(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7月21日(21.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/153858 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/301 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/048546

(22) 国際出願日： 2021年12月27日(27.12.2021)

(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 2021-004273 2021年1月14日(14.01.2021) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (**TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 木下 哲郎 (**KINOSHITA Tetsuro**); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 渋田 裕介(**SHIBUTA Yusuke**); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林 真之，外(**SHOBAYASHI Masayuki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

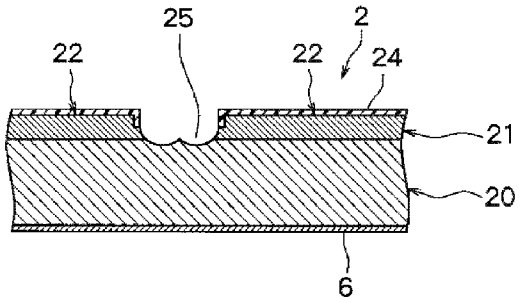
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,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

(54) **Title:** PROTECTIVE FILM FORMATION AGENT, AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR CHIP

(54) 発明の名称： 保護膜形成剤、及び半導体チップの製造方法

[図6]



(57) **Abstract:** Provided are: a protective film formation agent that is used, in dicing of a semiconductor wafer, in order to form a protective film on the surface of the semiconductor wafer, and that is capable of forming a protective film which allows formation of processed grooves having excellent straightness by irradiation with laser and which has excellent fluorine-shielding ability; and a method for producing a semiconductor chip using the protective film formation agent. This protective film formation agent contains a water-soluble resin (A), a light-absorbing agent (B), and a solvent (S). The water-soluble resin (A) contains a water-soluble resin (A1). The water-soluble resin (A1) has an aromatic ring and a water-soluble group. The water-soluble resin (A) preferably has a benzene ring as an aromatic monocyclic ring.

WO 2022/153858 A1

[続葉有]

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)）

(57) 要約：半導体ウエハーのダイシングにおいて、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられ、レーザー照射により直進性に優れた加工溝を形成でき且つフッ素遮蔽性に優れた保護膜を形成できる保護膜形成剤と、当該保護膜形成剤を用いる半導体チップの製造方法とを提供すること。 水溶性樹脂（Ａ）と、吸光剤（Ｂ）と、溶媒（Ｓ）とを含む保護膜形成剤において、水溶性樹脂（Ａ）が、水溶性樹脂（Ａ１）を含み、水溶性樹脂（Ａ１）が、芳香環と、水溶性基とを有する。水溶性樹脂（Ａ）が、芳香族単環としてベンゼン環を有することが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 保護膜形成剤、及び半導体チップの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成剤、及び当該保護膜形成剤を用いる半導体チップの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス製造工程において形成されるウエハーは、シリコン等の半導体基板の表面に絶縁膜と機能膜が積層された積層体を、ストリートと呼ばれる格子状の分割予定ラインによって区画したものであり、ストリートで区画されている各領域が、ＩＣ、ＬＳＩ等の半導体チップとなっている。

[0003] このストリートに沿ってウエハーを切断することによって複数の半導体チップが得られる。また、光デバイスウエハーでは、窒化ガリウム系化合物半導体等が積層された積層体がストリートによって複数の領域に区画される。このストリートに沿っての切断により、光デバイスウエハーは、発光ダイオード、レーザーダイオード等の光デバイスに分割される。これらの光デバイスは、電気機器に広く利用されている。

[0004] このようなウエハーのストリートに沿った切断は、過去は、ダイサーと称されている切削装置によって行われていた。しかし、この方法では、積層構造を有するウエハーが高脆性材料であるため、ウエハーを切削ブレード（切れ刃）によって半導体チップ等に裁断分割する際に、傷や欠け等が発生したり、チップ表面に形成されている回路素子として必要な絶縁膜が剥離したりする問題があった。

[0005] このような不具合を解消するために、半導体基板の表面に、水溶性材料の層を含むマスクを形成し、次いで、マスクに対してレーザーを照射し、マスクの一部を分解除去することにより、マスクの一部において半導体基板の表面を露出させた後、プラズマエッチングによりマスクの一部から露出した半導体基板を切断して、半導体基板を半導体チップ（ＩＣ）に分割する方法が

提案されている（特許文献１を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２０１４－５２３１１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このように、マスクに対してレーザーを照射し、マスクの一部を分解除去し、マスクの一部において半導体基板の表面を露出させることにより、半導体チップの形状に応じたパターンの加工溝を形成する。

しかしながら、特許文献１に記載された水溶性材料等の従来の水溶性材料を用いてマスクとしての保護膜を形成する場合、形成される加工溝の直進性が悪い、すなわち、加工溝を構成する保護膜の側壁の直進性が悪い場合があるという問題がある。加工溝の直進性が悪いと、半導体基板のプラズマエッチング等により切断して得られる半導体チップの直進性が悪くなる。

[0008] また、プラズマエッチングでは一般的にフッ素系ガスが使用されるが、従来の水溶性材料を用いて保護膜を形成する場合、プラズマエッチング処理時に保護膜を透過したフッ素により半導体基板が汚染される場合があるという問題がある。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、半導体ウエハーのダイシングにおいて、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられ、レーザー照射により直進性に優れた加工溝を形成でき且つフッ素遮蔽性に優れた保護膜を形成できる保護膜形成剤と、当該保護膜形成剤を用いる半導体チップの製造方法と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

[0010] 本発明者らは、水溶性樹脂（Ａ）と、吸光剤（Ｂ）と、溶媒（Ｓ）とを含む保護膜形成剤において、水溶性樹脂（Ａ）として芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）を用いることによって上記の課題を解決できること

を見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0011] 本発明の第１の態様は、半導体ウエハーのダイシングにおいて、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられる保護膜形成剤であって、

水溶性樹脂（Ａ）と、吸光剤（Ｂ）と、溶媒（Ｓ）とを含み、

水溶性樹脂（Ａ）が、水溶性樹脂（Ａ１）を含み、

水溶性樹脂（Ａ１）が、芳香環と、水溶性基とを有する、保護膜形成剤である。

[0012] 本発明の第２の態様は、半導体ウエハーを加工する、半導体チップの製造方法であって、

半導体ウエハー上に、第１の態様にかかる保護膜形成剤を塗布して保護膜を形成することと、

半導体ウエハー上における保護膜を含む１以上の層の所定の位置にレーザー光を照射し、半導体ウエハーの表面が露出し、且つ半導体チップの形状に応じたパターンの加工溝を形成することと、

を含む、半導体チップの製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、半導体ウエハーから半導体チップを製造する半導体チップの製造方法において、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられ、レーザー照射により直進性に優れた加工溝を形成でき且つフッ素遮蔽性に優れた保護膜を形成できる保護膜形成剤と、当該保護膜形成剤を用いる半導体チップの製造方法とを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の保護膜形成剤を用いるウエハーの加工方法によって加工される半導体ウエハーを示す斜視図。

[図2]図１に示される半導体ウエハーの断面拡大図。

[図3]保護膜が形成された半導体ウエハーの要部拡大断面図。

[図4]保護膜が形成された半導体ウエハーが環状のフレームに保護テープを介

して支持された状態を示す斜視図。

[図5]レーザー光線照射工程を実施するレーザー加工装置の要部斜視図。

[図6]保護膜と、レーザー光照射によって形成された加工溝とを備える半導体ウエハーの断面拡大図。

[図7]図６に示される半導体ウエハーに対するプラズマ照射を示す説明図。

[図8]プラズマ照射により、半導体ウエハーが半導体チップに分割された状態を示す断面拡大図。

[図9]半導体チップ上の保護膜が除去された状態を示す断面拡大図。

発明を実施するための形態

[0015] ≪保護膜形成剤≫

保護膜形成剤は、半導体ウエハーのダイシングにおいて、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられる。保護膜形成剤は、水溶性樹脂（Ａ）と、吸光剤（Ｂ）と、溶媒（Ｓ）とを含む。水溶性樹脂（Ａ）は、水溶性樹脂（Ａ１）を含む。水溶性樹脂（Ａ１）は、芳香環と、水溶性基とを有する。

[0016] 具体的には、保護膜形成剤は、半導体ウエハー上に形成された保護膜に対してレーザー光を照射して、半導体ウエハーの表面が露出し、且つ半導体チップの形状に応じたパターンの加工溝を形成することと、

上記の保護膜と、上記の加工溝とを備える半導体ウエハーにプラズマを照射して、半導体ウエハーにおける加工溝の位置を加工することと、

を含む半導体チップの製造方法における、保護膜の形成に好適に用いられる。

[0017] 半導体ウエハーの加工後の水洗による保護膜の除去が容易であることや、後述する半導体チップの製造方法においてプラズマ照射を行う場合に、プラズマ照射に対する保護膜の十分な耐久性の点で、保護膜の膜厚は、典型的には、０．１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、１μｍ以上１００μｍ以下がより好ましい。

レーザーを照射する場合、保護膜の膜厚は、０．１μｍ以上３０μｍ以下

が好ましい。

[0018] 以下、保護膜形成剤が含む、必須、又は任意の成分について、説明する。

[0019] ＜水溶性樹脂（Ａ）＞

水溶性樹脂（Ａ）は、保護膜形成剤を用いて形成される保護膜の基材である。水溶性樹脂（Ａ）は、水等の溶媒に溶解させて塗布・乾燥して膜を形成し得る樹脂である。

水溶性とは、２５℃の水１００ｇに対して、溶質（水溶性樹脂）が０．５ｇ以上溶解することをいう。

[0020] そして、水溶性樹脂（Ａ）は、芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂である水溶性樹脂（Ａ１）を含む。

芳香環は、芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でもよい。

また、芳香環は、単環構造であっても、多環構造であってもよい。多環構造は、２以上の単環が縮合した多環構造であっても、２以上の環が単結合又は連結基を介して互いに結合した多環構造であってもよい。

単環構造の芳香環としては、ベンゼン環が挙げられる。

多環構造の芳香環としては、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環、フェナントレン環が挙げられる。

[0021] 水溶性基は、樹脂に水溶性を付与し得る基であれば特に限定されない。水溶性基としては、例えば、$-SO_3^-X^+$（X^+は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はN^+R_4である。）、$-COO^-X^+$（X^+は前述の通りである。）、水酸基、又はエーテル結合（－Ｏ－）が挙げられる。水酸基がフェノール性水酸基である場合、当該水酸基はアルカリ金属塩等の塩を形成していてもよい。なお、Ｒは、水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基である。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム等が挙げられる。

[0022] 芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂である水溶性樹脂（Ａ１）を含むことにより、保護膜形成剤は、レーザー照射により直進性に優れた加工溝を形成でき、且つ、フッ素遮蔽性に優れた保護膜を形成できる。

このように、上述の保護膜形成剤を用いて形成された保護膜に対してレーザー照射を行うことにより直進性に優れた加工溝を形成できる。直進性に優れた加工溝に対してプラズマエッチング処理を行い、加工溝に沿ってウエハーを分割すると、直進性に優れた切断面を有する半導体チップを得ることができる。

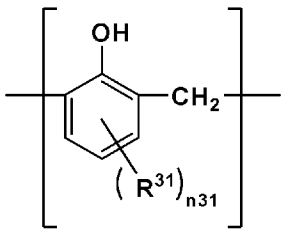
また、上述の保護膜形成剤を用いて形成された保護膜は、フッ素遮蔽性に優れる。このため、上述の保護膜形成剤を用いて保護膜を形成する場合、プラズマエッチング処理時に生じる、フッ素系ガスによる半導体基板のフッ素汚染が抑制できる。

他方、保護膜形成剤が水溶性樹脂（Ａ１）を含まない場合は、形成される保護膜は、レーザー照射により形成される加工溝の直進性やフッ素遮蔽性に劣る。

[0023] 水溶性樹脂（Ａ１）としては、フェノール樹脂やポリスチレン樹脂が挙げられる。

水溶性樹脂（Ａ１）としてのフェノール樹脂としては、下記式（１）で表される構成単位を有する樹脂が挙げられる。

[化1]



(1)

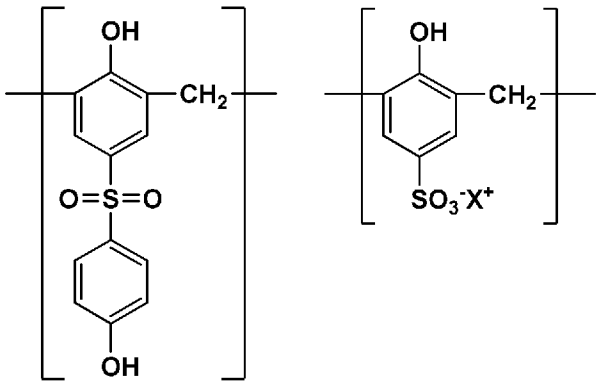
（式（１）中、R^{31}は、水溶性基である。ｎ３１は、０以上３以下の整数である。）

水溶性基としては、上述のとおり、－$SO_3^-X^+$（X^+は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はN^+R_4である。）、－COO^-X^+（X^+は前述の通りである。）、水酸基、又はエーテル結合（－Ｏ－）が挙げられる。水酸基がフェノール性水酸基である場合、当該水酸基はアルカリ金属塩等の塩を形成していてもよい。

ｎ３１は１であることが好ましい。ベンゼン環におけるR^{31}の置換位置は、ベンゼン環が有するＯＨに対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。

[0024] 水溶性樹脂（Ａ１）としてのフェノール樹脂の具体例としては、下記式（１－２）で表される構成単位を有するフェノール樹脂や、下記式（１－１）で表される構成単位と下記式（１－２）で表される構成単位とを有するフェノール樹脂が挙げられる。式（１－１）で表される構成単位と式（１－２）で表される構成単位とを有するフェノール樹脂の場合、式（１－１）で表される構成単位と式（１－２）で表される構成単位の合計モル数に対する、式（１－１）で表される構成単位のモル数の割合は、例えば０．１～０．９であり、０．７～０．９が好ましい。

[化2]

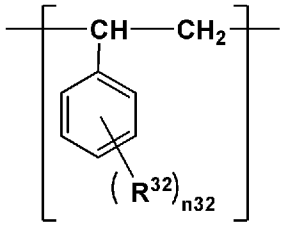


(1-1) (1-2)

（式中、X^+は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はN^+R_4であり、Ｒは、水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基である。）

[0025] 水溶性樹脂（Ａ１）としてのポリスチレン樹脂としては、下記式（２）で表される構成単位を有する樹脂が挙げられる。

[化3]



(2)

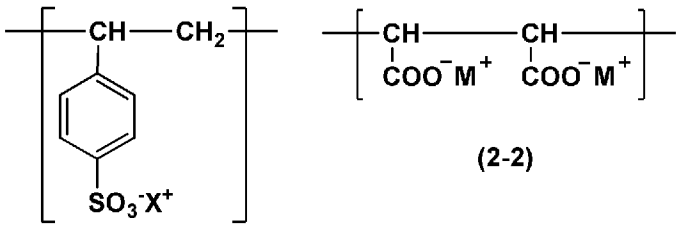
（式（２）中、Ｒ^{32}は、水溶性基である。ｎ３２は、０以上３以下の整数である。）

水溶性基としては、上述のとおり、－ＳＯ$_3$$^-$Ｘ$^+$（Ｘ$^+$は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はＮ$^+$Ｒ$_4$である。）、－ＣＯＯ$^-$Ｘ$^+$（Ｘ$^+$は前述の通りである。）、水酸基、又はエーテル結合（－Ｏ－）が挙げられる。水酸基がフェノール性水酸基である場合、当該水酸基はアルカリ金属塩等の塩を形成していてもよい。

ｎ３２は１であることが好ましい。ベンゼン環におけるＲ^{32}の置換位置は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。

[0026] 水溶性樹脂（Ａ１）としてのポリスチレン樹脂の具体例としては、下記式（２－１）で表される構成単位を有するポリスチレン樹脂や、下記式（２－１）で表される構成単位と下記式（２－２）で表される構成単位とを有するポリスチレン樹脂が挙げられる。

[化4]



(2-1)

(2-2)

（式中、Ｘ$^+$は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はＮ$^+$Ｒ$_4$であり、Ｒは、水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基であり、

Ｍ$^+$は、アルカリ金属カチオン、プロトン、又はＮ$^+$Ｒ$^{01}_4$であり、Ｒ^{01}は、

水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基である。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム等が挙げられる。）

[0027] レーザー光を照射された際の分解性と、成膜性との両立の観点から、水溶性樹脂（Ａ１）の質量平均分子量は、１５，０００以上３００，０００以下が好ましく、２０，０００以上２００，０００以下がより好ましい。本明細書において、質量平均分子量は、ＧＰＣにより測定される、ポリスチレン換算の分子量である。

[0028] 保護膜形成剤の全固形分中における、水溶性樹脂（Ａ１）の含有量は、成膜性の観点から、１質量％以上９９質量％以下であることが好ましく、１質量％以上６０質量％以下であることがより好ましく、３質量％以上５０質量％以下であることがさらに好ましい。本明細書において、固形分とは、溶媒（Ｓ）以外の成分である。

また、保護膜形成剤の全固形分中における、水溶性樹脂（Ａ１）の含有量は、フッ素遮蔽性の観点から、１０質量％以上９９質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上５０質量％以下であることがより好ましい。

[0029] 水溶性樹脂（Ａ）は、水溶性樹脂（Ａ１）のみでもよいが、水溶性樹脂（Ａ１）以外の水溶性樹脂を含んでいてもよい。水溶性樹脂（Ａ１）以外の水溶性樹脂を含む場合、水溶性樹脂（Ａ）の質量に対する、水溶性樹脂（Ａ１）の質量の比率は、例えば１質量％以上９０質量％以下であり、１質量％以上７０質量％以下が好ましく、１質量％以上５５質量％以下がより好ましい。

水溶性樹脂（Ａ１）以外の水溶性樹脂（以下「その他の水溶性樹脂」ともいう）としては、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリグリセリン、及び水溶性ナイロン等を挙げることができる。

ビニル系樹脂としては、ビニル基を有する単量体の単独重合体、又は共重合体であって、水溶性の樹脂であれば特に限定されない。ビニル系樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール（酢酸ビニル共重合体

も含む）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリ（Ｎ－アルキルアクリルアミド）、ポリアリルアミン、ポリ（Ｎ－アルキルアリルアミン）、部分アミド化ポリアリルアミン、ポリ（ジアリルアミン）、アリルアミン・ジアリルアミン共重合体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールポリアクリル酸ブロック共重合体、及びポリビニルアルコールポリアクリル酸エステルブロック共重合体が挙げられる。

セルロース系樹脂としては、水溶性のセルロース誘導体であれば特に限定されない。セルロース系樹脂としては、メチルセルロース、エチルセルロース、及びヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

これらは、１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0030] その他の水溶性樹脂の具体例の中では、保護膜の熱ダレによる加工溝の形状悪化等が生じにくいことから、ビニル系樹脂、及びセルロース系樹脂が好ましく、ポリビニルピロリドン、及びヒドロキシプロピルセルロースがより好ましい。

また、成膜性の観点から、セルロース系樹脂が好ましい。

[0031] 半導体ウエハー表面に形成される保護膜は、通常、保護膜と加工溝とを備える半導体ウエハーを半導体チップに加工する方法に応じた、加工溝の形成後の適切な時点において、半導体ウエハー又は半導体チップの表面から除去される。このため、保護膜の水洗性の点から、その他の水溶性樹脂は、半導体ウエハー表面との親和性の低い水溶性樹脂が好ましい。半導体ウエハー表面との親和性の低い水溶性樹脂としては、極性基としてエーテル結合、水酸基、アミド結合のみを有する樹脂、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、及びヒドロキシプロピルセルロースが好ましい。

[0032] レーザー光を照射された際の分解性と、成膜性との両立の観点から、その他の水溶性樹脂の質量平均分子量は、１５，０００以上３００，０００以下が好ましく、２０，０００以上２００，０００以下がより好ましい。

[0033] 保護膜に対してレーザー光を照射して加工溝を形成する際の開口不良や、保護膜の熱ダレによる加工溝の形状悪化等が生じにくいことから、保護膜形成剤における、水溶性樹脂（Ａ）の質量と、吸光剤（Ｂ）の質量との総量に対する、水溶性樹脂（Ａ）の質量の比率は、６０質量％以上９９質量％以下が好ましく、８０質量％以上９５質量％以下がより好ましい。

[0034] ＜吸光剤（Ｂ）＞

吸光剤（Ｂ）としては、一般的に保護膜形成剤に使用されている吸光剤を使用することができる。

吸光剤（Ｂ）として、水溶性染料、水溶性色素や、水溶性紫外線吸収剤等の水溶性吸光剤を使用することが好ましい。水溶性吸光剤は、保護膜中に均一に存在させる上で有利である。水溶性吸光剤としては、カルボキシ基やスルホ基を有する有機酸類；有機酸類のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、及び第４級アンモニウム塩；ヒドロキシ基を有する化合物を挙げることができる。

水溶性の吸光剤を用いる場合、保護膜形成剤の保存安定性が高く、保護膜形成剤の保存中に、保護膜形成剤の相分離や吸光剤の沈降等の不都合を生じることが抑制されるため、保護膜形成剤の良好な塗布性を長期間維持しやすい点でも有利である。

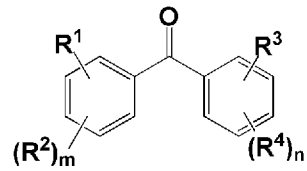
[0035] なお、顔料等の水不溶性の吸光剤を用いることもできる。水不溶性の吸光剤を用いる場合、保護膜形成剤の使用に致命的な支障が生じるわけではないが、保護膜のレーザー吸収能にばらつきが生じたり、保存安定性や塗布性に優れる保護膜形成剤を得にくかったり、均一な厚みの保護膜を形成しにくかったりする場合がある。

[0036] 吸光剤（Ｂ）としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、桂皮酸系化合物、アントラキノン系化合物、ナフタレン系化合物や、ビフェニル系化合物を挙げることができる。

ベンゾフェノン系化合物としては、下記式（Ｂ１）で表される化合物が挙げられる。下記式（Ｂ１）で表される化合物は、保護膜にレーザー光のエネ

ルギーを効率よく吸収させ、保護膜の熱分解を促進させることができるため、好ましい。

[化5]



(B1)

（式（Ｂ１）中、Ｒ[1]及びＲ[3]は、それぞれ独立に、水酸基、又はカルボキシ基であり、Ｒ[2]及びＲ[4]は、それぞれ独立に、水酸基、カルボキシ基、又は－ＮＲ[5]Ｒ[6]で表される基であり、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数１以上４以下のアルキル基であり、ｍ及びｎは、それぞれ独立に０以上２以下の整数である。）

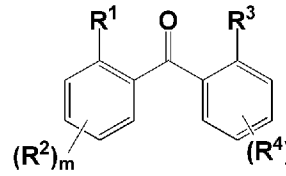
[0037] 上記の式（Ｂ１）で表される化合物は、吸光係数が高く、保護膜形成剤にアルカリとともに添加した場合でも高い吸光係数を示す。このため、上記の式（Ｂ１）で表される化合物を吸光剤（Ｂ）として含む保護膜形成剤を用いて保護膜を形成すると、ダイシング用のマスク形成の際に保護膜の部分的なレーザーによる分解を、良好に行うことができる。

[0038] 上記式（Ｂ１）において、Ｒ[2]及びＲ[4]は、－ＮＲ[5]Ｒ[6]で表される基である場合がある。Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数１以上４以下のアルキル基である。Ｒ[5]及びＲ[6]としてのアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。Ｒ[5]及びＲ[6]としてのアルキル基の具体例は、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、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、及びｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0039] －ＮＲ[5]Ｒ[6]で表される基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、及びジエチルアミノ基が好ましく、アミノ基、ジメチルアミノ基、及びジエチルアミノ基がより好ましい。

[0040] 式（Ｂ１）で表される化合物は、塩基の存在下での吸光係数の高さから、下記式（Ｂ１－１）で表される化合物が好ましい。

[化6]



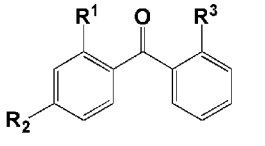
(B1-1)

（式（Ｂ１－１中）、Ｒ[1]～Ｒ[4]、ｍ、及びｎは、式（Ｂ１）中のこれらと同様である。）

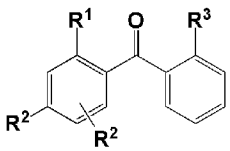
[0041] 塩基の存在下での吸光係数の高さから、上記式（Ｂ１）及び式（Ｂ１－１）において、Ｒ[1]及びＲ[3]の少なくとも一方が水酸基であるのが好ましい。

[0042] 式（Ｂ１－１）で表される化合物は、下記式（Ｂ１－１ａ）～式（Ｂ１－１ｅ）のいずれかで表される化合物であるのが好ましい。

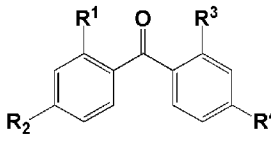
[化7]



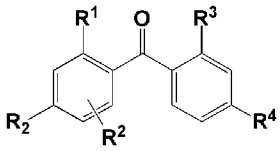
(B1-1a)



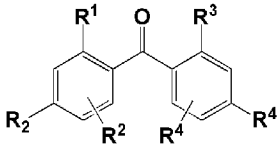
(B1-1b)



(B1-1c)



(B1-1d)



(B1-1e)

（式（Ｂ１－１ａ）～式（Ｂ１－１ｅ）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、式（Ｂ１）中のこれらと同様である。）

[0043] 式（Ｂ１－１ａ）～式（Ｂ１－１ｅ）で表される化合物の中では、式（Ｂ１－１ａ）で表される化合物が好ましい。

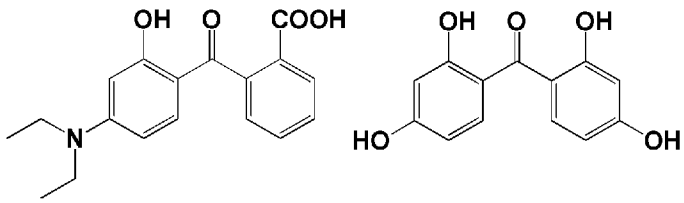
式（Ｂ１－１ａ）～式（Ｂ１－１ｅ）で表される化合物において、Ｒ[2]が、－ＮＲ[5]Ｒ[6]で表される前述の基であって、Ｒ[5]及びＲ[6]が、それぞれ独立に炭素原子数１以上４以下のアルキル基であるのが好ましい。

[0044] 式（Ｂ１）で表される化合物の好適な具体例として、以下の化合物が挙げられる。

これらの化合物は、入手の容易性や、塩基の存在下でも高い吸光係数を示

すことから、好ましい。

[化8]

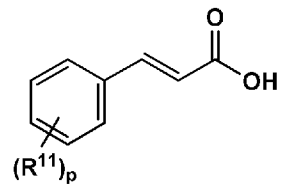


[0045] 吸光剤（Ｂ）が式（Ｂ１）で表される化合物を含む場合、吸光剤（Ｂ）の質量に対する、式（Ｂ１）で表される化合物の質量の割合は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。吸光剤（Ｂ）の質量に対する、式（Ｂ１）で表される化合物の質量の割合は、７０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上がさらに好ましく、１００質量％が特に好ましい。

[0046] ベンゾフェノン系化合物としては、４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン－４－カルボン酸、及びテトラヒドロキシベンゾフェノンも挙げることができる。これらはいずれも水溶性紫外線吸収剤である。

[0047] 桂皮酸系化合物としては、下記式（Ｂ２）で表される化合物が挙げられる。下記式（Ｂ２）で表される化合物は、保護膜にレーザー光のエネルギーを効率よく吸収させ、保護膜の熱分解を促進させることができるため、好ましい。

[化9]



(B2)

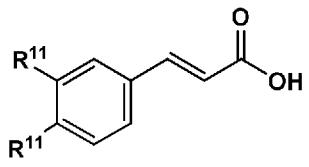
（式（Ｂ２）中、R^{11}は、水酸基、アルコキシ基、又は－$NR^{12}R^{13}$で表される基であり、R^{12}及びR^{13}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数１以上４以下のアルキル基であり、ｐは、０以上３以下の整数であり、ｐが２以上である場合、複数のR^{11}は、同一でも異なっていてもよい。）

[0048] 上記式（Ｂ２）において、Ｒ^{11}としてのアルコキシ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。Ｒ^{11}としてのアルコキシ基は、炭素原子数１以上４以下のアルコキシ基であることが好ましい。Ｒ^{11}としてのアルコキシ基の具体例は、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、及びｎ－ブトキシ基である。

[0049] 上記式（Ｂ２）において、Ｒ^{11}は、－ＮＲ^{12}Ｒ^{13}で表される基である場合がある。Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数１以上４以下のアルキル基である。Ｒ^{12}及びＲ^{13}としてのアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。Ｒ^{12}及びＲ^{13}としてのアルキル基の具体例は、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、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、及びｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0050] 式（Ｂ２）で表される化合物は、下記式（Ｂ２－１）で表される化合物であることが好ましい。

[化10]



(B2-1)

（式（Ｂ２－１）中、Ｒ^{11}は、式（Ｂ２）中のＲ^{11}と同様である。）

[0051] 桂皮酸系化合物の具体例としては、４－アミノ桂皮酸、３－アミノ桂皮酸、２－アミノ桂皮酸、シナピン酸（３，５－ジメトキシ－４－ヒドロキシ桂皮酸）、フェルラ酸、カフェイン酸を挙げることができる。

これらの中でも、４－アミノ桂皮酸、３－アミノ桂皮酸、２－アミノ桂皮酸、及びフェルラ酸が好ましく、４－アミノ桂皮酸、及びフェルラ酸がより好ましく、４－アミノ桂皮酸が特に好ましい。

[0052] アントラキノン系化合物の具体例としては２－カルボキシアントラキノン、２，６－アントラキノンジスルホン酸、及び２，７－アントラキノンジスルホン酸等を挙げることができる。

[0053] ナフタレン系化合物の具体例としては、１，２－ナフタリンジカルボン酸、１，８－ナフタリンジカルボン酸、２，３－ナフタリンジカルボン酸、２，６－ナフタリンジカルボン酸、及び２，７－ナフタリンジカルボン酸等を挙げることができる。

[0054] ビフェニル系化合物の具体例としては、ビフェニル－４－スルホン酸等を挙げることができる。

[0055] 吸光剤（Ｂ）としては、クルクミンや、ＥＡＢ－Ｆ（４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン）等の水溶性アミン類も挙げることができる。

[0056] 水溶性染料の具体例としては、アゾ染料（モノアゾ及びポリアゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、スチルベンアゾ染料、チアゾールアゾ染料）、アントラキノン染料（アントラキノン誘導体、アントロン誘導体）、インジゴイド染料（インジゴイド誘導体、チオインジゴイド誘導体）、フタロシアニン染料、カルボニウム染料（ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料）、キノンイミン染料（アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料）、メチン染料（シアニン染料、アゾメチン染料）、キノリン染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン及びナフトキノン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料、及びその他の染料等の中より、水溶性の染料が選択される。

[0057] 水溶性の色素としては、例えば食用赤色２号、食用赤色４０号、食用赤色１０２号、食用赤色１０４号、食用赤色１０５号、食用赤色１０６号、食用黄色ＮＹ、食用黄色４号タートラジン、食用黄色５号、食用黄色５号サンセットエローＦＣＦ、食用オレンジ色ＡＭ、食用朱色Ｎｏ．１、食用朱色Ｎｏ．４、食用朱色Ｎｏ．１０１、食用青色１号、食用青色２号、食用緑色３号、食用メロン色Ｂ、及び食用タマゴ色Ｎｏ．３等の食品添加用色素が、環境負荷が低い点等から好適である。

[0058] 保護膜形成剤中の吸光剤（Ｂ）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。保護膜形成剤中の吸光剤（Ｂ）の含有量は、０．１

質量％以上１０質量％以下が好ましい。

保護膜に対してレーザー光を照射して加工溝を形成する際の開口不良や、保護膜の熱ダレによる加工溝の形状悪化等が生じにくいことから、保護膜形成剤における、水溶性樹脂（Ａ）の質量と、吸光剤（Ｂ）の質量との総量に対する、吸光剤（Ｂ）の質量の比率は、０．１質量％以上５０質量％以下が好ましく、１質量％以上４０質量％以下がより好ましく、２．５質量％以上１５質量％以下がさらに好ましい。

吸光剤（Ｂ）の含有量は、保護膜形成剤を塗布して形成される保護膜の吸光度が所望の値になるように設定できる。保護膜形成剤を塗布して形成される保護膜の吸光度は特に限定されないが、例えば、保護膜形成剤を塗布して形成される保護膜の波長３５５ｎｍでの膜厚１μｍあたりの吸光度が、０．３以上であることが好ましく、０．８以上であることがより好ましく、１．０以上であることがさらに好ましい。

[0059] ＜塩基性化合物（Ｃ）＞

保護膜形成剤は、式（Ｂ１）で表される化合物を溶解させやすくする目的で塩基性化合物（Ｃ）を含んでいてもよい。塩基性化合物（Ｃ）としては、無機化合物、及び有機化合物のいずれも使用できる。塩基性化合（Ｃ）としては、有機化合物が好ましい。

塩基性化合物（Ｃ）の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、及びアンモニア等の塩基性無機化合物や、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン、及び１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノナン等の塩基性有機化合物が挙げられる。

[0060] 塩基性化合物（Ｃ）の使用量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。塩基性化合物（Ｃ）の使用量は、式（Ｂ１）で表される化合物１モルに対して、１モル以上が好ましく、１モル以上２０モル以下がより好ましい。塩基性化合物（Ｃ）の使用量の下限は、式（Ｂ１）で表される化合物１モルに対して、１．５モル以上であってよく、２モル以上であってよく、３モル以上であってもよい。塩基性化合物（Ｃ）の使用量の上限は、式（Ｂ１）で表される化合物１モルに対して、１５モル以下であってよく、１０モル以下であってよく、５モル以下であってもよい。

[0061] ＜その他の添加剤＞

保護膜形成剤は、水溶性樹脂（Ａ）、及び吸光剤（Ｂ）以外にも、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、他の配合剤を含んでいてもよい。他の配合剤としては、例えば、防腐剤、及び界面活性剤等を用いることができる。

[0062] 防腐剤としては、安息香酸、ブチルパラベン、エチルパラベン、メチルパラベン、プロピルパラベン、安息香酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ベンジルアルコール、塩化セチルピリジニウム、クロロブタノール、フェノール、フェニルエチルアルコール、２－フェノキシエタノール、硝酸フェニル第二水銀、チメロサール、メタクレゾール、ラウリルジメチルアミンオキサイド又はそれらの組み合わせを使用することができる。

[0063] 保護膜形成剤の防腐の点だけでなく、半導体ウエハー洗浄後の廃液の処理の負荷低減の点からも、防腐剤を使用することが好ましい。半導体ウエハーの洗浄のために大量の洗浄水が使用されるのが一般的である。しかし、前述の保護膜形成剤を用いるプロセスでは、保護膜形成剤に含まれる水溶性樹脂（Ａ）に起因する、廃液中での雑菌の繁殖が懸念される。そのため、前述の保護膜形成剤を用いるプロセスに由来する廃液は、保護膜形成剤を使用しないプロセスに由来する廃液とは別に処理されることが望ましい。しかし、保護膜形成剤に防腐剤を含有させる場合、水溶性樹脂（Ａ）に起因する雑菌の繁殖が抑制されるので、保護膜形成剤を使用するプロセスに由来する廃液と

、保護膜形成剤を使用しないプロセスに由来する廃液とを、同様に処理し得る。このため、廃水処理工程の負荷を減らすことができる。

[0064] 界面活性剤は、例えば、保護膜形成剤製造時の消泡性、保護膜形成剤の安定性、及び保護膜形成剤の塗布性等を高めるために使用される。特に保護膜形成剤製造時の消泡性の点で界面活性剤を使用することが好ましい。

[0065] 一般に保護膜は保護膜形成剤をスピンコートすることにより形成される。しかし、保護膜を形成する際に気泡に起因する凹凸が発生する場合がある。このような凹凸の発生を抑制するために、界面活性剤等の消泡剤を使用することが好ましい。

[0066] 界面活性剤としては、水溶性の界面活性剤が好ましく使用できる。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及び両性界面活性剤のいずれも使用することができる。界面活性剤は、シリコーン系であってもよい。洗浄性の点からノニオン系界面活性剤が好ましい。

[0067] ＜溶媒（Ｓ）＞

保護膜形成剤は、通常、水溶性樹脂（Ａ）や吸光剤（Ｂ）を溶解させるために、溶媒（Ｓ）を含む。溶媒（Ｓ）としては、水、有機溶媒、及び有機溶媒の水溶液のいずれも用いることができる。使用時の引火等の危険が少ないことや、コストの点等で、溶媒（Ｓ）としては、水、及び有機溶媒の水溶液が好ましく、水がより好ましい。

[0068] 引火性の観点からは、溶媒（Ｓ）中の有機溶媒の含有量は、３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下がさらに好ましい。

[0069] 溶媒（Ｓ）は、保護膜形成剤が１気圧下において引火点を持たないように選択されるのが好ましい。具体的には、保護膜形成剤における水の含有量を調整することにより、保護膜の引火点や、引火点の有無が調整される。

引火点をもたない保護膜形成剤は安全であり、例えば、非防爆環境下に置くことができる。具体的には、保護膜形成剤の保管、輸送、使用等の取扱い

を非防爆環境下に行うことができる。例えば、保護膜形成剤の半導体工場への導入のみならず、保護膜の形成を非防爆環境下に行うことができる。従って、通常高価な防爆設備等の防爆環境が不要である点で、引火点をもたない保護膜形成剤は、産業上非常に有利である。

[0070] 引火点は、１気圧下において、液温８０℃以下ではタグ密閉式で測定し、液温８０℃超ではクリーブランド開放式で測定することにより得られる。

本出願の明細書及び特許請求の範囲においては、クリーブランド開放式で測定しても、引火点が測定できなかった場合を、引火点なしとする。

[0071] 保護膜形成剤が含み得る有機溶媒の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、アルキレングリコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート等が挙げられる。

アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、及びプロピレングリコール等が挙げられる。アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

保護膜形成剤は、２種以上の有機溶媒を組み合わせて含んでいてもよい。

[0072] 保護膜形成剤の固形分濃度は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。固形分濃度は、例えば、５質量％以上６０質量％以下が好ましく、１０質量％以上５０質量％以下がより好ましい。

[0073] ≪半導体チップの製造方法≫

半導体チップの製造方法は、半導体ウエハーを加工して半導体チップを製造することを含む方法である。

より具体的には、半導体チップの製造方法は、

半導体ウエハー上に、前述の保護膜形成剤を塗布して保護膜を形成することと、

半導体ウエハー上における保護膜を含む１以上の層の所定の位置にレーザー光を照射し、半導体ウエハーの表面が露出し、且つ半導体チップの形状に応じたパターンの加工溝を形成することと、

を含む方法である。

典型的には、上記の半導体チップの製造方法は、半導体ウエハーにおけるストリートの位置を切断する切断工程を含む。

以下、保護膜を形成することについて「保護膜形成工程」とも記し、加工溝を形成することについて「加工溝形成工程」とも記し、半導体ウエハーにおけるストリートの位置を切断することについて「切断工程」とも記す。

[0074] ＜保護膜形成工程＞

保護膜形成工程では、半導体ウエハー上に、前述の保護膜形成剤を塗布して保護膜が形成される。

[0075] 半導体ウエハーの加工面の形状は、半導体ウエハーに対して所望する加工を施すことができる限りにおいて特に限定されない。典型的には、半導体ウエハーの加工面は、多数の凹凸を有している。そして、ストリートに相当する領域に凹部が形成されている。

半導体ウエハーの加工面では、半導体チップに相当する複数の領域が、ストリートによって区画される。

加工後の水洗による保護膜の除去が容易であることや、後述する切断工程においてプラズマ照射を行う場合のプラズマ照射に対する保護膜の十分な耐久性の点で、保護膜の膜厚は、典型的には、０．１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、１μｍ以上１００μｍ以下がより好ましい。

加工溝形成工程においてレーザーを照射する場合、保護膜の膜厚は、０．１μｍ以上３０μｍ以下が好ましい。

[0076] 以下に、図面を参照しつつ、格子状のストリートで区画された複数の半導

体チップを備える半導体ウエハーに対して、前述の保護膜剤を用いてダイシング加工を行う半導体チップの製造方法について、半導体チップの製造方法の好ましい一態様として説明する。

[0077] 図１には、加工対象の半導体ウエハーの斜視図が示される。図２には、図１に示される半導体ウエハーの要部拡大断面図が示される。図１及び図２に示される半導体ウエハー２では、シリコン等の半導体基板２０の表面２０ａ上に、絶縁膜と回路とを形成する機能膜が積層された積層体２１が設けられている。積層体２１においては、複数のＩＣ、ＬＳＩ等の半導体チップ２２がマトリックス状に形成されている。

ここで、半導体チップ２２の、形状、及びサイズは特に限定されず、半導体チップ２２の設計に応じて、適宜設定され得る。

[0078] 各半導体チップ２２は、格子状に形成されたストリート２３によって区画されている。なお、図示される実施形態においては、積層体２１として使用される絶縁膜は、SiO_2膜、又はＳｉＯＦ、ＢＳＧ（ＳｉＯＢ）等の無機物系の膜や、ポリイミド系、パリレン系等のポリマー膜である有機物系の膜からなる低誘電率絶縁体被膜（Ｌｏｗ－ｋ膜）からなる。

[0079] 上記の積層体２１の表面が、加工面である表面２ａに該当する。上記の表面２ａ上に、前述した保護膜形成剤を用いて、保護膜が形成される。

[0080] 保護膜形成工程では、例えば、スピンコーターによって半導体ウエハー２の表面２ａに保護膜形成剤を塗布して保護膜が形成される。なお、保護膜形成剤の塗布方法は、所望する膜厚の保護膜を形成できる限り特に限定されない。

[0081] 次いで、表面２ａを被覆する液状の保護膜形成剤を乾燥させる。これによって、図３に示されるように半導体ウエハー２上の表面２ａに、保護膜２４が形成される。

[0082] このようにして半導体ウエハー２の表面２ａに保護膜２４が形成された後、半導体ウエハー２の裏面に、図４に示されるように、環状のフレーム５に装着された保護テープ６が貼着される。

[0083] ＜加工溝形成工程＞

加工溝形成工程では、半導体ウエハー２上における保護膜２４を含む１以上の層の所定の位置にレーザー光を照射し、半導体基板２０の表面２０ａが露出し、且つ半導体チップ２２の形状に応じたパターンの加工溝が形成される。

[0084] 具体的には、半導体ウエハー２上の表面２ａ（ストリート２３）に、保護膜２４を通してレーザー光が照射される。このレーザー光の照射は、図５に示されるようにレーザー光線照射手段７２を用いて実施される。

レーザーは強度の点から波長１００ｎｍ以上４００ｎｍ以下である紫外線レーザーが好ましい。また、波長２６６ｎｍ、３５５ｎｍ等のＹＶＯ４レーザー、及びＹＡＧレーザーが好ましい。

[0085] 加工溝形成工程における上記レーザー光照射は、例えば以下の加工条件で行われる。なお、集光スポット径は加工溝２５の幅を勘案して、適宜選択される。

レーザー光の光源　　：ＹＶＯ４レーザー又はＹＡＧレーザー
波長　　：３５５ｎｍ
繰り返し周波数：５０ｋＨｚ以上１００ｋＨｚ以下
出力　　：０．３Ｗ以上４．０Ｗ以下
加工送り速度　：１ｍｍ／秒以上８００ｍｍ／秒以下

[0086] 上述した加工溝形成工程を実施することにより、図６に示されるように、半導体ウエハー２におけるストリート２３を備える積層体２１において、ストリート２３に沿って加工溝２５が形成される。保護膜２４が、芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）を含む上述の保護膜形成剤により形成される場合、保護膜２４に対して上記のようにレーザー光を照射することにより、直進性に優れた断面を備える溝（加工溝２５）を、保護膜２４中に形成できる。

[0087] 上述したように所定のストリート２３に沿ってレーザー光の照射を実行したら、チャックテーブル７１に保持されている半導体ウエハー２を矢印Ｙで

示す方向にストリートの間隔だけ割り出し移動し、再びレーザー光の照射を遂行する。

[0088] このようにして所定方向に延在する全てのストリート２３についてレーザー光の照射と割り出し移動とを遂行した後、チャックテーブル７１に保持されている半導体ウエハー２を９０度回動させて、上記所定方向に対して直角に延びる各ストリート２３に沿って、上記と同様にレーザー光の照射と割り出し移動とを実行する。このようにして、半導体ウエハー２上の積層体２１に形成されている全てのストリート２３に沿って、加工溝２５を形成することができる。

[0089] ＜切断工程＞

切断工程では、ストリート２３の位置に対応する位置に加工溝２５を備える半導体ウエハー２を切断する。好ましい方法としては、保護膜２４と加工溝２５とを備える半導体ウエハー２にプラズマを照射することにより半導体ウエハー２を切断する方法が挙げられる。プラズマを照射する場合、加工溝２５の表面にプラズマが暴露されるように、半導体ウエハー２の保護膜を備える面の一部又は全面にプラズマが照射される。

以下、プラズマ照射による切断方法について説明する。

[0090] 図７に示されるように、保護膜２４と、加工溝２５とを備える半導体ウエハー２にプラズマを照射する。そうすることにより、図８に示されるように半導体ウエハー２における加工溝２５の位置が切断される。

具体的には、保護膜２４で被覆された半導体ウエハー２において、上記の通り、加工溝２５を形成した後、保護膜２４と、加工溝２５から露出する半導体基板２０の表面２０ａとに対して、プラズマ照射を行うことにより、半導体ウエハー２が、半導体チップ２２の形状に従って切断され、半導体ウエハー２が半導体チップ２２に分割される。

[0091] プラズマ照射条件については、加工溝２５の位置における半導体ウエハー２の切断を良好に行うことができれば特に限定されない。プラズマ照射条件は、半導体ウエハー２の材質やプラズマ種等を勘案して、半導体基板２０に

対するプラズマエッチングの一般的な条件の範囲内で適宜設定される。

プラズマ照射においてプラズマを生成させるために用いられるガスとしては、半導体ウエハー２の材質に応じて適宜選択される。典型的には、プラズマの生成にはSF_6ガスが使用される。

また、所謂ＢＯＳＣＨプロセスに従い、C_4F_6又はC_4F_8ガス等の供給による側壁保護と、プラズマ照射による半導体ウエハー２のエッチングとを交互に行うことにより、半導体ウエハー２の切断を行ってもよい。ＢＯＳＣＨプロセスによれば、高アスペクト比でのエッチングが可能であり、半導体ウエハー２が厚い場合でも、半導体ウエハー２の切断が容易である。

[0092] このようにプラズマ照射では一般的にフッ素系ガスが使用される。このため、プラズマエッチング処理時に保護膜を透過したフッ素により半導体基板２０が汚染される場合があるという問題がある。

保護膜２４が、芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）を含む上述の保護膜形成剤により形成される場合、保護膜２４は、フッ素遮蔽性に優れる。このため、プラズマ照射時に、フッ素系ガスが保護膜を透過することを抑制でき、フッ素による半導体基板の汚染が抑制される。

[0093] また、保護膜２４が芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）を含む上述の保護膜形成剤により形成される場合、加工溝２５は直進性に優れた断面を備える。このため、プラズマ照射により、直進性に優れた半導体チップが得られる。

[0094] 次に、図９に示されるように、半導体チップ２２の表面を被覆する保護膜２４が除去される。上述したように保護膜２４は、水溶性樹脂（Ａ）を含む保護膜形成剤を用いて形成されているので、水（或いは温水）によって保護膜２４を洗い流すことができる。

保護膜２４が上述の保護膜形成剤により形成される場合、保護膜２４はフッ素遮蔽性に優れるため、保護膜２４を洗い流すことにより、フッ素量が抑制された半導体チップを得ることができる。

[0095] 以上、半導体ウエハーを加工することによる半導体チップの製造方法を実

施形態に基づいて説明した。本発明にかかる保護膜形成剤と、半導体チップの製造方法とは、半導体ウエハー表面に保護膜を形成し、半導体ウエハーの保護膜を備える面においてストリートに相当する位置に加工溝を形成することを含む方法であれば、種々の半導体チップの製造方法に対して適用することができる。

実施例

[0096] 以下、実施例、及び比較例により、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例になんら限定されない。

[0097] 〔実施例１～１６及び比較例１～４〕

実施例及び比較例において、水溶性樹脂（Ａ）として、芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）としての下記Ｒｅｓｉｎ－Ａ１～Ｒｅｓｉｎ－Ａ８と、セルロース系樹脂としてのＲｅｓｉｎ－Ａ９と、ビニル系樹脂としてのＲｅｓｉｎ－Ａ１０を用いた。

下記構造式における各構成単位中の括弧の右下の数字は、各樹脂中の構成単位のモル比を表す。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ１は、小西化学工業社製のＷＳＲ－ＳＰ８２であり、質量平均分子量は、２２０００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ２は、小西化学工業社製のＷＳＲ－ＳＰ２８であり、質量平均分子量は、２００００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ３は、小西化学工業社製のＰＳＡ－Ｒの水酸化ナトリウム中和物（ｐＨ８．８）であり、質量平均分子量は、２１０００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ４は、小西化学工業社製のＰＳＡ－Ｒのアンモニア中和物（ｐＨ８．６）であり、質量平均分子量は、２１０００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ５は、ＡｋｚｏＮｏｂｅｌ社製のＶＥＲＳＡ－ＴＬ　７２の水酸化ナトリウム中和物（ｐＨ７．２）であり、質量平均分子量は、７５０００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ６は、ＡｋｚｏＮｏｂｅｌ社製のＶＥＲＳＡ－ＴＬ　７２のアンモニア中和物（ｐＨ７．２）であり、質量平均分子量は、７５０００

である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ７は、ＡｋｚｏＮｏｂｅｌ社製のＶＥＲＳＡ－ＴＬ　１２５であり、質量平均分子量は、２００００である。

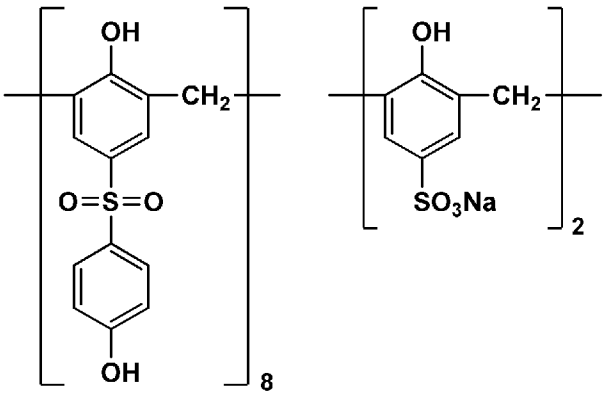
Ｒｅｓｉｎ－Ａ８は、ＡｋｚｏＮｏｂｅｌ社製のＮＡＲＬＥＸ　Ｄ７２であり、質量平均分子量は、２００００である。

Ｒｅｓｉｎ－Ａ９は、日本曹達社製のＨＰＣ－ＳＳＬ（ヒドロキシプロピルセルロース）であり、質量平均分子量は、４００００である。

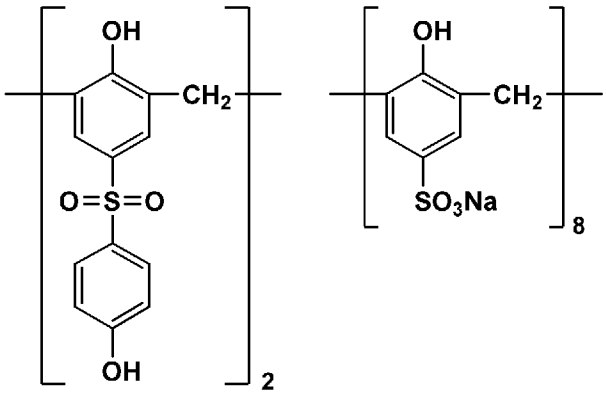
Ｒｅｓｉｎ－Ａ１０は、第一工業製薬社製のピッツコール　Ｋ－９０（ポリビニルピロリドン）であり、質量平均分子量は、１２０００００である。

[化11]

Resin-A1

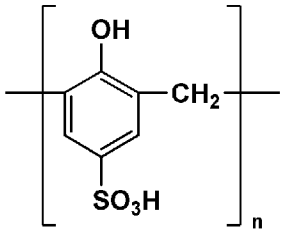


Resin-A2



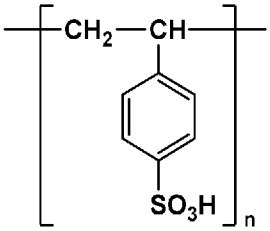
[化12]

PSA-R



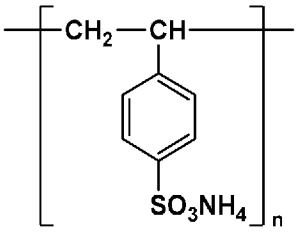
[化13]

VERSA-TL 72



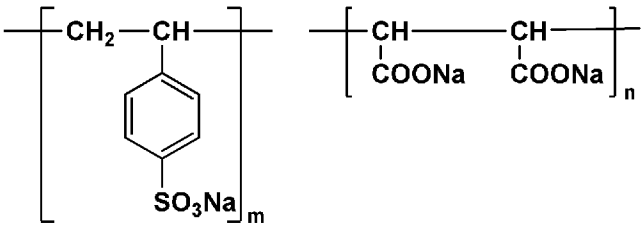
[化14]

VERSA-TL 125



[化15]

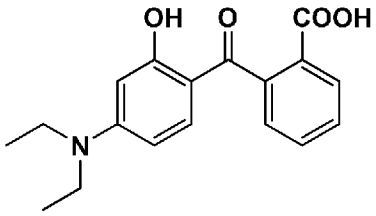
NARLEX D72



[0098] 実施例及び比較例において、吸光剤（Ｂ）として、下記式で表される化合物Ｂ１を用いた。

[化16]

B1



[0099] 表１～３に記載の種類及び質量部の水溶性樹脂（Ａ）と、表１～３に記載の質量部の吸光剤（Ｂ）としての化合物Ｂ１と、表１～３に記載の質量部の塩基性化合物（Ｃ）としてのモノエタノールアミンと、溶媒（Ｓ）とを、表１～３に記載の固形分濃度となるように、容器に投入し、３時間撹拌して、各実施例及び比較例の保護膜形成剤を得た。なお、固形分濃度は、水溶性樹脂（Ａ）と吸光剤（Ｂ）と塩基性化合物（Ｃ）との合計質量を、水溶性樹脂（Ａ）と吸光剤（Ｂ）と塩基性化合物（Ｃ）と溶媒（Ｓ）との合計で除すことで求めた。また、溶媒（Ｓ）として、水８５質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル１５質量部との混合溶媒を用いた。

[0100] ［成膜性の評価］

得られた保護膜形成剤を、シリコン基板上に表１～３に記載の膜厚になるようにスピンコート法により塗布して、塗布膜を形成した。

形成された塗布膜を、目視で観察し、クラックが発生していた場合を×、クラックが発生せず良好な塗布膜が形成されていた場合を〇として、成膜性を評価した。結果を表１～３に示す。

[0101] ［加工溝の直進性（レーザー加工性）の評価］

得られた保護膜形成剤を、シリコン基板上に表１～３に記載の膜厚になるようにスピンコート法により塗布して、保護膜を形成した。

保護膜を備えるシリコン基板の保護膜側の面に対して、以下の条件で直線状にレーザー照射を行い、保護膜のレーザー照射された箇所の断面形状をＳＥＭ（走査電子顕微鏡）により観察して、後述する評価基準に従い評価した。結果を表１～３に示す。

[0102] ＜レーザー照射条件＞

波長：３５５ｎｍ

周波数：１００ｋＨｚ

出力：０．３Ｗ

デフォーカス：－０．４ｍｍ

送り速度：１００ｍｍ／ｓ

Ｐａｓｓ：３

[0103] ＜断面形状評価基準＞

〇：保護膜の断面が平坦であり、真っすぐなきれいな溝（トレンチ）が形成された。

×：保護膜の断面に凹凸がある溝が形成された。

[0104] ［フッ素遮蔽性の評価］

得られた保護膜形成剤を、アルミニウム基板上に表１～３に記載の膜厚になるようにスピンコート法により塗布して、保護膜を形成した。

保護膜を備えるアルミニウム基板の保護膜側の面に対して、上記［加工溝の直進性（レーザー加工性）の評価］と同様のレーザー照射条件で直線状にレーザー照射を行って、加工溝を形成した。

次いで、プラズマ照射した後、水で洗浄することにより保護膜を除去した。プラズマ照射では、ＢＯＳＣＨプロセスでSF_6ガスとC_4F_8ガスのプラズマを交互に１００サイクル照射した。

洗浄後のアルミニウム基板の表面をＸ線光電子分光法（ＸＰＳ：Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）にて分析し、フッ素原子／酸素原子の値（Ｆ／Ｏ比）が０．１０未満の場合を◎、Ｆ／Ｏ比が０．１０以上０．２０未満の場合を〇、Ｆ／Ｏ比が０．２０以上の場合を×として、フッ素遮蔽性を評価した。結果を表１～３に示す。

[0105]

[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
配合	水溶性樹脂(A)	Resin-A1	4.4	13.1	21.9	43.7	—	—	13.1	13.1
		Resin-A2	—	—	—	—	13.1	—	—	—
		Resin-A6	—	—	—	—	—	29.1	—	—
		Resin-A9	83.1	74.4	65.6	43.8	74.4	67.8	74.4	74.4
	吸光剤(B)	B1	10	10	10	10	10	2.5	10	10
	塩基性化合物(C)	モノエタノールアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.6	2.5	2.5
	固形分濃度(質量%)		18	18	18	18	18	18	21	25
膜厚(μm)			5	5	5	5	5	5	10	30
評価	成膜性		○	○	○	○	○	○	○	○
	加工溝の直進性		○	○	○	○	○	○	○	○
	フッ素遮蔽性	評価	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
		F／O比	0.17	0.04	0.03	0.03	0.15	0.10	0.04	0.04

[0106] [表2]

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
配合	水溶性樹脂(A)	Resin-A1	87.5	—	—	—	—	—	—	—
		Resin-A2	—	87.5	—	—	—	—	—	—
		Resin-A3	—	—	87.5	—	—	—	—	—
		Resin-A4	—	—	—	87.5	—	—	—	—
		Resin-A5	—	—	—	—	87.5	—	—	—
		Resin-A6	—	—	—	—	—	87.5	—	—
		Resin-A7	—	—	—	—	—	—	87.5	—
		Resin-A8	—	—	—	—	—	—	—	87.5
	吸光剤(B)	B1	10	10	10	10	10	10	10	10
	塩基性化合物(C)	モノエタノールアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	固形分濃度(質量%)		11	11	11	11	11	11	11	11
膜厚(μm)			1	1	1	1	1	1	1	1
評価	成膜性		○	○	○	○	○	○	○	○
	加工溝の直進性		○	○	○	○	○	○	○	○
	フッ素遮蔽性	評価	◎	◎	○	○	○	○	○	○
		F／O比	0.04	0.08	0.10	0.12	0.12	0.15	0.15	0.14

[0107]

[表3]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合	水溶性樹脂(A)	Resin-A9	87.5	87.5	87.5	—
		Resin-A10	—	—	—	87.5
	吸光剤(B)	B1	10	10	10	10
	塩基性化合物(C)	ﾓﾉｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ	2.5	2.5	2.5	2.5
	固形分濃度(質量%)		18	29	11	11
膜厚(μm)			5	30	1	1
評価	成膜性		○	○	○	○
	加工溝の直進性		×	×	×	×
	ﾌｯ素遮蔽性	評価	×	×	×	×
		F／O比	0.51	0.52	0.31	0.65

[0108] 表１～３に示すように、保護膜２４が芳香環と水溶性基とを有する水溶性樹脂（Ａ１）を含む保護膜形成剤を用いて形成された保護膜は、レーザーにより直進性に優れた加工溝を形成でき、且つ、フッ素遮蔽性に優れることが分かる。

符号の説明

[0109] ２　：半導体ウエハー

２０　：基板

２１　：積層体

２２　：半導体チップ

２３　：ストリート

２４　：保護膜

２５　：レーザー加工溝

２６　：切削溝

３　：スピンコーター

５　：環状のフレーム

６　：保護テープ

７　：レーザー加工装置

７１　：レーザー加工装置のチャックテーブル

７２　：レーザー光線照射手段

請求の範囲

[請求項1] 半導体ウエハーのダイシングにおいて、半導体ウエハーの表面に保護膜を形成するために用いられる保護膜形成剤であって、

水溶性樹脂（Ａ）と、吸光剤（Ｂ）と、溶媒（Ｓ）とを含み、

前記水溶性樹脂（Ａ）が、水溶性樹脂（Ａ１）を含み、

前記水溶性樹脂（Ａ１）が、芳香環と、水溶性基とを有する、保護膜形成剤。

[請求項2] 前記水溶性樹脂（Ａ１）が、芳香族単環としてベンゼン環を有する、請求項１に記載の保護膜形成剤。

[請求項3] 前記水溶性樹脂（Ａ１）が、フェノール樹脂又はポリスチレン樹脂である、請求項１又は２に記載の保護膜形成剤。

[請求項4] 前記水溶性樹脂（Ａ）が、セルロース系樹脂を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の保護膜形成剤。

[請求項5] 前記保護膜形成剤の全固形分中における前記水溶性樹脂（Ａ１）の含有量が、１質量％以上６０質量％以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の保護膜形成剤。

[請求項6] 前記溶媒（Ｓ）が、有機溶媒と水とを含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の保護膜形成剤。

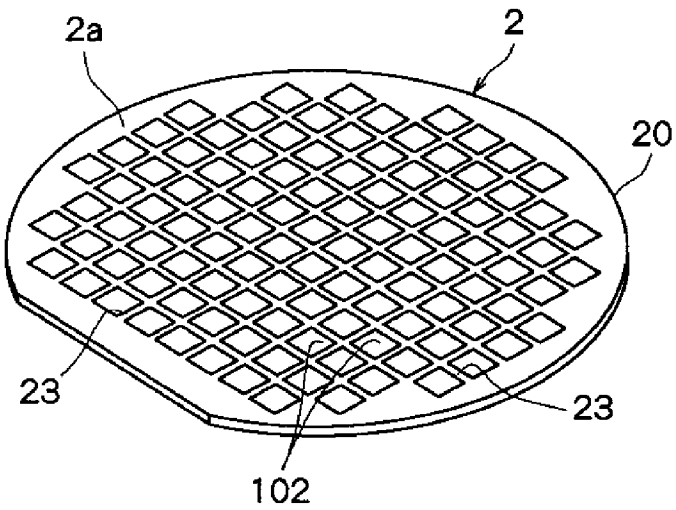
[請求項7] 半導体ウエハーを加工する、半導体チップの製造方法であって、

前記半導体ウエハー上に、請求項１～６のいずれか１項に記載の保護膜形成剤を塗布して保護膜を形成することと、

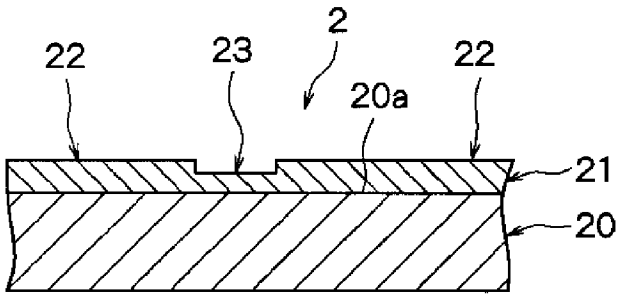
前記半導体ウエハー上における前記保護膜を含む１以上の層の所定の位置にレーザー光を照射し、前記半導体ウエハーの表面が露出し、且つ半導体チップの形状に応じたパターンの加工溝を形成することと、

を含む、半導体チップの製造方法。

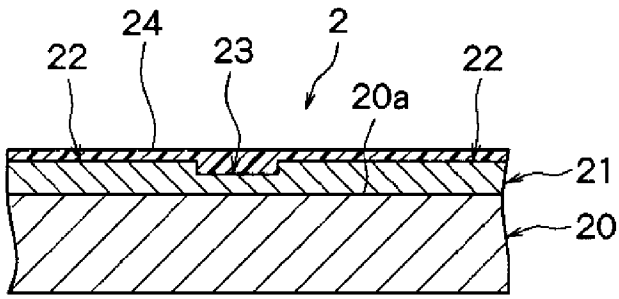
[図1]



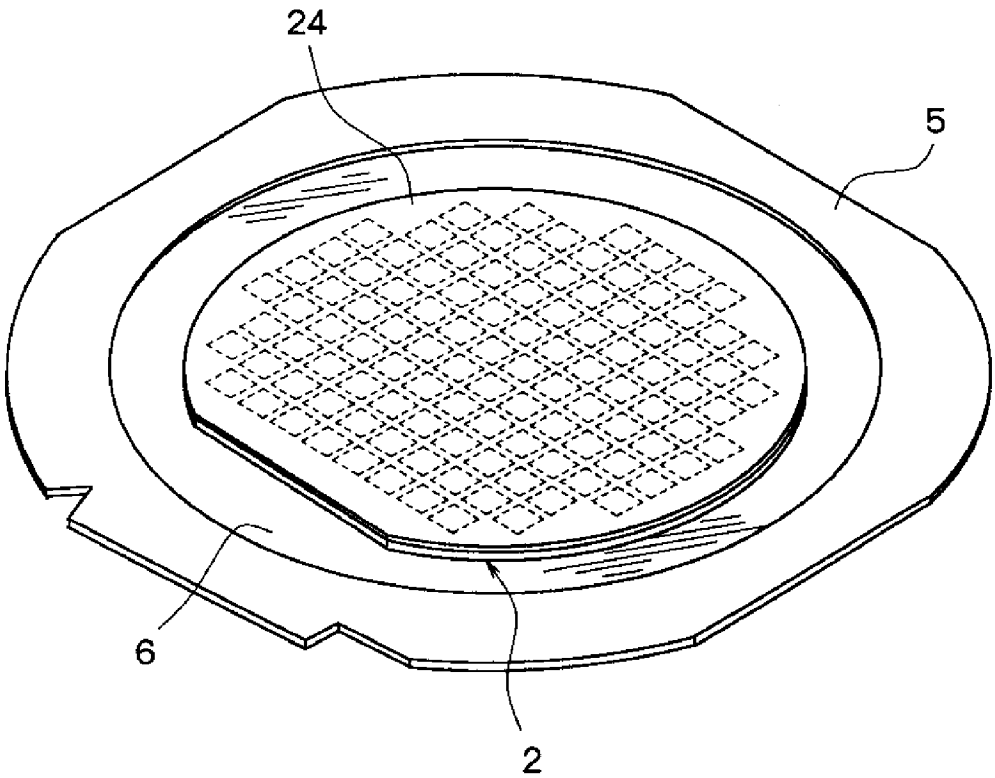
[図2]



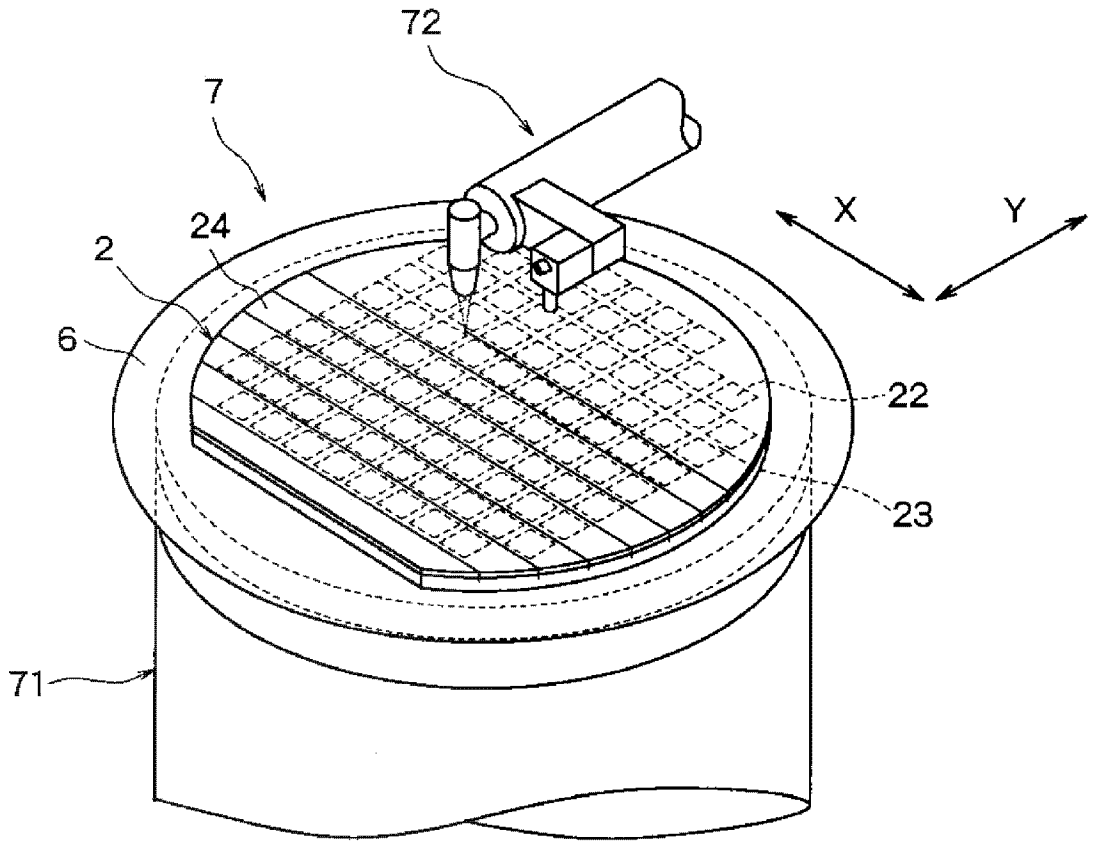
[図3]



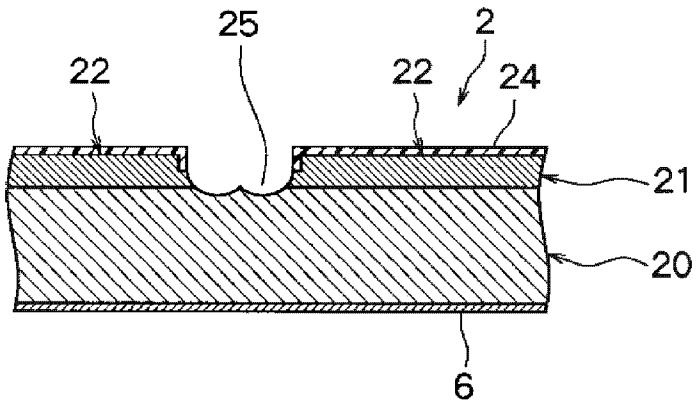
[図4]



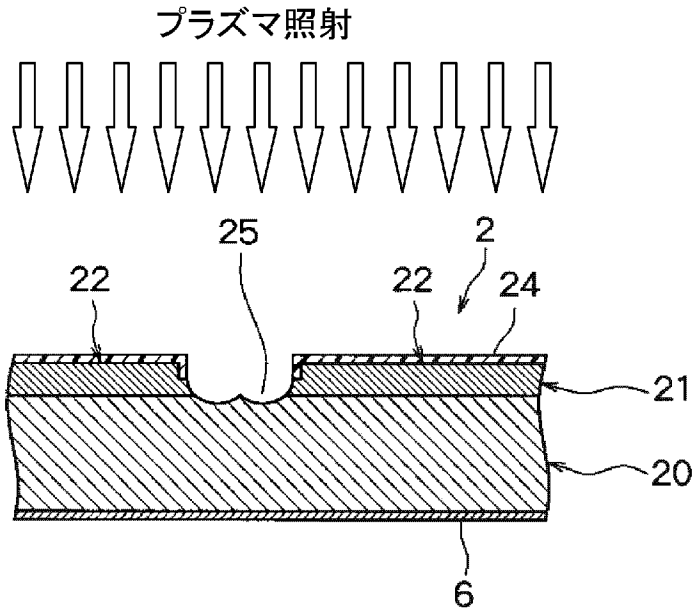
[図5]



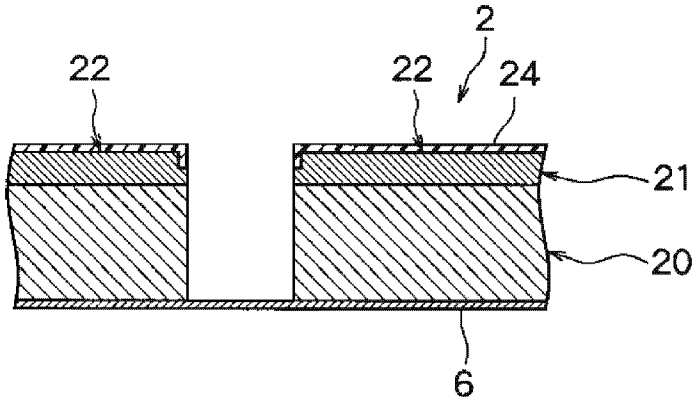
[図6]



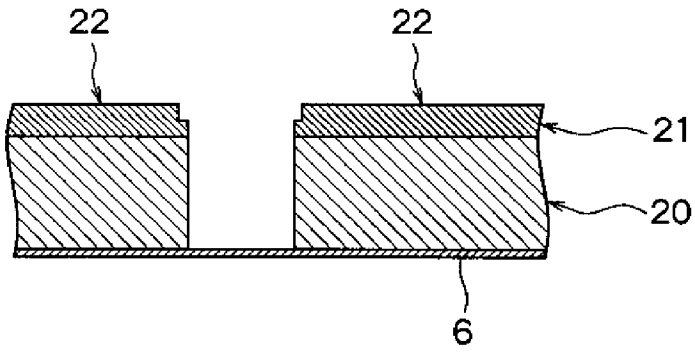
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/048546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/301(2006.01)i
FI: H01L21/78 M; H01L21/78 S

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)

H01L21/301

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	JP 2020-66665 A (JAPAN VAM & POVAL CO LTD) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0014]-[0096]	1-2, 4, 6
Y	paragraphs [0014]-[0096]	3, 7
A	paragraphs [0014]-[0096]	5
Y	JP 2019-212764 A (PANASONIC IP MAN CORP) 12 December 2019 (2019-12-12) paragraphs [0005]-[0077], fig. 1-14	3, 7
A	paragraphs [0005]-[0077], fig. 1-14	5
Y	JP 2018-174310 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 08 November 2018 (2018-11-08) paragraphs [0015]-[0073], fig. 1-12	7
A	paragraphs [0015]-[0073], fig. 1-12	5
A	JP 2020-66666 A (JAPAN VAM & POVAL CO LTD) 30 April 2020 (2020-04-30) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2020/100403 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 22 May 2020 (2020-05-22) entire text, all drawings	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
16 March 2022	**29 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/048546

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-66665 A	30 April 2020	(Family: none)	
JP 2019-212764 A	12 December 2019	US 2019/0371668 A1 paragraphs [0005]-[0109], fig. 1-14	
JP 2018-174310 A	08 November 2018	CN 108687441 A KR 10-2018-0111677 A TW 201903864 A	
JP 2020-66666 A	30 April 2020	(Family: none)	
WO 2020/100403 A1	22 May 2020	CN 113039628 A TW 202020074 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/048546

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/301(2006.01)i
FI: H01L21/78 M; H01L21/78 S

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））

H01L21/301

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	JP 2020-66665 A (日本酢ビ・ポバール株式会社) 30.04.2020 (2020-04-30) [0014]-[0096]	1-2,4,6
Y	[0014]-[0096]	3,7
A	[0014]-[0096]	5
Y	JP 2019-212764 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 段落[0005]-[0077],図1-14	3,7
A	段落[0005]-[0077],図1-14	5
Y	JP 2018-174310 A (東京応化工業株式会社) 08.11.2018 (2018-11-08) 段落[0015]-[0073],図1-12	7
A	段落[0015]-[0073],図1-12	5
A	JP 2020-66666 A (日本酢ビ・ポバール株式会社) 30.04.2020 (2020-04-30) 全文,全図	1-7
A	WO 2020/100403 A1 (東京応化工業株式会社) 22.05.2020 (2020-05-22) 全文,全図	1-7

☐ 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	国際調査報告の発送日
16.03.2022	29.03.2022

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）

鈴木　孝章 50 6309

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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/JP2021/048546

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-66665 A	30.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2019-212764 A	12.12.2019	US 2019/0371668 A1 段落[0005]-[0109],図1-14	
JP 2018-174310 A	08.11.2018	CN 108687441 A KR 10-2018-0111677 A TW 201903864 A	
JP 2020-66666 A	30.04.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/100403 A1	22.05.2020	CN 113039628 A TW 202020074 A	