

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年11月24日(24.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/244593 A1

(51) 国際特許分類:
B08B 3/04 (2006.01) *C11D 7/32* (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
C11D 7/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018477

(22) 国際出願日: 2022年4月21日(21.04.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-086082 2021年5月21日(21.05.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門 1丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中崎 晋 (NAKAZAKI, Susumu); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 宮原 邦明 (MIYAHARA, Kuniaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: DECOMPOSING/CLEANING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR CLEANING ADHESIVE POLYMER

(54) 発明の名称: 分解洗浄組成物及びその製造方法、並びに接着性ポリマーの洗浄方法

(57) Abstract: Provided is a decomposing/cleaning composition having a high etching speed. The decomposing/cleaning composition contains: (A) an N-substituted amide compound, in which 2 alkyl groups are bonded to an amide nitrogen atom, as an aprotic solvent; and (B) a quaternary ammonium alkyl fluoride or a hydrate thereof. The content of an N-substituted amide acid derivative, which is a compound in which 2 hydrogen atoms on a carbon atom at the α -position of the amide nitrogen atom of the N-substituted amide compound (A) are substituted with oxo groups, is 550 ppm by mass or less.

(57) 要約: 高いエッチング速度を示す分解洗浄組成物の提供。非プロトン性溶媒として (A) アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物、及び (B) 第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する分解洗浄組成物であって、(A) N-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキシ基で置換された化合物であるN-置換アミド酸化誘導体の含有量が、550質量ppm以下である、分解洗浄組成物。

WO 2022/244593 A1

明 細 書

発明の名称：

分解洗浄組成物及びその製造方法、並びに接着性ポリマーの洗浄方法

技術分野

[0001] 本開示は、分解洗浄組成物及びその製造方法、並びに接着性ポリマーの洗浄方法に関する。特に、本開示は、半導体ウェハの薄型化プロセスにおいて、デバイスウェハ上に残留した、デバイスウェハと支持ウェハ（キャリアウェハ）との仮接着に使用される接着性ポリマーを含む接着剤を分解洗浄するために用いることのできる組成物及びその製造方法、並びに当該組成物を用いた接着性ポリマーの洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体の高密度化のための三次元実装技術においては、半導体ウェハの1枚当たりの厚さが薄くされ、シリコン貫通電極（TSV）により結線された複数の半導体ウェハが積層されている。具体的には、半導体デバイスを形成したデバイスウェハのデバイスを形成させていない面（裏面）を研磨によって薄型化した後、その裏面にTSVを含む電極形成が行われる。

[0003] デバイスウェハの裏面の研磨工程においては、デバイスウェハに機械的強度を付与するために、キャリアウェハとも呼ばれる支持ウェハがデバイスウェハの半導体デバイス形成面に接着剤を用いて仮接着される。支持ウェハとして例えばガラスウェハ又はシリコンウェハが使用される。研磨工程後、必要に応じてデバイスウェハの研磨面（裏面）に、Al、Cu、Ni、Au等を含む金属配線若しくは電極パッド、酸化膜、窒化膜等の無機膜、又はポリイミド等を含む樹脂層が形成される。その後、デバイスウェハの裏面を、リングフレームにより固定された、アクリル粘着層を有するテープに貼り合わせることで、デバイスウェハがテープに固定される。その後、デバイスウェハは支持ウェハから分離され（デボンディング）、デバイスウェハ上の接着剤は剥離され、デバイスウェハ上の接着剤の残留物は洗浄剤を用いて洗

浄除去される。

[0004] デバイスウェハの仮接着用途には、耐熱性の良好なポリオルガノシロキサン化合物を接着性ポリマーとして含む接着剤が使用される。特に、接着剤が架橋されたポリオルガノシロキサン化合物である場合、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合の切断及び溶剤による分解生成物の溶解の2つの作用が洗浄剤に求められる。そのような洗浄剤として、例えばテトラブチルアンモニウムフルオライド（TBAF）などのフッ素系化合物を極性の非プロトン性溶媒に溶解させたものが挙げられる。TBAFのフッ化物イオンは $\text{Si}-\text{F}$ 結合生成を介した $\text{Si}-\text{O}$ 結合の切断に関与することから、洗浄剤にエッチング性能を付与することができる。極性非プロトン性溶媒は、TBAFを溶解することができ、かつフッ化物イオンに対して水素結合を介した溶媒和を形成しないことから、フッ化物イオンの反応性を高めることができる。

[0005] 非特許文献1（Advanced Materials, 11, 6, 492 (1999)）では、溶媒として非プロトン性のTHFを用いた1.0M TBAF溶液がポリジメチルシロキサン（PDMS）の分解及び溶解除去に使用されている。

[0006] 非特許文献2（Advanced Materials, 13, 8, 570 (2001)）では、TBAFの溶媒として、THFと同様に非プロトン性溶媒のNMP、DMF及びDMFが使用されている。

[0007] 非特許文献3（Macromolecular Chemistry and Physics, 217, 284-291 (2016)）には、PDMSのTBAF／有機溶媒によるエッチング速度を溶媒毎に調べた結果が記載されており、エッチング速度が高いTHF及びDMFについては、THF／DMFの比率を変えた混合溶媒を用いたTBAF溶液のエッチング速度の比較も記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Advanced Materials, 11, 6, 492 (1999)

非特許文献2：Advanced Materials, 13, 8, 570 (2001)

非特許文献3：Macromolecular Chemistry and Physics, 217, 284-291 (2016)

)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] T B A F などのフッ素化合物及び溶媒を含む分解洗浄組成物における溶媒の役割は、反応性物質である極性の高いフッ素化合物を十分に溶解させ、フッ素化合物に含まれるフッ化物イオンの反応性を確保しつつ、接着剤の分解生成物を溶解することにあると考えられる。非プロトン性のN-置換アミド化合物、例えばN-メチルピロリドン（NMP）は、フッ化物イオンの反応性に悪影響を与えずに接着剤の分解生成物を溶解することができることから、分解洗浄組成物の溶媒として有利に使用できることが知られている。

[0010] しかし、本発明者らは、分解洗浄組成物の溶媒として非プロトン性のN-置換アミド化合物を使用した場合、十分なエッチング速度（ER）が得られない場合があることを見出した。

[0011] 本開示は、高いエッチング速度を示す分解洗浄組成物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

[0012] 本発明者らは、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びアミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物を含む分解洗浄組成物には、N-置換アミド化合物が酸化されることにより生成する酸化誘導体（過酸化物、水酸化物、又はイミド化合物）が不可避免的に含まれており、かかる酸化誘導体の含有量を所定の値以下とすることにより、高いエッチング速度が得られることを見出した。

[0013] 即ち本発明は、次の[1]～[16]を包含する。

[1]

非プロトン性溶媒として（A）アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物、及び（B）第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する分解洗浄組成物であって、前記（A）N-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオ

キソ基で置換された化合物であるN-置換アミド酸化誘導体の含有量が、550質量ppm以下である、分解洗浄組成物。

[2]

臭化物イオン濃度が100質量ppm以下である、[1]に記載の分解洗浄組成物。

[3]

非プロトン性溶媒として(C)エーテル化合物を更に含有する、[1]又は[2]に記載の分解洗浄組成物。

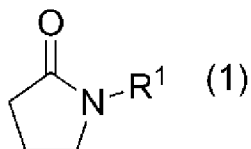
[4]

前記(A)N-置換アミド化合物と前記(C)エーテル化合物の合計含有量が70～99.99質量%である、[3]に記載の分解洗浄組成物。

[5]

前記(A)N-置換アミド化合物が式(1)：

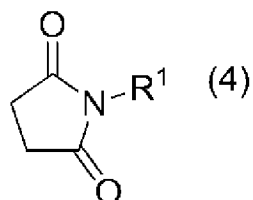
[化1]



(式(1)において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表される2-ピロリドン誘導体化合物であり、

前記N-置換アミド酸化誘導体が式(4)：

[化2]



(式(4)において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)で表されるN-置換スクシンイミド化合物である、[1]～[4]のいずれかに記載の分解洗浄組成物。

[6]

前記 (A) N - 置換アミド化合物が、式 (1) において R^1 がメチル基又はエチル基である 2 - ピロリドン誘導体化合物である、[5] に記載の分解洗浄組成物。

[7]

前記 (C) エーテル化合物が、式 (2) :



(式 (2) において、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、及び t -ブチル基からなる群より選択されるアルキル基を表し、 n は 2 又は 3 であり、 x は 1 ~ 4 の整数である。)

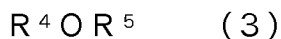
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む、[3] 又は [4] に記載の分解洗浄組成物。

[8]

前記グリコールのジアルキルエーテルが、ジプロピレングリコールジメチルエーテルである、[7] に記載の分解洗浄組成物。

[9]

前記 (C) エーテル化合物が、式 (3) :



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数 4 ~ 8 のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルを含む、[3]、[4]、[7]、及び [8] のいずれかに記載の分解洗浄組成物。

[1 0]

前記ジアルキルエーテルが、ジブチルエーテルである、[9] に記載の分解洗浄組成物。

[1 1]

前記 (B) 第四級フッ化アルキルアンモニウムが、 $R^6R^7R^8R^9N^+F^-$ で

表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $R^6 \sim R^9$ がそれぞれ独立してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である、[1]～[10]のいずれかに記載の分解洗浄組成物。

[12]

前記(B)第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量が、0.01～10質量%である、[1]～[11]のいずれかに記載の分解洗浄組成物。

[13]

接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、[1]～[12]のいずれかに記載の分解洗浄組成物。

[14]

前記接着性ポリマーがポリオルガノシロキサン化合物である、[13]に記載の分解洗浄組成物。

[15]

[1]～[14]のいずれかに記載の分解洗浄組成物を用いて基材上の接着性ポリマーを洗浄する方法。

[16]

非プロトン性溶媒として(A)アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合した N -置換アミド化合物、及び(B)第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する分解洗浄組成物の製造方法であって、

前記(A) N -置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキソ基で置換された化合物である N -置換アミド酸化誘導体の含有量が、分解洗浄組成物に対して550質量ppm以下となるように、前記(A) N -置換アミド化合物、及び前記(B)第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を混合することを含む、分解洗浄組成物の製造方法。

発明の効果

[0014] 本開示の分解洗浄組成物は、高いエッチング速度を示す。

[0015] 上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例16 (N_2 と表記) 及び比較例7 (Airと表記) の分解洗浄組成物、並びにテトラブチルアンモニウムビフルオライド (TBHF2と表記) の ^{19}F NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0018] [分解洗浄組成物]

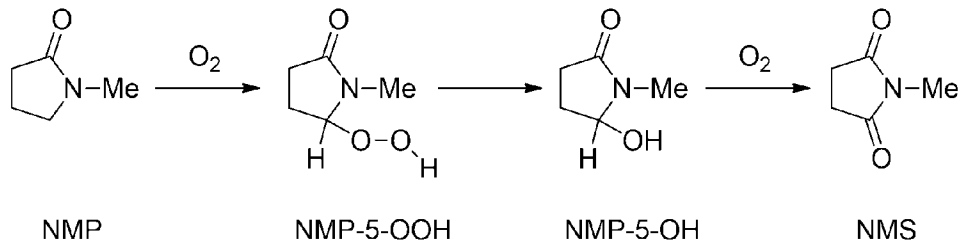
一実施態様の分解洗浄組成物は、非プロトン性溶媒として (A) アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物、及び (B) 第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する。この実施態様の分解洗浄組成物において、(A) N-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキシ基で置換された化合物であるN-置換アミド酸化誘導体 (本開示において単に「N-置換アミド酸化誘導体」ともいう。) の含有量は、550質量ppm以下である。

[0019] 本開示の分解洗浄組成物は、非プロトン性溶媒としてアミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物 (本開示において単に「N-置換アミド化合物」ともいう。) を含有する。N-置換アミド化合物は、酸素と接触することにより徐々に酸化されて酸化誘導体を生成することが知られている。

[0020] 例えば、空気中の酸素、又は溶媒中若しくは分解洗浄組成物中の溶存酸素により、N-メチルピロリドン (NMP) が酸化された場合は、以下の機構により、過酸化物である5-ヒドロペルオキシ-1-メチル-2-ピロリジノン (NMP-5-OOH)、水酸化物である5-ヒドロキシ-1-メチル-2-ピロリジノン (NMP-5-OH)、及びイミド化合物であるN-メチルスクシンイミド (NMS) を含む、NMP酸化誘導体が生成する。NM

P-5-OOH、及びNMP-5-OHは、最終的には化学的に安定な構造を有するNMSに変換される。

[化3]



[0021] そのため、N-置換アミド化合物を非プロトン性溶媒として含む分解洗浄組成物は、通常の製造条件及び保管環境では、N-置換アミド化合物の酸化誘導体として、N-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキシ基(=O)で置換された化合物を不可避免的に含む。いかなる理論に拘束されることを望む訳ではないが、N-置換アミド化合物の酸化反応の中間生成物である過酸化物及び水酸化物は、第四級フッ化アルキルアンモニウムが供給するフッ化物イオン(F^-)に対して活性を有しており、フッ化物イオンをビフルオライドイオン(HF_2^-)に変換する。ビフルオライドイオンは、フッ化物イオンと比べて、例えばSi-O結合を切断する反応活性が低い。そのため、N-置換アミド化合物を非プロトン性溶媒として含む分解洗浄組成物の中でも、N-置換アミド化合物の最終酸化生成物である上記化合物を多く含むものは、分解洗浄組成物中のフッ化物イオンの濃度が減少しているために、より低いエッチング速度を示すと考えられる。

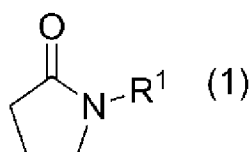
[0022] この実施態様の分解洗浄組成物では、N-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキシ基で置換された化合物の含有量が所定の値以下であるため、高いエッチング速度を得ることができる。

[0023] <(A) アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物>

アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合したN-置換アミド化合物は、比較的極性が高い非プロトン性溶媒であり、組成物中に第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を均一に溶解又は分散することができる。本開示において、N-置換アミド化合物における2つのアルキル基は同じであってもよく、異なってもよい。アルキル基の炭素原子数はそれぞれ1～10が好ましく、1～5がより好ましい。一方のアルキル基は、環状アミド化合物の形成に関与してもよい。本開示において「N-置換アミド化合物」は、アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合した尿素化合物（カルバミド化合物）も包含する。N-置換アミド化合物として、特に制限なく様々な化合物を使用することができ、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジエチルプロピオンアミド、テトラメチル尿素などの非環式N-置換アミド、2-ピロリドン誘導体、2-ピペリドン誘導体、ε-カプロラクタム誘導体、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(N, N'-ジメチルプロピレン尿素)などの環式N-置換アミドが挙げられる。これらの中でも、環式N-置換アミドを用いることが好ましい。N-置換アミド化合物は、1種又は2種以上の組み合わせであってよい。

[0024] 一実施態様では、N-置換アミド化合物は、式(1)：

[化4]



(式(1)において、R¹は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

で表される2-ピロリドン誘導体化合物である。炭素原子数1～4のアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-

ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。式（１）で表される２-ピロリドン誘導体化合物として、例えば、*N*-メチルピロリドン（*NMP*）、*N*-エチルピロリドン（*NEP*）、*N*-プロピルピロリドン、*N*-ブチルピロリドンなどが挙げられる。

[0025] 極性が比較的高く、第四級フッ化アルキルアンモニウムの溶解能力に優れており、入手が容易であることから、*N*-置換アミド化合物は、式（１）において R^1 がメチル基又はエチル基である２-ピロリドン誘導体化合物であることが好ましく、式（１）において R^1 がメチル基である２-ピロリドン誘導体化合物、すなわち*N*-メチルピロリドンであることがより好ましい。

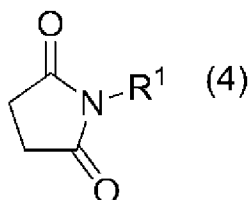
[0026] 一実施態様では、分解洗浄組成物中の*N*-置換アミド化合物の含有量は、 $70 \sim 99.99$ 質量％であり、 $80 \sim 99.95$ 質量％であることが好ましく、 $90 \sim 99.9$ 質量％であることがより好ましい。分解洗浄組成物が後述するエーテル化合物を含む場合、分解洗浄組成物中の*N*-置換アミド化合物とエーテル化合物の合計含有量が $70 \sim 99.99$ 質量％であることが好ましく、 $80 \sim 99.95$ 質量％であることがより好ましく、 $90 \sim 99.9$ 質量％であることがさらに好ましい。

[0027] <*N*-置換アミド酸化誘導体>

一実施態様の分解洗浄組成物の*N*-置換アミド酸化誘導体の含有量は、 550 質量ppm以下である。*N*-置換アミド酸化誘導体の含有量は、実施例に記載した条件を用いたガスクロマトグラフィーにより決定される。分解洗浄組成物中の*N*-置換アミド酸化誘導体の含有量は、 500 質量ppm以下であることが好ましく、 450 質量ppm以下であることがより好ましい。

[0028] 例えば、*N*-置換アミド化合物が、式（１）で表される２-ピロリドン誘導体化合物である実施態様では、*N*-置換アミド酸化誘導体は、式（４）：

[化5]



(式(4)において、 R^1 は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

で表されるN-置換スクシンイミド化合物である。

[0029] <(B) 第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物>

第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物は、 $Si-O$ 結合の切断に参与するフッ化物イオンを放出する。第四級アルキルアンモニウム部分により、塩である第四級フッ化アルキルアンモニウムは非プロトン性溶媒中に溶解することができる。第四級フッ化アルキルアンモニウムとしては、特に制限なく様々な化合物を使用することができる。第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物として、例えば三水和物、四水和物及び五水和物が挙げられる。第四級フッ化アルキルアンモニウムは、1種又は2種以上の組み合わせであってよい。第四級フッ化アルキルアンモニウムの非水和物と水和物は、任意の比率で使用することができる。

[0030] 一実施態様では、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、 $R^6R^7R^8R^9N^+F^-$ で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $R^6\sim R^9$ はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である。入手容易性の観点から、 $R^6\sim R^9$ はすべて同一のアルキル基であることが好ましい。そのような第四級フッ化アルキルアンモニウムとして、テトラメチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルアンモニウムフルオライド、テトラプロピルアンモニウムフルオライド、テトラブチルアンモニウムフルオライドなどが挙げられる。分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、第四級フッ化アルキルアンモニウムは、テトラブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)であることが好ましい。

[0031] 一実施態様では、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は0.01～10質量%である。ここで「第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量」は、組成物中に第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物が含まれる場合には、水和水の質量を除いた、第四級フッ化アルキルアンモニウムのみの質量として換算した値である。分解洗浄組成物中の第四

級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～2質量%であることがより好ましく、0.1～1質量%であることがさらに好ましい。別の実施態様では、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量は、0.5～9質量%であることが好ましく、1～8質量%であることがより好ましく、2～5質量%又は4～8質量%であることがさらに好ましい。第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を0.01質量%以上とすることで、接着性ポリマーを効果的に分解及び洗浄することができ、10質量%以下とすることで、デバイスウエハのデバイス形成面に含まれる金属部分の腐食を防止又は抑制することができる。

[0032] 金属部分の腐食の防止若しくは抑制、又は第四級フッ化アルキルアンモニウムの使用に伴うコストの低減が特に要求される場合、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を、4質量%以下、又は3質量%以下としてもよい。より高いエッチング速度が要求される場合、分解洗浄組成物中の第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量を、5質量%以上、6質量%以上、又は7質量%以上としてもよい。

[0033] < (C) エーテル化合物 >

分解洗浄組成物は、非プロトン性溶媒としてエーテル化合物を更に含有してもよい。エーテル化合物をN-置換アミド化合物と組み合わせることで、接着剤表面に対して高い親和性を示す混合溶媒系を形成することができる。そのような混合溶媒系を用いた組成物は、第四級フッ化アルキルアンモニウムの反応活性が有効に利用された高いエッチング速度を達成することができる。エーテル化合物として、特に制限なく様々な化合物を使用することができる。エーテル化合物は、1種又は2種以上の組み合わせであってよい。エーテル化合物は、エステル構造又はアミド構造を含まないものが好ましい。

[0034] 一実施態様では、エーテル化合物は、式(2)：



(式(2)において、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、

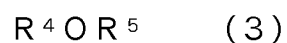
プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*t*-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基を表し、*n*は2又は3であり、*x*は1～4の整数である。)

で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む。

[0035] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルとして、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジ*n*-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルは、分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、ジエチレングリコールジメチルエーテル又はジプロピレングリコールジメチルエーテルであることが好ましく、幅広い組成で高いエッチング速度が得られることからジプロピレングリコールジメチルエーテルであることがより好ましい。

[0036] 式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、10～80質量%とすることが好ましく、15～70質量%とすることがより好ましく、20～60質量%とすることがさらに好ましい。別の実施態様では、式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、0～60質量%とすることが好ましく、3～50質量%とすることがより好ましく、5～40質量%とすることがさらに好ましい。

[0037] 一実施態様では、エーテル化合物は、式(3)：



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルを含む。

- [0038] エーテル化合物は、式（２）で表されるグリコールのジアルキルエーテルと、式（３）で表されるジアルキルエーテルとを含んでもよい。このように極性の異なる２種類以上のエーテル化合物を組み合わせる用いることにより、様々な接着剤表面に対する親和性を効果的に高めて、適用範囲の広い組成物を得ることができる。
- [0039] 式（３）で表されるジアルキルエーテルとして、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ブチルヘキシルエーテル、ブチルオクチルエーテルなどが挙げられる。式（３）で表されるジアルキルエーテルは、分解洗浄性能、入手容易性、価格などの観点から、ジブチルエーテルであることが好ましい。
- [0040] 式（３）で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を１００質量%としたときに、０～５０質量%とすることが好ましく、１～３５質量%とすることがより好ましく、２～３０質量%とすることがさらに好ましい。式（３）で表されるジアルキルエーテルの含有量を０質量%以上、５０質量%以下とすることにより、より高いエッチング速度を得ることができる。別の実施態様では、式（３）で表されるジアルキルエーテルの含有量は、非プロトン性溶媒を１００質量%としたときに、３０～７０質量%とすることが好ましく、３５～６５質量%とすることがより好ましく、４０～６０質量%とすることがさらに好ましい。
- [0041] 一実施態様では、エーテル化合物の引火点は２１℃以上である。引火点が２１℃以上、すなわち危険物第４類第１石油類に非該当であるエーテル化合物を用いることで、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、引火点－１７℃、危険物第４類第１石油類）などを用いた場合と比較して、組成物の製造及び使用における設備、作業環境等の要件を軽減することができる。例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、及びジブチルエーテルの引火点はそれぞれ５１℃、６０℃、及び２５℃である。引火点は、タグ密閉法（ＪＩＳ Ｋ ２２６５－１：２００７）により測定される。

[0042] <N-置換アミド化合物とエーテル化合物の組成比>

一実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量は10～90質量%であり、エーテル化合物の含有量は90～10質量%である。非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量を15～85質量%、エーテル化合物の含有量を85～15質量%とすることが好ましく、N-置換アミド化合物の含有量を25～65質量%、エーテル化合物の含有量を75～35質量%とすることがより好ましい。別の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量を40～80質量%、エーテル化合物の含有量を60～20質量%とすることが好ましい。N-置換アミド化合物及びエーテル化合物の含有量を上記範囲とすることで、第四級フッ化アルキルアンモニウム及びその水和物を組成物中に均一に溶解することができ、様々な接着剤表面に対して高いエッチング速度を得ることができる。

[0043] 一実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量が20～90質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が10～80質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0～30質量%である。好ましくは、N-置換アミド化合物の含有量が25～80質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が20～60質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0～30質量%である。別の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量が20～90質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が0～70質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0～30質量%である。好ましくは、N-置換アミド化合物の含有量が30～85質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が3～50質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が0～30質量%である。さらに別

の実施態様では、非プロトン性溶媒を100質量%としたときに、N-置換アミド化合物の含有量が20～80質量%、かつ式(2)で表されるグリコールのジアルキルエーテルの含有量が10～50質量%、かつ式(3)で表されるジアルキルエーテルの含有量が30～60質量%である。

[0044] <添加剤及びその他の成分>

分解洗浄組成物は、本発明の効果を顕著に損なわない範囲で、任意成分として、酸化防止剤、界面活性剤、防腐剤、発泡防止剤などの添加剤を含んでもよい。

[0045] 一実施態様では、分解洗浄組成物は、プロトン性溶媒を実質的に含まない、又は含まない。例えば、組成物中のプロトン性溶媒の含有量を、5質量%以下、3質量%以下、又は1質量%以下とすることができる。組成物に含まれるプロトン性溶媒は、第四級フッ化アルキルアンモニウムの水和物に由来する水であってもよい。

[0046] 一実施態様では、分解洗浄組成物は、ケトン及びエステルから選択される非プロトン性溶媒を実質的に含まない、又は含まない。例えば、組成物中のケトン及びエステルから選択される非プロトン性溶媒の含有量を、1質量%以下、0.5質量%以下、又は0.1質量%以下とすることができる。

[0047] <臭化物イオン濃度>

一実施態様では、分解洗浄組成物中の臭化物イオン濃度は、100質量ppm以下である。臭化物イオン濃度は、実施例に記載した条件を用いたイオンクロマトグラフィーにより決定される。分解洗浄組成物中の臭化物イオン濃度は、90質量ppm以下であることが好ましく、70質量ppm以下であることがより好ましい。分解洗浄組成物は、同一の配合で調製しても色のばらつきが生じる場合がある。分解洗浄組成物中の臭化物イオン濃度を100質量ppm以下とすることにより、分解洗浄組成物の色のばらつきを低減することができる。

[0048] [分解洗浄組成物の製造方法]

分解洗浄組成物の製造方法は特に限定されない。分解洗浄組成物は、N-

置換アミド化合物、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びその他の任意成分を混合することにより調製することができる。

[0049] 分解洗浄組成物は、N-置換アミド化合物、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びその他の任意成分を、不活性ガス雰囲気下で混合することにより調製することが好ましい。例えば、不活性ガスを封入したグローブボックス内において、N-置換アミド化合物、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物、及びその他の任意成分を、攪拌機等を用いて攪拌混合して、第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を溶媒に溶解させる方法が挙げられる。不活性ガスは、好ましくはアルゴンガス又は窒素ガスであり、より好ましくは窒素ガスである。

[0050] 分解洗浄組成物の製造に用いるN-置換アミド化合物の過酸化物価（POV）は、 10 meq/L 以下であることが好ましい。過酸化物価は、実施例に記載した条件を用いたヨウ素滴定法により決定される。N-置換アミド化合物の過酸化物価は、 7 meq/L 以下であることがより好ましく、 5 meq/L 以下であることがさらに好ましい。N-置換アミド化合物の過酸化物価は、N-置換アミド化合物の酸化の度合を示す指標となる。過酸化物価が 10 meq/L 以下であるN-置換アミド化合物を用いることにより、分解洗浄組成物中のN-置換アミド酸化誘導体の含有量を低減することができ、エッチング速度の高い分解洗浄組成物を得ることができる。

[0051] [分解洗浄組成物の使用方法]

本開示の分解洗浄組成物は、様々な接着剤に含まれる接着性ポリマーの分解洗浄組成物として使用することができる。接着性ポリマーは、本開示の分解洗浄組成物を用いて洗浄することができるものであれば特に制限されない。接着剤は接着性ポリマーに加えて、任意成分として、硬化剤、硬化促進剤、架橋剤、界面活性剤、レベリング剤、充填材などを含んでもよい。

[0052] <接着性ポリマー>

一実施態様では、接着性ポリマーはS i - O結合を含む。接着性ポリマーは、第四級フッ化アルキルアンモニウムのフッ化物イオンによるS i - O結

合の切断により低分子化し又は架橋構造を失い、溶媒に溶解可能となり、その結果、デバイスウェハなどの表面から接着性ポリマーを除去することができる。

[0053] Si-O結合を含む接着性ポリマーは、ポリオルガノシロキサン化合物であることが好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物は多数のシロキサン結合(Si-O-Si)を含むことから、分解洗浄組成物を用いて効果的に分解及び洗浄することができる。ポリオルガノシロキサン化合物として、例えばシリコーンエラストマー、シリコーンゲル、及びMQ樹脂などのシリコーンレジン、並びにそれらのエポキシ変性体、アクリル変性体、メタクリル変性体、アミノ変性体、メルカプト変性体などの変性体が挙げられる。ポリオルガノシロキサン化合物は、シリコーン変性ポリウレタン、シリコーン変性アクリル樹脂などのシリコーン変性ポリマーであってもよい。

[0054] 一実施態様では、接着性ポリマーは、付加硬化型のシリコーンエラストマー、シリコーンゲル、又はシリコーンレジンである。これらの付加硬化型シリコーンは、エチレン性不飽和基含有ポリオルガノシロキサン、例えばビニル末端ポリジメチルシロキサン又はビニル末端MQ樹脂と、架橋剤としてポリオルガノハイドロジェンシロキサン、例えばポリメチルハイドロジェンシロキサンとを含み、白金触媒などのヒドロシリル化触媒を用いて硬化される。

[0055] 別の実施態様では、接着性ポリマーは、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。これらのポリオルガノシロキサンは、ポリジメチルシロキサン、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、及びフェニル基含有ポリジメチルシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0056] 付加硬化型シリコーンと、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせてもよい。

[0057] [接着性ポリマーの洗浄方法]

シリコンウェハなどの基材上にある接着性ポリマーの洗浄は、分解洗浄組成物を用いて、従来知られた様々な方法で行うことができる。接着性ポリマーの洗浄方法として、例えば、スピンコータなどを用いて所定の速度で基材を回転させながら、接着性ポリマーと接触するように基材上に分解洗浄組成物を吐出する（スピンエッチ）、基材上の接着性ポリマーに対して分解洗浄組成物を噴霧する（スプレー）、分解洗浄組成物を入れた槽に接着性ポリマーを有する基材を浸漬する（ディッピング）、などが挙げられる。分解洗浄の温度は、基材上の接着性ポリマーの種類及び付着量によって様々であってよく、一般に20℃～90℃、好ましくは40℃～60℃である。分解洗浄の時間は、基材上の接着性ポリマーの種類及び付着量によって様々であってよく、一般に5秒～10時間、好ましくは10秒～2時間である。分解洗浄時に、分解洗浄組成物の浴又は基材に超音波を適用してもよい。

[0058] 分解洗浄後に、基材をイソプロピルアルコール（IPA）などのアルコール、イオン交換水（DIW）などを用いてリンスしてもよく、基材を窒素ガス、空気等の吹付け、常圧下又は減圧下での加熱などにより乾燥してもよい。

[0059] [デバイスウェハの製造方法]

一実施態様では、デバイスウェハの製造方法は、分解洗浄組成物を用いてデバイスウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む。洗浄後、必要に応じてデバイスウェハをリンス又は乾燥してもよい。

[0060] デバイスウェハの製造方法は、さらに以下の工程：シリコンウェハなどの基材上に半導体デバイスを形成してデバイスウェハを得ること、デバイスウェハの半導体デバイス形成面と支持ウェハとを対向させて、デバイスウェハと支持ウェハとを、接着性ポリマーを含む接着剤を介して仮接着すること、デバイスウェハのデバイス形成面の反対面（裏面）を研磨することによりデバイスウェハを薄型化すること、デバイスウェハから支持ウェハを分離すること、を含んでもよい。半導体デバイスの形成、デバイスウェハと支持ウェ

ハの仮接着、デバイスウェハの裏面の研磨、及びデバイスウェハの支持ウェハからの分離は、従来知られた方法で行うことができ、特に制限されない。

[0061] [支持ウェハの再生方法]

分解洗浄組成物は、デバイスウェハの製造に使用した支持ウェハの再生に使用することができる。一実施態様では、支持ウェハの再生方法は、分解洗浄組成物を用いて支持ウェハ上の接着性ポリマーを洗浄することを含む。洗浄後、必要に応じて支持ウェハをリンス又は乾燥してもよい。

実施例

[0062] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、実施例により制限されるものではない。

[0063] [N-メチルピロリドン（NMP）の準備]

分解洗浄組成物の原料として、未開封のNMP（NMP-1）及び開封後空気との接触時間を3段階で変えたNMP（NMP-2からNMP-4）の合計4種類のNMPを用意した。以下の手順でNMP-1からNMP-4の過酸化物価及びN-メチルスクシンイミド（NMS）の濃度を測定した。

[0064] [ヨウ素滴定法によるNMPの過酸化物価の測定]

200 mLのコニカルビーカーに25 mLのクロロホルムと酢酸の混合溶液（クロロホルム：酢酸＝2：3（体積比））を添加した。ホールピペットを用いて混合溶液に10 mLのNMPを添加して混合した。更に、混合溶液に1.0 mLの飽和ヨウ化カリウム水溶液（ヨウ化カリウム30 g／蒸留水20 mL）を添加して混合し、得られた溶液を暗所で10分間静置することにより、NMP中の過酸化物とヨウ化物イオンとを十分に反応させた。

[0065] 混合溶液を暗所から取り出し、30 mLの蒸留水と8 mLの1%デンプン水溶液を混合溶液に添加して滴定用サンプルを得た。滴定用サンプルに0.01 Mチオ硫酸ナトリウム水溶液（関東化学株式会社）を2 mLのマイクロビュレットを用いて混合溶液の色が無色透明になるまで滴下した。滴下した0.01 Mのチオ硫酸ナトリウム水溶液の体積をV（mL）として、過酸化物価（POV）を以下の式から計算した。

$$\begin{aligned} \text{POV (meq/L)} &= 0.01 \times V / 1000 / 2 / (10 / 1000) \\ &\times 1000 \\ &= V / 2 \end{aligned}$$

[0066] [GC分析によるNMP中のNMS濃度の測定]

NMP-1からNMP-4に含まれるNMSの濃度をガスクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

ガスクロマトグラフ装置：GC-17A（株式会社島津製作所）

カラム：Agilent J&W GCカラム DB-WAX（アジレント・テクノロジー株式会社）、内径0.32mm、長さ60m

カラム温度：140℃で13分保持→20℃/分で昇温→250℃

検出器：FID

[0067] NMP-1からNMP-4の過酸化物質価及びNMS濃度を表1に示す。

[0068] [表1]

表1

	POV (meq/L)	NMS (質量ppm)
NMP-1	1.05	12
NMP-2	1.92	198
NMP-3	6.54	582
NMP-4	13.2	798

[0069] [TBAFの準備]

分解洗浄組成物の原料として、2種類の純度98%の市販品のテトラブチルアンモニウムフルオライド三水和物（TBAF・3H₂O）を用意した。以下の手順でこれらのTBAF・3H₂Oに含まれる臭化物イオンの濃度を測定した。

[0070] [TBAF・3H₂Oに含まれる臭化物イオンの測定]

窒素ガス雰囲気下、TBAF・3H₂Oを20mg秤量して試料とし、試料燃焼装置AQF-100（日東精工アナリテック株式会社）に入れて、水蒸気を通気しながら酸素気流下で900℃に加熱することで燃焼分解した。

[0071] 燃焼分解により発生したガスを5mLの吸収液の中にバブリングすることにより、試料中に含まれていた臭素を吸収させた。吸収液は以下の手順で調

製した。10.6 gの炭酸ナトリウム（特級、関東化学株式会社）をイオン交換水に溶解した。得られた溶液を100 mLメスフラスコに入れてメスアップすることにより1 M Na_2CO_3 水溶液を調製した。10 mLの1 M Na_2CO_3 水溶液、1.5 mLの過酸化水素水（原子吸光分析用、関東化学株式会社）、及び5 mLの1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ リン酸イオン標準液（関東化学株式会社）を500 mLのメスフラスコに入れ、イオン交換水で500 mLまでメスアップして吸収液を調製した。吸収液中の成分の濃度は以下のとおりであった。

Na_2CO_3 : 20 mM

過酸化水素水 : 1.5 mL / 500 mL

PO_4^{3-} : 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$

[0072] 得られた吸収液中に含まれる臭化物イオンをイオンクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

イオンクロマトグラフ装置 : DIONEX ICS-1600（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）

溶離液 : 2.7 mM Na_2CO_3 + 0.3 mM NaHCO_3

カラム : DIONEX AG12A / AS12A（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）、内径4 mm

カラム温度 : 30 °C

流速 : 1.5 mL / 分

注入量 : 100 μL

検出器 : 電気伝導度検出器

[0073] 吸収液中の臭化物イオンの量をTBAF · 3 H₂Oの量で割ることにより、TBAF · 3 H₂Oに含まれる臭化物イオンを算出した。2種類の市販品のTBAF · 3 H₂Oの臭化物イオンの濃度はそれぞれ10質量ppm及び1000質量ppmであった。以下、臭化物イオンの濃度が10質量ppmのTBAF · 3 H₂Oを「TBAF-Br10」、臭化物イオンの濃度が1000質量ppmのTBAF · 3 H₂Oを「TBAF-Br1000」と表記する。

[0074] [分解洗浄組成物の調製]

NMP-1 から NMP-4、並びに TBAF-Br10 及び TBAF-Br1000 を用いて分解洗浄組成物を調製した。

[0075] [実施例 1]

窒素ガスを封入したグローブボックス内において、125 mL のポリエチレン容器に、4.748 g の TBAF-Br1000 を投入し、35.157 g の NMP-1、3.504 g のジプロピレングリコールジメチルエーテル (DPGDME)、6.598 g のジブチルエーテル (DBE) の順に投入し、混合することで TBAF-Br1000 を溶解させた。このようにして、臭化物イオンを 95 質量 ppm (計算値) 含み、NMP : DPGDME : DBE の質量比が 0.777 : 0.077 : 0.146 である 7.7 質量 % TBAF 混合溶媒の分解洗浄組成物を調製した。分解洗浄組成物を 50 mL のガラス製比色管に移し、窒素ガスで封入した後、ガラス栓で比色管を封止した。

[0076] [実施例 2]

窒素ガスを封入したグローブボックス内において、125 mL のポリエチレン容器に、3.561 g の TBAF-Br1000 及び 1.189 g の TBAF-Br10 を投入し、35.147 g の NMP-1、3.502 g の DPGDME、6.598 g の DBE の順に投入し、混合することで TBAF-Br1000 及び TBAF-Br10 を溶解させた。このようにして、臭化物イオンを 71 質量 ppm (計算値) 含み、NMP : DPGDME : DBE の質量比が 0.777 : 0.077 : 0.146 である 7.7 質量 % TBAF 混合溶媒の分解洗浄組成物を調製した。分解洗浄組成物を 50 mL のガラス製比色管に移し、窒素ガスで封入した後、ガラス栓で比色管を封止した。

[0077] [実施例 3～15、比較例 1～6]

組成を表 2 に記載したとおりとした以外は、実施例 1 又は 2 と同様の手順で分解洗浄組成物を調製した。

[0078] [ポリオルガノシロキサン化合物を含む接着剤層を有するシリコンウェハ試験片の作製]

12インチ(300mm)シリコンウェハ(厚さ770 μ m)上に、付加硬化型シリコン樹脂をスピコートにより乾燥膜厚が110 μ mとなるように塗布した。その後、ホットプレート上で、140℃で15分間、190℃で10分間加熱して、シリコンウェハ上に接着剤層を形成した。ポリオルガノシロキサン化合物を含む接着剤層を有するシリコンウェハを1.5cm×1.5cmのサイズに分割して試験片とした。

[0079] [洗浄試験]

マグネチックスターラーの上に容積50ccのスクリー管瓶を置いた。スクリー管瓶に15.0mLの分解洗浄組成物と攪拌子を投入した。分解洗浄組成物の中に試験片1枚を浸漬し、室温(25℃)で3分間、900rpmの回転数で攪拌子を回転させた。浸漬後、試験片をピンセットで取り出し、イソプロピルアルコール(IPA)の洗瓶を用いて十分にリンスした。試験片に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた後、試験片の中心部の厚さをマイクロメーターを用いて測定した。浸漬前後での試験片の厚さの差を分解洗浄組成物への浸漬時間で割ることにより、分解洗浄組成物のエッチング速度(ER)を算出した。

エッチング速度(ER)(μ m/分)=[(浸漬前の試験片の厚さ-浸漬・洗浄・乾燥後の試験片の厚さ)(μ m)]/浸漬時間(3分)

[0080] 実施例1～15及び比較例1～6の組成及び評価結果を表2に示す。

[0081]

[表2]

表2	TBAF・3H ₂ O		NMP						DPGDME (g)	DBE (g)	組成物中 NMS 濃度 (質量ppm)	組成物中 Brイオン 濃度 (質量ppm)	ER (μm/min)
	TBAF- Br1000 (g)	TBAF- Br10 (g)	NMP-1 (g)	NMP-2 (g)	NMP-3 (g)	NMP-4 (g)	NMS (質量ppm)	PtV (meq/L)					
実施例1	4.748	-	35.157	-	-	-	12	1.05	3.504	6.598	8.4	95	18.3
実施例2	3.561	1.189	35.147	-	-	-	-	-	3.502	6.598	8.4	71	17.7
実施例3	2.379	2.378	35.152	-	-	-	-	-	3.501	6.601	8.4	48	18.3
実施例4	1.189	3.564	35.158	-	-	-	-	-	3.509	6.606	8.4	24	18.3
実施例5	0.714	4.039	35.154	-	-	-	-	-	3.505	6.598	8.4	15	18.7
実施例6	-	4.749	35.142	-	-	-	-	-	3.498	6.615	8.4	1	19.0
実施例7	3.564	1.192	-	35.197	-	-	198	1.92	3.505	6.609	139	71	17.7
実施例8	2.370	2.371	-	35.078	-	-	-	-	3.489	6.575	139	48	18.3
実施例9	1.182	3.551	-	35.030	-	-	-	-	3.484	6.579	139	24	18.0
実施例10	0.717	4.039	-	35.183	-	-	-	-	3.512	6.614	139	15	17.7
実施例11	-	4.752	-	35.161	-	-	-	-	3.501	6.608	139	1	17.7
実施例12	2.367	2.363	-	-	34.999	-	582	6.54	3.486	6.573	409	48	18.0
実施例13	1.184	3.562	-	-	35.111	-	-	-	3.501	6.595	409	24	18.0
実施例14	0.717	4.277	-	-	36.962	-	-	-	3.683	6.946	409	14	18.0
実施例15	-	4.747	-	-	35.132	-	-	-	3.496	6.595	409	1	18.7
比較例1	4.753	-	-	-	-	35.168	798	13.2	3.501	6.612	561	95	15.0
比較例2	3.566	1.177	-	-	-	35.088	-	-	3.497	6.586	561	72	15.0
比較例3	2.376	2.393	-	-	-	35.289	-	-	3.515	6.617	561	48	15.3
比較例4	1.180	3.554	-	-	-	35.023	-	-	3.478	6.574	561	24	15.7
比較例5	0.712	4.036	-	-	-	35.130	-	-	3.495	6.584	561	15	15.3
比較例6	-	4.749	-	-	-	35.140	-	-	3.497	6.588	561	1	15.3

[0082] [実施例 16 及び比較例 7]

実施例 1 と同様の手順で、NMP : DP GDME の質量比が 0.764 : 0.236 である 5 質量% TBAF 混合溶媒の分解洗浄組成物を調製した。調製した分解洗浄組成物を、窒素ガス雰囲気中で 16 か月間保管し、N-メチルスクシンイミド (NMS) の濃度が 550 ppm 以下である実施例 16 の分解洗浄組成物を得た。同様に調製した分解洗浄組成物を、空気雰囲気中で 16 か月間保管し、N-メチルスクシンイミド (NMS) の濃度が 550 ppm 超である比較例 7 の分解洗浄組成物を得た。

[0083] 実施例 16 及び比較例 7 の分解洗浄組成物について、 ^{19}F NMR 測定を行った。図 1 に、実施例 16 (N_2 と表記) 及び比較例 7 (Air と表記) の分解洗浄組成物、並びにテトラブチルアンモニウムビフルオライド (TBAHF₂ と表記、シグマアルドリッチジャパン合同会社製) の ^{19}F NMR スペクトルを示す。実施例 16 の分解洗浄組成物で観察された -115 ppm 付近の高強度のピークは、テトラブチルアンモニウムフルオライド由来のフッ化物イオン (F^-) に帰属される。比較例 7 の分解洗浄組成物では -115 ppm 付近のピークは消失しており、代わりにビフルオライドイオン (HF_2^-) に帰属される $-148 \sim -150 \text{ ppm}$ 付近のピークの面積が増加していた。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の分解洗浄組成物は、半導体ウェハの薄型化プロセスで使用される接着剤、特にポリオルガノシロキサン化合物を接着性ポリマーとして含む接着剤の残留物をデバイスウェハ上から分解洗浄する用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

【請求項1】 非プロトン性溶媒として（Ａ）アミド窒素原子に２つのアルキル基が結合したＮ－置換アミド化合物、及び（Ｂ）第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する分解洗浄組成物であって、前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の２個の水素原子がオキシ基で置換された化合物であるＮ－置換アミド酸化誘導体の含有量が、５５０質量ｐｐｍ以下である、分解洗浄組成物。

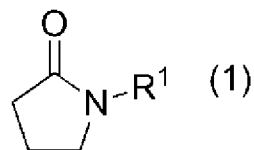
【請求項2】 臭化物イオン濃度が１００質量ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の分解洗浄組成物。

【請求項3】 非プロトン性溶媒として（Ｃ）エーテル化合物を更に含有する、請求項１又は２に記載の分解洗浄組成物。

【請求項4】 前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物と前記（Ｃ）エーテル化合物の合計含有量が７０～９９．９９質量％である、請求項３に記載の分解洗浄組成物。

【請求項5】 前記（Ａ）Ｎ－置換アミド化合物が式（１）：

〔化1〕

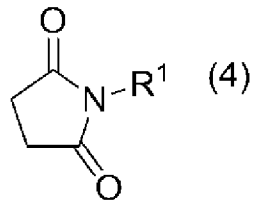


（式（１）において、 R^1 は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

で表される２－ピロリドン誘導体化合物であり、

前記Ｎ－置換アミド酸化誘導体が式（４）：

[化2]



(式(4)において、 R^1 は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。

)

で表されるN-置換スクシンイミド化合物である、請求項1又は2に記載の分解洗浄組成物。

[請求項6]

前記(A) N-置換アミド化合物が、式(1)において R^1 がメチル基又はエチル基である2-ピロリドン誘導体化合物である、請求項5に記載の分解洗浄組成物。

[請求項7]

前記(C) エーテル化合物が、式(2)：



(式(2)において、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*t*-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基を表し、*n*は2又は3であり、*x*は1～4の整数である。)

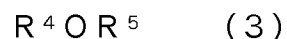
で表されるグリコールのジアルキルエーテルを含む、請求項3に記載の分解洗浄組成物。

[請求項8]

前記グリコールのジアルキルエーテルが、ジプロピレングリコールジメチルエーテルである、請求項7に記載の分解洗浄組成物。

[請求項9]

前記(C) エーテル化合物が、式(3)：



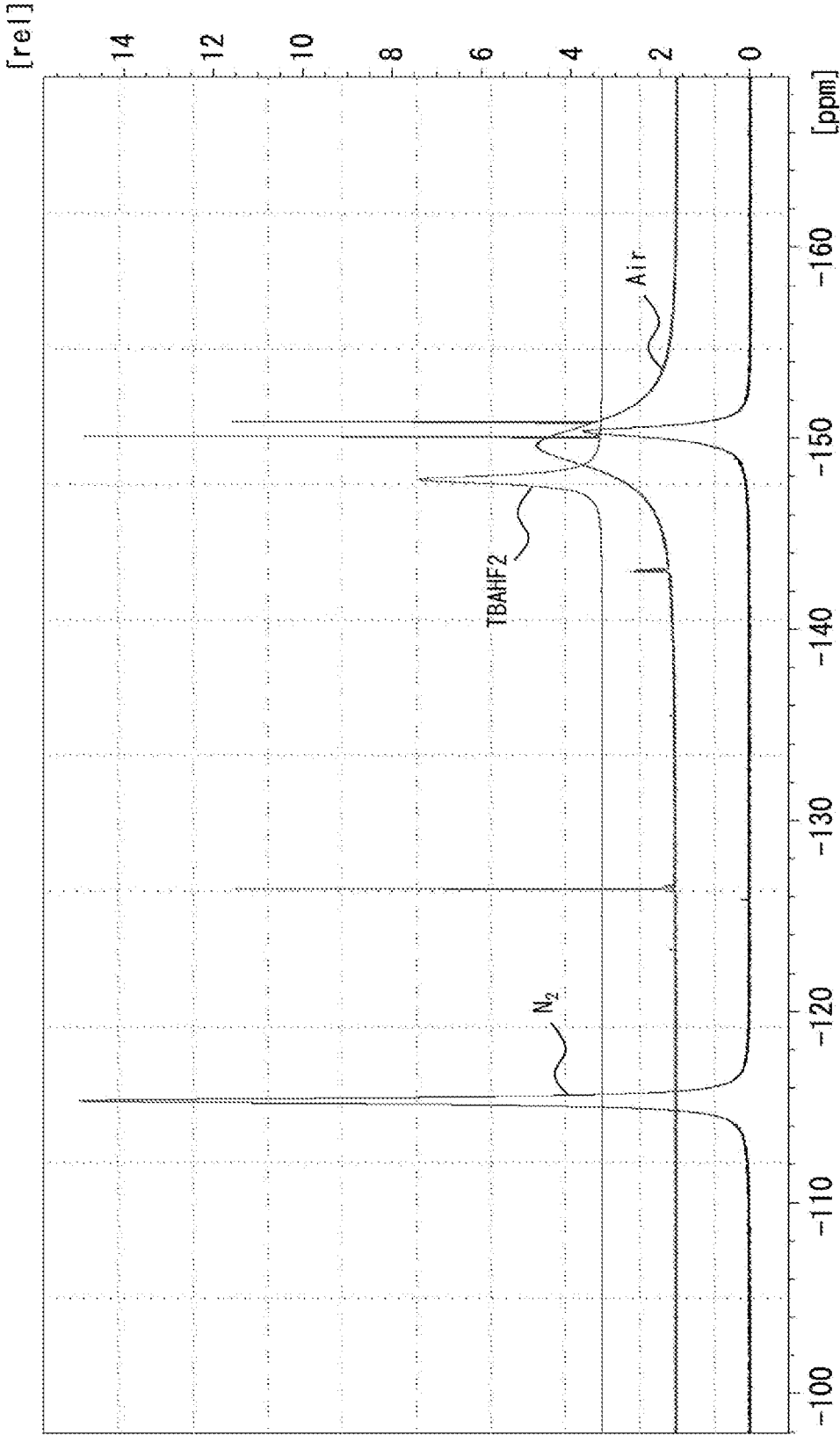
(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数4～8のアルキル基を表す。)

で表されるジアルキルエーテルを含む、請求項3に記載の分解洗浄組成物。

- [請求項10] 前記ジアルキルエーテルが、ジブチルエーテルである、請求項9に記載の分解洗浄組成物。
- [請求項11] 前記（B）第四級フッ化アルキルアンモニウムが、 $R^6 R^7 R^8 R^9 N^+ F^-$ で表されるフッ化テトラアルキルアンモニウムであり、 $R^6 \sim R^9$ がそれぞれ独立してメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、及び*n*-ブチル基からなる群より選択されるアルキル基である、請求項1又は2に記載の分解洗浄組成物。
- [請求項12] 前記（B）第四級フッ化アルキルアンモニウムの含有量が、0.01～10質量％である、請求項1又は2に記載の分解洗浄組成物。
- [請求項13] 接着性ポリマーの分解洗浄組成物である、請求項1又は2に記載の分解洗浄組成物。
- [請求項14] 前記接着性ポリマーがポリオルガノシロキサン化合物である、請求項13に記載の分解洗浄組成物。
- [請求項15] 請求項1又は2に記載の分解洗浄組成物を用いて基材上の接着性ポリマーを洗浄する方法。
- [請求項16] 非プロトン性溶媒として（A）アミド窒素原子に2つのアルキル基が結合した*N*-置換アミド化合物、及び（B）第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を含有する分解洗浄組成物の製造方法であって、
- 前記（A）*N*-置換アミド化合物のアミド窒素原子の α 位にある炭素原子上の2個の水素原子がオキシ基で置換された化合物である*N*-置換アミド酸化誘導体の含有量が、分解洗浄組成物に対して550質量ppm以下となるように、前記（A）*N*-置換アミド化合物、及び前記（B）第四級フッ化アルキルアンモニウム又はその水和物を混合することを含み、分解洗浄組成物の製造方法。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B08B 3/04(2006.01)i; **C11D 7/26**(2006.01)i; **C11D 7/28**(2006.01)i; **C11D 7/32**(2006.01)i; **H01L 21/304**(2006.01)i
 FI: H01L21/304 647A; C11D7/26; C11D7/28; B08B3/04; C11D7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B08B3/04; C11D7/26; C11D7/28; C11D7/32; H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/080060 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0001], [0022]-[0068], tables 1, 2	1-16
A	WO 2021/039274 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 04 March 2021 (2021-03-04) paragraphs [0001], [0018]-[0057], table 1	1-16
A	WO 2020/148968 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 23 July 2020 (2020-07-23) paragraphs [0000], [0025]-[0071], table 1	1-16
A	WO 2020/166702 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 20 August 2020 (2020-08-20) paragraphs [0006], [0010]-[0121]	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/018477

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/080060	A1	23 April 2020	US 2021/0317390 A1 paragraphs [0001], [0049]- [0105], tables 1, 2 KR 10-2021-0008519 A CN 112602174 A	
WO	2021/039274	A1	04 March 2021	(Family: none)	
WO	2020/148968	A1	23 July 2020	KR 10-2021-0082233 A paragraphs [0000], [0068]-[014 3], table 1	
WO	2020/166702	A1	20 August 2020	KR 10-2021-0126666 A paragraphs [0006], [0025]- [0216]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B08B 3/04(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/28(2006.01)i; C11D 7/32(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A; C11D7/26; C11D7/28; B08B3/04; C11D7/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B08B3/04; C11D7/26; C11D7/28; C11D7/32; H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/080060 A1（昭和電工株式会社）23.04.2020（2020-04-23） 段落[0001], [0022]-[0068], 表1-2	1-16
A	WO 2021/039274 A1（昭和電工株式会社）04.03.2021（2021-03-04） 段落[0001], [0018]-[0057], 表1	1-16
A	WO 2020/148968 A1（昭和電工株式会社）23.07.2020（2020-07-23） 段落[0000], [0025]-[0071], 表1	1-16
A	WO 2020/166702 A1（日産化学株式会社）20.08.2020（2020-08-20） 段落[0006], [0010]-[0121]	1-16
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小池 英敏 5F 8396 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018477

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/080060	A1	23.04.2020	US 2021/0317390 A1 段落[0001],[0049]- [0105], 表1-2 KR 10-2021-0008519 A CN 112602174 A	
WO	2021/039274	A1	04.03.2021	(ファミリーなし)	
WO	2020/148968	A1	23.07.2020	KR 10-2021-0082233 A 段落[0000],[0068]- [0143], 表1	
WO	2020/166702	A1	20.08.2020	KR 10-2021-0126666 A 段落[0006],[0025]-[0216]	