、上記アルキレングリコールジアルキルエーテル：上記ラクタム化合物 = 30 : 70 ~ 80 : 20 である請求項 6 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の洗浄剤組成物。

20

【請求項 9】

前記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 10】

前記成分（A）が、 $SiO_2$  で表されるシロキサン単位（Q 単位）、 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$  で表されるシロキサン単位（M 単位）、 $R^4R^5SiO_{2/2}$  で表されるシロキサン単位（D 単位）及び  $R^6SiO_{3/2}$  で表されるシロキサン単位（T 単位）からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）（前記  $R^1 \sim R^6$  は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す）を含む、請求項 9 に記載の洗浄剤組成物。

30

【請求項 11】

前記洗浄剤組成物の洗浄速度が、 $5.0 [\mu m / 分]$  以上であり、前記洗浄速度は、以下のように求められる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物。

（洗浄速度）

室温（23）において、接着剤組成物から得られる接着層を洗浄剤組成物に 5 分間接触させた場合において接触の前後で膜厚減少を測定し、減少した分を洗浄時間で割ることにより算出されるエッチングレート  $[\mu m / min]$  を洗浄速度とする。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物を用い、基体上に残存した接着剤残留物を除去することを特徴とする洗浄方法。

40

【請求項 13】

半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第 1 工程、

得られた積層体の半導体基板を加工する第 2 工程、

加工後に半導体基板を剥離する第 3 工程、及び

剥離した半導体基板上に残存する接着剤残留物を洗浄剤組成物により洗浄除去する第 4 工程

を含む、加工された半導体基板の製造方法において、

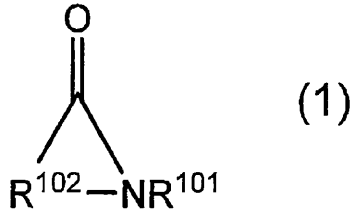
上記洗浄剤組成物として請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物を用いることを特徴とする、加工された半導体基板の製造方法。

50

## 【請求項 14】

基体上に残留するポリシロキサン系接着剤を除去するために用いられる洗浄剤組成物の製造方法であって、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムと、有機溶媒とを不活性ガス下で混合する工程を含み、前記有機溶媒が、式（1）で表されるラクタム化合物を含むことを特徴とする、洗浄剤組成物の製造方法。

## 【化 2】



10

（式中、R<sup>101</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、R<sup>102</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。）

## 【請求項 15】

さらに、前記有機溶媒が、グリコール化合物を含む、請求項 14 に記載の洗浄剤組成物の製造方法。

## 【請求項 16】

さらに、前記有機溶媒が、ジエチレングリコールジエチルエーテル又はジエチレングリコールジブチルエーテルを含む、請求項 14 又は 15 に記載の洗浄剤組成物の製造方法。

20

## 【請求項 17】

前記洗浄剤組成物の洗浄速度が、5.0 [μm/分] 以上であり、前記洗浄速度は、以下のように求められる、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の洗浄剤組成物の製造方法。

（洗浄速度）

室温（23）において、接着剤組成物から得られる接着層を洗浄剤組成物に 5 分間接触させた場合において接触の前後で膜厚減少を測定し、減少した分を洗浄時間で割ることにより算出されるエッチングレート [μm/min] を洗浄速度とする。

30

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

[2] 洗浄剤組成物の調製

[試験例 1]

テトラブチルアンモニウムフルオリド 3 水和物（関東化学（株）製）5 g に、溶媒として N-メチル 2-ピロリドン脱水（関東化学（株）製）47.5 g と 1,2-ジエトキシエタン（東京化成工業（株）製）47.5 g の混合溶媒を加え、得られた混合物を攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

40

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0115】

[試験例 2]

N-メチル 2-ピロリドン脱水の使用量を 33 g とし、1,2-ジエトキシエタンの使

50

用量を 62 g とした以外は、試験例 1 と同様の方法で、洗浄剤組成物を得た。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0116

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0116】

[試験例 3]

N-メチル-2-ピロリドン脱水の使用量を 38 g とし、1,2-ジエトキシエタンの使用量を 57 g とした以外は、試験例 1 と同様の方法で、洗浄剤組成物を得た。

10

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

[試験例 4]

N-メチル-2-ピロリドン脱水の使用量を 43 g とし、1,2-ジエトキシエタンの使用量を 52 g とした以外は、試験例 1 と同様の方法で、洗浄剤組成物を得た。

20

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

[試験例 5]

テトラブチルアンモニウムフルオリド 3水和物 5 g に、N-メチル-2-ピロリドン脱水 95 g を加え、得られた混合物を攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

[試験例 6]

1,2-ジエトキシエタンの代わりに、ジエチレングリコールジエチルエーテル（東京化成工業(株)製）を用いた以外は、試験例 1 と同様の方法で、洗浄剤組成物を得た。

30

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

[試験例 7]

1,2-ジエトキシエタンの代わりに、ジエチレングリコールジブチルエーテル（東京化成工業(株)製）を用いた以外は、試験例 1 と同様の方法で、洗浄剤組成物を得た。

40

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

50

## 【補正の内容】

【0121】

## [試験例8]

試験例1で用いた混合溶媒の代わりに、1, 2 ジエトキシエタン 95 g を用いた以外は、試験例1と同様の方法で、洗浄剤組成物の調製を試みたが、テトラブチルアンモニウムフルオリド3水和物が溶け残った。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

10

## 【補正の内容】

【0122】

## [試験例9]

市販のシリコンクリーナー「KSR-1」（関東化学（株）製）を洗浄液組成物として使用した。

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】削除

20

## 【補正の内容】

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0125】

## 【表1】

	エッチングレート [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]
試験例1	9.4
試験例2	9.8
試験例3	10.0
試験例4	8.5
試験例5	5.1
試験例6	6.6
試験例7	5.0
試験例9	2.3

30

## 【手続補正13】

40

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0126】

表1に示される通り、アルキレングリコールジアルキルエーテル（1, 2 - ジエトキシエタン）及び所定のラクタム化合物（N - メチル 2 - ピロリドン）を含む本発明の洗浄剤組成物は、溶媒としてラクタム化合物（N - メチル 2 - ピロリドン）のみを含む洗浄剤組成物（試験例5）や溶媒として構造上類似するグリコール化合物を含む洗浄組成物（試験例6 ~ 7）と比較して、より高いエッチングレートと優れた洗浄力持続性（良好な溶解

50

性)を示した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

[3-3] 腐食性の評価

試験例1～4で得られた各洗浄剤組成物に、シリコンウエハーを5分間浸漬した結果、いずれの組成物を用いた場合も、シリコンウエハーの腐食は確認されなかった。

10

20

30

40

50