



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118742998 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380023008.7

(22) 申请日 2023.06.14

(30) 优先权数据

2022-098405 2022.06.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022091 2023.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243661 JA 2023.12.21

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本

(72) 发明人 十时丈典 山田晃平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

G11D 7/26 (2006.01)

G11D 7/32 (2006.01)

G11D 7/50 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

粘接剂用清洗剂组合物

(57) 摘要

本发明在一个方式提供一种粘接剂的去除性优异的粘接剂用清洗剂组合物。本发明在一个方式涉及一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,且含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C),不含水或者水的含量为10质量%以下,成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

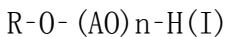
1. 一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆上的粘接剂的清洗剂组合物,且

含有二醇醚即成分A、烃即成分B、及具有直链的烷醇基的烷醇胺即成分C,  
不含水或者水的含量为10质量%以下,  
成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

2. 根据权利要求1所述的清洗剂组合物,其中,成分C的含量为3质量%以上且50质量%以下。

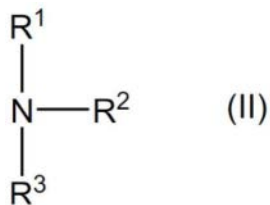
3. 根据权利要求1或2所述的清洗剂组合物,其中,成分B的碳数为5以上且14以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的清洗剂组合物,其中,成分A包含下述式(I)所表示的化合物;



所述式(I)中,R表示碳数1以上且6以下的烃基,AO表示亚乙氧基(EO)或亚丙氧基(PO),n表示AO的加成摩尔数,且为1以上且3以下的数。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的清洗剂组合物,其中,成分C包含下述式(II)所表示的化合物;



所述式(II)中, $\text{R}^1$ 表示碳数2以上且4以下的直链的烷醇基, $\text{R}^2$ 表示碳数2以上且4以下的直链的烷醇基、甲基或氢原子, $\text{R}^3$ 表示甲基或氢原子。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的清洗剂组合物,其中,成分A的含量为15质量%以上且65质量%以下,

成分B的含量为15质量%以上且80质量%以下。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的清洗剂组合物,其中,所述粘接剂是三维集成电路的制造工序中所使用的粘接剂。

8. 一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:

- (1) 利用粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;
- (2) 对晶圆的与固定构件粘接的面的背面进行研磨的工序;
- (3) 对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;
- (4) 使经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及
- (5) 利用清洗剂去除残留于分离后的晶圆上的粘接剂的工序;且

所述清洗剂是含有二醇醚即成分A、烃即成分B、及具有直链的烷醇基的烷醇胺即成分C,不含水或者水的含量为10质量%以下,且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。

9. 一种清洗方法,其包括如下工序:在使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,利用清洗剂去除残留于晶圆上的粘接剂的工序;

所述清洗剂是含有二醇醚即成分A、烃即成分B、及具有直链的烷醇基的烷醇胺即成分

C,不含水或者水的含量为10质量%以下,且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。

10.根据权利要求9所述的清洗方法,其中,利用粘接剂固定于固定构件的晶圆经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。

11.一种粘接剂去除剂,其用于去除残留于晶圆上的粘接剂,且含有二醇醚即成分A、烃即成分B、及具有直链的烷醇基的烷醇胺即成分C,不含水或者水的含量为10质量%以下,成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

12.一种清洗方法,其包括如下工序:在使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,利用粘接剂去除剂去除残留于晶圆上的粘接剂的工序;

所述粘接剂去除剂是含有二醇醚即成分A、烃即成分B、及具有直链的烷醇基的烷醇胺即成分C,不含水或者水的含量为10质量%以下,且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的粘接剂去除剂。

## 粘接剂用清洗剂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘接剂用清洗剂组合物、使用其的半导体基板的制造方法及清洗方法、以及粘接剂去除剂及使用其的清洗方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,半导体组件的高集成化正在飞跃式地发展,三维集成电路(3DIC, Three-dimensional integrated circuit)技术受到关注。3DIC技术是将晶圆一边通过硅穿孔电极(TSV, Through-Silicon Vias)等而进行接线一边层叠为多层的技术。当将晶圆层叠为多层时,需要进行如下等加工:对形成有电路的晶圆的背面(未形成有电路的面)进行研磨使其薄型化,进而在背面形成电极。

[0003] 薄型化前的晶圆通过粘接剂被粘接(暂时粘接)于固定构件(支承体),在经过研磨、电极形成等加工后,将晶圆从固定构件分离。从固定构件分离后的晶圆大多残留有粘接剂,其后的工序中有时出现异常。因此,进行用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗工序,且对清洗工序中所使用的清洗剂组合物进行各种开发。

[0004] 例如,W02016/021646号(专利文献1)中公开了一种对附着于剥离后的半导体电路形成基板或支承基板的粘接剂层进行清洗的二次加工溶剂(清洗剂),且该二次加工溶剂至少含有胺系溶剂、及特定二醇醚系溶剂。并且,该专利文献的实施例中公开了一种包含单乙醇胺、二丙二醇二甲醚及N-甲基-2-吡咯烷酮的二次加工溶剂。

[0005] 日本特开2015-74777号公报(专利文献2)中,提出了一种清洗剂组合物作为用于去除蜡、粘接剂等清洗剂组合物,其以特定比例含有碳数9~16的烃、及选自特定醚化合物或酯化合物中的至少一种。该文献的实施例中公开了一种包含以碳数9~11的烷基苯为主成分的成分、以二甲基萘及碳数12~13的烷基萘为主成分的成分、正十二烷及二乙二醇单丁醚的清洗液组合物。

[0006] 日本特开2013-10888号公报(专利文献3)中,提出了一种清洗剂组合物作为用于去除蜡等的清洗剂组合物,其含有1~20质量%的碳数8~20的饱和脂肪族烃及或不饱和脂肪族烃、5~40质量%的特定二醇醚、1~20质量%的特定非离子性表面活性剂、及1~30质量%的具有分支碳链的烷醇胺。该文献中,作为比较例,提出了一种含有十四烯、二乙二醇单-2-乙基己基醚、二乙二醇己醚、三亚烷基二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、三乙醇胺、及53质量水。

### 发明内容

[0007] 本发明在一个方式涉及一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,且含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C),不含水或者水的含量为10质量%以下,成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

[0008] 本发明在一个方式涉及一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:(1)利用粘

接剂将晶圆粘接于固定构件的工序；(2)对晶圆的与固定构件粘接的面的背面进行研磨的工序；(3)对晶圆的经研磨的面进行加工的工序；(4)使经加工的晶圆与固定构件分离的工序；及(5)利用清洗剂去除残留于分离后的晶圆的粘接剂的工序；且上述清洗剂是含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C)，不含水或者水的含量为10质量%以下，且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。

[0009] 本发明在一个方式涉及一种清洗方法，其包括如下工序：在使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后，利用清洗剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序；上述清洗剂是含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C)，不含水或者水的含量为10质量%以下，且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。

[0010] 本发明在一个方式涉及一种粘接剂去除剂，其用于去除残留于晶圆的粘接剂，且含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C)，不含水或者水的含量为10质量%以下，成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

[0011] 本发明在一个方式涉及一种清洗方法，其包括如下工序：在使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后，利用粘接剂去除剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序；上述粘接剂去除剂是含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C)，不含水或者水的含量为10质量%以下，且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的粘接剂去除剂。

## 附图说明

[0012] 图1是示出本发明的半导体基板的制造方法的各工序的流程图。

[0013] 图2是用于对本发明的半导体基板的制造方法的一个实施方式中的各工序进行说明的概略图。

## 具体实施方式

[0014] 在三维集成电路(3DIC)的制造过程中，对利用粘接剂粘接(暂时粘接)于固定构件(支承体)的晶圆进行研磨后的电极形成等加工有时于150°C以上的高温下进行，若粘接剂被加热而发生变质，则存在不易去除的倾向。要求清洗剂组合物对此类粘接剂的去除性(清洗性)优异。

[0015] 专利文献1~3中所提出的清洗剂组合物中，对残留于晶圆的粘接剂的去除性存在改善的余地。

[0016] 因此，本发明提供一种粘接剂的去除性优异的粘接剂用清洗剂组合物、使用其的半导体基板的制造方法及清洗方法、以及粘接剂去除剂及使用其的清洗方法。

[0017] 根据本发明，可提供一种粘接剂的去除性优异的粘接剂用清洗剂组合物、使用其的半导体基板的制造方法及清洗方法、以及粘接剂去除剂及使用其的清洗方法。

[0018] 本发明基于如下见解，即，通过使用含有二醇醚、烃、及具有直链的烷醇基的烷醇胺，且水的含量为0质量%或10质量%以下的清洗剂组合物或粘接剂去除剂，从而可高效率地去除粘接剂。

[0019] 本发明在一个方式涉及一种粘接剂用清洗剂组合物(以下，也称为“本发明的清洗

剂组合物”) ,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,且含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C),不含水或者水的含量为10质量%以下,成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

[0020] 本发明在另一方式涉及一种粘接剂去除剂(以下,也称为“本发明的粘接剂去除剂”),其用于去除残留于晶圆的粘接剂,且含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C),不含水或者水的含量为10质量%以下,成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下。

[0021] 根据本发明,可提供一种粘接剂的去除性优异的清洗剂组合物及粘接剂去除剂。并且,通过使用本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂,从而能够以高的产率获得高品质的半导体基板。

[0022] 本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂的效果表现的作用机制的详情尚有不明之处,但推定如下。

[0023] 认为本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中,二醇醚(成分A)及烃(成分B)渗透至残留于晶圆的粘接剂内并溶胀,由此对粘接剂的粘接面产生应力而促进粘接剂的剥离。另外,认为单独的烷醇胺(成分C)难以渗透至粘接剂内,但通过将其与二醇醚(成分A)及烃(成分B)组合使用,从而容易渗透至粘接剂内,促进粘接剂中所含有的碱可溶性树脂的解离,进而引起由解离所产生的电荷的排斥,由此促进粘接剂的剥离。

[0024] 另外,认为若本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂不含水或者水的含量为10质量%以下,则各成分渗透至粘接剂内的速度变快,清洗力提高。

[0025] 此外,通过本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下,从而更容易渗透至粘接剂内,促进粘接剂中所含有的碱可溶性树脂的解离,进而引起由解离所产生的电荷的排斥,由此促进粘接剂的剥离。

[0026] 但,本发明也可不限于该机制来作解释。

[0027] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂用于从附着有粘接剂的晶圆去除粘接剂。即,本发明在一个方式涉及一种本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂的用途,其用于从附着有粘接剂的晶圆去除粘接剂。

[0028] 作为晶圆,例如可举出半导体基板。作为半导体基板,例如可举出:硅晶圆、锗晶圆、镓-砷晶圆、镓-磷晶圆、镓-砷-铝晶圆等晶圆。另外,在一个或多个实施方式中,晶圆也可为具有作为接合、安装用部位的焊垫和/或焊盘的基板。

[0029] 作为粘接剂,例如可举出可将晶圆接合于固定构件,具有能够承受研磨工序及加工工序的耐久性,且分离工序中可使晶圆容易从固定构件分离的粘接剂。作为粘接剂,例如可举出:聚酰亚胺系、聚硅氧烷系、丙烯酸系、或甲基丙烯酸系粘接剂(粘接剂组合物)等。

[0030] [二醇醚(成分A)]

[0031] 作为本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中所含有的二醇醚(以下,也称为“成分A”),例如可举出包含下述式(I)所表示的化合物。成分A可为一种,也可为两种以上的组合。成分A中的下述式(I)所表示的化合物的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0032]  $R-O-(AO)_n-H(I)$

[0033] 上述式(I)中,R表示碳数1以上且6以下的烃基,AO表示亚乙氧基(EO)或亚丙氧基

(P0),  $n$ 表示A0的加成摩尔数,且为1以上且3以下的数。

[0034] 上述式(I)中,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,R优选为苯基或碳数1以上且6以下的烷基,更优选为碳数1以上且6以下的烷基,进一步优选为碳数1以上且4以下的烷基。基于同样的观点而言,A0优选为亚乙氧基(EO)。基于同样的观点而言, $n$ 优选为1以上且3以下。

[0035] 作为上述式(I)所表示的化合物,例如可举出:乙二醇单苯醚、二乙二醇单苯醚、三乙二醇单苯醚等单苯醚;具有碳数1以上且6以下的烷基的、乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚等单烷基醚等。这些中,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,作为上述式(I)所表示的化合物,更优选为选自具有碳数1以上且6以下的烷基的、乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、及三丙二醇单烷基醚中的至少一种,进一步优选为选自乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚(BDG)、及丙二醇单甲醚(PGME)中的至少一种。

[0036] 关于成分A,在一个或多个实施方式中,成分A的20°C时的水中的溶解度超过10质量%。

[0037] 基于提高粘接剂的去除性及相容性的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分A的含量优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,并且,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,优选为65质量%以下,更优选为60质量%以下。更加具体而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分A的含量优选为10质量%以上且65质量%以下,更优选为15质量%以上且60质量%以下。在成分A为两种以上的组合的情况下,成分A的含量是指它们的合计含量。

[0038] 本发明中,“清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的各成分的含量”可指清洗时,即将清洗剂组合物及粘接剂去除剂开始用于清洗的时间点的各成分的含量。

[0039] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的各成分的含量可视作本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的各成分的配合量。

[0040] [烃(成分B)]

[0041] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中所含有的烃(以下,也称为“成分B”)是烃系有机溶剂,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,优选为具有环状结构的烃,更优选为脂环式烃(成分B1)、芳香族烃(成分B2)等有机溶剂。作为脂环式烃(成分B1),例如可举出包含环己烷等环烷烃。作为芳香族烃(成分B2),例如可举出:甲苯、乙苯、二甲苯、均三甲苯(1,3,5-三甲基苯)。成分B可为一种,也可为两种以上的组合。成分B中的脂环式烃(成分B1)及芳香族烃(成分B2)的合计含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0042] 基于提高粘接剂的去除性的观点而言,成分B的碳数优选为5以上,更优选为6以上,并且,基于同样的观点而言,优选为14以下,更优选为12以下,进一步优选为10以下,进一步优选为9以下。

[0043] 在成分B为脂环式烃(成分B1)的情况下,基于同样的观点而言,成分B1的碳数优选为5以上,并且,优选为14以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。

[0044] 在成分B为芳香族烃(成分B2)的情况下,基于同样的观点而言,成分B2的碳数优选为5以上,更优选为6以上,进一步优选为7以上,并且,优选为14以下,更优选为12以下,进一

步优选为10以下,进一步优选为9以下。

[0045] 作为成分B,例如可举出选自乙苯、二甲苯、均三甲苯、及环己烷中的至少一种,基于提高粘接剂的去除性、保存稳定性、获取性、及化学物质管制的观点而言,优选为乙苯或二甲苯。

[0046] 在一个或多个实施方式中,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,成分B优选为芳香族烃(成分B2),更优选为碳数5以上且14以下的芳香族烃,进一步优选为碳数6以上且12以下的芳香族烃,进一步优选为碳数7以上且10以下的芳香族烃,进一步优选为碳数7以上且9以下的芳香族烃,进一步优选为选自亚乙苯、二甲苯及均三甲苯中的至少一种。

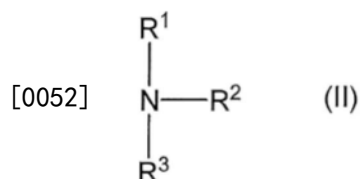
[0047] 基于提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分B的含量优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,并且,基于相溶性的观点而言,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。更加具体而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分B的含量优选为15质量%以上且80质量%以下,更优选为25质量%以上且70质量%以下。在成分B为两种以上的组合的情况下,成分B的含量是指它们的合计含量。

[0048] 在一个或多个实施方式中,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B(成分A的含量)/(成分B的含量)为1.7以下,优选为1.5以下,更优选为1.3以下,进一步优选为1.0以下,再进一步优选小于1.0。质量比A/B的下限值并无特别限定,基于同样的观点而言,优选为0.1以上,更优选为0.5以上,进一步优选为0.7以上。基于同样的观点而言,质量比A/B优选为0.1以上且1.7以下,更优选为0.1以上且1.5以下,进一步优选为0.1以上且1.3以下,进一步优选为0.1以上且1.0以下,进一步优选为0.1以上且小于1.0。

[0049] [烷醇胺(成分C)]

[0050] 作为本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中所含有的烷醇胺(氨基醇)(以下,也称为“成分C”),例如可举出包含下述式(II)所表示的化合物。成分C可为一种,也可两种以上的组合。在一个或多个实施方式中,成分C是不具有分支碳链的化合物。成分C中的下述式(II)所表示的化合物的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0051] [化学式1]



[0053] 上述式(II)中, $\text{R}^1$ 表示碳数2以上且4以下的直链的烷醇基, $\text{R}^2$ 表示碳数2以上且4以下的直链的烷醇基、甲基或氢原子, $\text{R}^3$ 表示甲基或氢原子。

[0054] 上述式(II)中,基于提高粘接剂的去除性的观点而言, $\text{R}^1$ 优选为碳数2或3的直链的烷醇基。基于同样的观点而言, $\text{R}^2$ 优选为氢原子。基于同样的观点而言, $\text{R}^3$ 优选为氢原子。

[0055] 作为成分C,例如可举出选自单乙醇胺、N-甲基单乙醇胺、N-乙基单乙醇胺、二乙醇胺、N-二甲基单乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二乙基单乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-( $\beta$ -氨基乙基)乙醇胺、N-( $\beta$ -氨基乙基)二乙醇胺中的至少一种。这些中,基于提高粘接剂的去除性

的观点而言,优选为烷基单烷醇胺或单烷醇胺,更优选为单乙醇胺。

[0056] 基于提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分C的含量优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,并且,基于提高粘接剂的去除性,减少构件损坏、及含氮量的观点而言,优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下。更加具体而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分C的含量优选为3质量%以上且50质量%以下,更优选为5质量%以上且45质量%以下,进一步优选为10质量%以上且40质量%以下。在成分C为两种以上的组合的情况下,成分C的含量是指它们的合计含量。

[0057] [水(成分D)]

[0058] 本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂不含水或者水的含量为10质量%以下。在一个或多个实施方式中,作为水(以下,也称为“成分D”),可举出:离子交换水、RO水、蒸馏水、纯水、超纯水等。

[0059] 本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分D的含量可为除成分A、成分B、成分C及后述任意成分以外的余量。具体而言,基于提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的成分D的含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,再进一步优选为本质上为0质量%(即,不含)。

[0060] [其他成分]

[0061] 本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂除了含有上述成分A~C以外,根据需要可进一步含有水(成分D)或其他成分。作为其他成分,可举出能够用于常见的清洗剂的成分,例如可举出:除成分A以外的溶剂、除成分C以外的碱剂、除成分C以外的胺、表面活性剂、螯合剂、增稠剂、分散剂、防锈剂、高分子化合物、助溶剂、抗氧化剂、防腐剂、消泡剂、抗菌剂等。

[0062] 本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂即使不使用具有优异特性的作为极性溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮,粘接剂的去除性也优异。基于发挥粘接剂的去除性的效果的观点而言,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中,作为其他成分的N-甲基-2-吡咯烷酮的含量优选为1质量%以下,更优选为0质量%(即,不含)。

[0063] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可实质上不具有分支碳链的烷醇胺。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的具有分支碳链的烷醇胺的含量优选小于1质量%,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量%(即,不含)。

[0064] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可实质上不含非离子性表面活性剂。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的非离子性表面活性剂的含量优选小于1质量%,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量%(即,不含)。作为非离子性表面活性剂,例如可举出对碳数8~10的脂肪族烃或芳香族烃加成任意环氧乙烷或环氧丙烷而成的。

[0065] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可实质上不含碳数9~16的脂肪族烃。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的碳数9~16的脂肪族烃的含量优选为5质量%以下,优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进

一步优选为0质量% (即,不含)。

[0066] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可实质上不含极性有机溶剂。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的极性有机溶剂的含量优选小于5质量%,优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量% (即,不含)。

[0067] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可实质上不含季铵。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂中的季铵的含量优选小于3质量%,优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量% (即,不含)。

[0068] [清洗剂组合物及粘接剂去除剂的制造方法]

[0069] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可通过利用公知的方法配合上述成分A~C及根据需要的上述任意成分(成分D、其他成分)而进行制造。例如,本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂可至少配合上述成分A~C而成。因此,本发明涉及一种包括至少配合上述成分A~C的工序的清洗剂组合物及粘接剂去除剂的制造方法。本发明中,“配合”包括同时或以任意顺序混合成分A~C及根据需要的上述任意成分(成分D、其他成分)。本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂的制造方法中,各成分的优选的配合量可与上述本发明的清洗剂组合物及粘接剂去除剂的各成分的优选的含量相同。

[0070] [被清洗物]

[0071] 作为被清洗物,例如可举出附着有粘接剂的晶圆。在一个或多个实施方式中,作为晶圆,可举出半导体基板。作为半导体基板,例如可举出:硅晶圆、锗晶圆、镓-砷晶圆、镓-磷晶圆、镓-砷-铝晶圆等晶圆。另外,在一个或多个实施方式中,作为晶圆,可举出具有作为接合、安装用部位的焊垫和/或焊盘的基板。作为焊垫及焊盘的构件,例如可举出:金、铜等金属。

[0072] 在一个或多个实施方式中,作为附着有粘接剂的晶圆,可举出使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后的晶圆等。另外,在一个或多个实施方式中,作为从固定构件分离后的晶圆,可举出具有金属焊垫且金属焊垫上附着有粘接剂的基板。因此,本发明在一个方式涉及一种本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂的用途,其用作去除使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后残留于晶圆的粘接剂的清洗剂。在一个或多个实施方式中,利用粘接剂固定于固定构件的晶圆经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。在一个或多个实施方式中,作为上述加热处理,可举出后述加工工序中的加热处理。

[0073] 在一个或多个实施方式中,作为附着有粘接剂的晶圆,可举出三维集成电路(3DIC)的制造工序中所使用的附着有粘接剂的晶圆。因此,本发明在一个方式中涉及一种本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂用作将三维集成电路的制造工序中所使用的粘接剂去除的清洗剂的用途。

[0074] 在一个或多个实施方式中,附着有粘接剂的晶圆经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。在一个或多个实施方式中,作为上述加热处理,可举出后述加工工序中的加热处理。

[0075] [半导体基板的制造方法]

[0076] 本发明在一个方式涉及一种半导体基板的制造方法(以下,也称为“本发明的半导

体基板制造方法”) ,其包括如下工序: (1) 利用粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序; (2) 对晶圆的与固定构件粘接的面的背面进行研磨的工序; (3) 对晶圆的经研磨的面进行加工的工序; (4) 使经加工的晶圆与固定构件分离的工序; 及 (5) 利用清洗剂去除残留于分离后的晶圆的粘接剂的工序; 且上述清洗剂是含有二醇醚 (成分A) 、烃 (成分B) 、及具有直链的烷醇基的烷醇胺 (成分C) ,不含水或者水的含量为10质量%以下,且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。

[0077] 用图1及图2对本发明的半导体基板的制造方法进行说明。图1是示出本发明的半导体基板的制造方法的各工序的流程图。图2是用于对本发明的半导体基板的制造方法的一个实施方式中的各工序进行说明的概略图。

[0078] <工序(1):粘接工序>

[0079] 工序(1)是利用粘接剂2将晶圆3粘接于固定构件1的工序(粘接工序)(工序S1)。在一个或多个实施方式中,工序(1)包括如下工序:工序(1-1),其是将粘接剂涂布于晶圆或固定构件的表面而形成粘接剂层;及工序(1-2),其是使晶圆与固定构件经由粘接剂层贴合,进行加热处理使其接合。

[0080] 作为用于工序(1)的晶圆,例如可举出直径100~500mm、厚度500~2000 $\mu\text{m}$ 的硅晶圆或玻璃晶圆等。

[0081] 作为用于工序(1)的固定构件,并无特别限定,例如可举出直径100~500mm、厚度500~20000 $\mu\text{m}$ 的硅晶圆、玻璃板等基板。

[0082] 作为用于工序(1)的粘接剂,并无特别限定,只要是可将晶圆接合于固定构件,具有能够承受研磨工序及加工工序的耐久性,且分离工序中可容易使晶圆从固定构件分离的粘接剂即可,例如可举出3DIC的制造工序中所使用的粘接剂。作为3DIC的制造工序中所使用的粘接剂,例如可举出:聚酰亚胺系、聚硅氧烷系、丙烯酸系、或甲基丙烯酸系粘接剂(粘接剂组合物)等。具体而言,可举出日本特开2021-161196号公报中所记载的粘接剂组合物。

[0083] 在一个或多个实施方式中,作为工序(1)中所使用的粘接剂组合物,可举出包含聚硅氧烷、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯作为粘接剂成分的粘接剂组合物,也可为还包含铂族金属催化剂、剥离剂成分、溶剂等的粘接剂组合物。

[0084] 工序(1)中所使用的粘接剂组合物的粘度可通过根据涂布方法、膜厚等,适当地改变所含有的成分的浓度等而进行调节。

[0085] 工序(1-1)中,粘接剂(粘接剂组合物)的涂布方法并无特别限定,例如可举出旋转涂布法等。

[0086] 作为粘接剂(粘接剂组合物)的涂布层(粘接剂层)的膜厚,例如可举出5~500 $\mu\text{m}$ 。

[0087] 工序(1-2)中,作为加热处理的温度,例如可举出80 $^{\circ}\text{C}$ 以上,基于抑制粘接剂过度固化的观点而言,优选为150 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0088] 作为加热处理的时间,例如可举出30秒钟以上,基于抑制粘接剂层或其他构件的变质的观点而言,优选为10分钟以下。

[0089] 加热可使用加热板、烘箱等进行。

[0090] 作为加热处理后的粘接剂层的膜厚,例如可举出5 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下。

[0091] <工序(2):研磨工序>

[0092] 工序(2)是对晶圆3的与固定构件1粘接的面的背面(与粘接面相反一侧的面)3a进

行研磨的工序(研磨工序)(工序S2)。

[0093] 作为研磨方法,例如可举出:通过研磨粒等的机械研磨、化学机械研磨等研磨方法。

[0094] 工序(2)中,研磨后的晶圆(经薄型化的晶圆)的厚度优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,例如可举出50 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ 。

[0095] <工序(3):加工工序>

[0096] 工序(3)是对晶圆3的经研磨的面(经薄型化的晶圆的背面)3a进行加工的工序(加工工序)(工序S3)。

[0097] 在一个或多个实施方式中,作为工序(3),可举出:电极形成工序、金属布线形成工序、保护膜形成工序等。例如可举出以往公知的加工工序,如:用于形成电极等的金属溅镀、湿式蚀刻、抗蚀剂涂布、图案形成、抗蚀剂剥离、干式蚀刻、金属镀覆形成、用于形成硅穿孔电极(TSV)的硅蚀刻、硅表面的氧化膜形成等。

[0098] 在一个或多个实施方式中,工序(3)中,上述加工在150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下进行。在形成TSV等电极的情况下,有时例如在250 $^{\circ}\text{C}$ 以上且350 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下进行加热处理。

[0099] <工序(4):分离工序>

[0100] 工序(4)是使经加工的晶圆3与固定构件1分离的工序(分离工序)(工序S4)。

[0101] 作为分离方法,例如可举出:溶剂剥离、激光剥离、机械剥离等。

[0102] <工序(5):清洗工序>

[0103] 工序(5)是利用清洗剂去除残留于分离后的晶圆3上的粘接剂(粘接剂残渣)2a的工序(清洗工序)(工序S5)。

[0104] 作为工序(5)中所使用的清洗剂,可举出上述本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂。

[0105] 作为上述清洗工序中的清洗方法(粘接剂的去除方法),例如可举出浸渍清洗。作为浸渍清洗的浸渍条件,例如,清洗剂的温度优选为40 $^{\circ}\text{C}$ 以上且70 $^{\circ}\text{C}$ 以下,浸渍时间优选为1分钟以上且60分钟以下。优选对清洗剂赋予超声波振动,例如优选25~50kHz,基于抑制对晶圆的损坏的观点而言,更优选35~45kHz。

[0106] 对清洗后的晶圆也可进行水洗或利用醇的漂洗,并进行干燥。

[0107] [清洗方法]

[0108] 本发明在一个方式涉及一种清洗方法(以下,也称为“本发明的清洗方法”),其包括如下工序:在使利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,利用清洗剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序(清洗工序);上述清洗剂是含有二醇醚(成分A)、烃(成分B)、及具有直链的烷醇基的烷醇胺(成分C),不含水或者水的含量为10质量%以下,且成分A的含量与成分B的含量的质量比A/B为1.7以下的清洗剂组合物。在一个或多个实施方式中,上述清洗剂是上述本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂。

[0109] 作为本发明的清洗方法的清洗工序中的清洗方法(粘接剂的去除方法),可举出与上述本发明的半导体基板制造方法中的工序(5)的清洗方法(去除方法)相同的方法。

[0110] 另外,在一个或多个实施方式中,本发明的清洗方法中,利用粘接剂粘接于固定构件的晶圆经过了优选230 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选270 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度条件下的加热处理。作为230 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度条件下的加热处理,例如可举出用于使用焊料或金属微粒将半导体芯片等组件及

形成有其他电路的基板等接合于形成有电路的基板的加热处理。作为加热处理的工序,可举出在工序(3)的加工工序后且工序(4)前进行。

[0111] 在一个或多个实施方式中,作为本发明的清洗方法中的被清洗物,可举出经过本发明的半导体基板制造方法中的工序(1)~(4)后的晶圆。

[0112] [套组]

[0113] 本发明在一个方式涉及一种套组(以下,也称为“本发明的套组”),其用于本发明的清洗方法及本发明的半导体基板制造方法中的任一者。在一个或多个实施方式中,本发明的套组是用于制造本发明的清洗剂组合物或粘接剂去除剂的套组。根据本发明的套组,可获得粘接剂的去除性优异的清洗剂组合物或粘接剂去除剂。

[0114] 作为本发明的套组的一个实施方式,可举出以彼此未混合的状态包含含有成分A的溶液(第1液)、含有成分B的溶液(第2液)、及含有成分C的溶液(第3液),且第1液、第2液及第3液是在使用时进行混合的套组(三液型清洗剂组合物)。将第1液、第2液及第3液进行混合后,也可根据需要用水(成分D)进行稀释。第1液、第2液及第3液各者也可根据需要包含上述任意成分。

[0115] 作为本发明的套组的另一个实施方式,可举出如下套组(二液型清洗剂组合物),其以彼此未混合的状态包含含有成分A的溶液(第1液)、及含有成分C的溶液(第2液),且第1液与第2液在使用时被混合。第1液与第2液被混合后,也可根据需要用水(成分D)进行稀释。第1液及第2液各自也可根据需要包含上述任意成分。

[0116] 实施例

[0117] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不受这些实施例任何限定。

[0118] 1. 实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物的制备

[0119] 以表1中所记载的配合量(质量%、有效成分)配合表1中所示的各成分,通过对其进行搅拌而进行混合,从而制备实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物。

[0120] 实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物的制备使用下述物质。

[0121] (成分A)

[0122] PGME:1-甲氧基-2-丙醇[富士胶片和光纯药株式会社制造、特级]

[0123] 乙二醇丁醚[富士胶片和光纯药株式会社制造、一级]

[0124] BDG:二乙二醇丁醚[日本乳化剂株式会社制造、二乙二醇单丁醚]

[0125] (成分B)

[0126] 环己烷[富士胶片和光纯药株式会社制造、特级]

[0127] 乙苯[富士胶片和光纯药株式会社制造、特级]

[0128] 二甲苯[富士胶片和光纯药株式会社制造、特级]

[0129] 均三甲苯[富士胶片和光纯药株式会社制造、特级]

[0130] (成分C)

[0131] 单乙醇胺[日本催化剂株式会社制造]

[0132] (非成分C)

[0133] 异丙醇胺:(±)-1-氨基-2-丙醇[富士胶片和光纯药株式会社制造]

[0134] (成分D)

[0135] 水[由Organo株式会社制造的纯水装置G-10DSTSET所制造的1 $\mu$ S/cm以下的纯水]

[0136] 2. 实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物的评价

[0137] 针对所制得的实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物,进行下述评价。

[0138] [清洗性(粘接剂的去除性)的评价]

[0139] 在200mL烧杯中添加实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物200mL并加热至60 $^{\circ}$ C,一边通过超声波清洗器(亚速旺株式会社制造、ASU-20M)照射超声波(40kHz、360W),一边将试样在60 $^{\circ}$ C的清洗剂组合物中浸渍30分钟。然后,从清洗剂组合物中取出试样,在室温下使乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制造、特级)流延约20秒钟来进行冲洗后,在室温下静置干燥。

[0140] 目视观察试样上是否有残留粘接剂后,使用光学显微镜“数字显微镜VHX-2000”(基恩士株式会社制造)放大至50倍,目视观察清洗试验后的试样上是否有残存的粘接剂,用亮度提取功能对清洗前存在粘接剂的所有部位判别残渣,使用面积计算工具求出粘接剂残渣的面积,根据下述式算出清洗率,并根据下述评价基准对清洗性(粘接剂的去除性)进行评价。将结果示于表1中。

[0141] 清洗率(%) = (清洗前的粘接剂面积 - 清洗后的粘接剂面积) / (清洗前的粘接剂面积)  $\times$  100

[0142] <评价基准>

[0143] A:清洗率:99.995%以上

[0144] B:清洗率:99.990%以上且小于99.995%

[0145] C:清洗率:99.90%以上且小于99.990%

[0146] D:清洗率:小于99.90%

[0147] E:肉眼观察下存在残渣

[0148] 需要说明的是,试样的尺寸为40mm $\times$ 40mm,在硅晶圆涂布有厚度5 $\mu$ m的聚苯并噁唑的基板上具有粘接剂残渣。粘接剂残渣为厚50 $\mu$ m、宽3mm的条纹状,以15mm间隔存在。另外,粘接剂使用在贴附于试样后,在氮气下、290 $^{\circ}$ C进行了30分钟加热处理后的状态的粘接剂。粘接剂使用了甲基丙烯酸系粘接剂。

[0149] [A1电极损坏的评价]

[0150] 在100mL烧杯中添加实施例1~9及比较例1~5的清洗剂组合物100mL并加热至60 $^{\circ}$ C,一边通过超声波清洗器(亚速旺株式会社制造、ASU-20M)照射超声波(40kHz、360W),一边将试样于60 $^{\circ}$ C的清洗剂组合物中浸渍30分钟。然后,从清洗剂组合物取出试样,在室温下使乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制造、特级)流延约20秒钟来进行冲洗后,在室温下静置干燥。

[0151] 使用光学显微镜“数字显微镜VHX-2000”(基恩士株式会社制造),将清洗试验后的试样放大至100倍后通过目视进行确认,根据下述评价基准对A1电极造成的损坏性进行评价。将结果示于表1中。

[0152] 需要说明的是,试样的尺寸为15mm $\times$ 15mm,硅晶圆无间隙地具有尺寸为3mm $\times$ 2.5mm的A1电极。

[0153] <评价基准>

[0154] A:未见电极变色

- [0155] B: 未见电极变色, 但光泽稍微减少
- [0156] C: 未电极见变色, 但光泽减少
- [0157] D: 发现电极变色[表1]

[0158]

表1		实施例									比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
成分A	PGME	20													
	乙二醇丁醚		20												
	BDG			20	20	20	20	30	40	50	90	50	40	49	80
成分B	乙苯	70	70							40					
	二甲苯				70										
	均三甲苯					70						50	40		
	环己烷						70								
成分C	单乙醇胺	10	10	10	10	10	40	20	10						
	异丙醇胺														
成分D	水														
	合计(质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	质量比A/B	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	1	1	1.25						
	清洗性(粘接剂的去除性)	B	A	A	A	B	A	A	A	A	E	D	C	C	E
	清洗性(粘接剂的去除性)(清洗率%)	99.992	99.998	99.998	99.994	99.992	99.999	99.998	99.995	0	99.856	99.936	99.975	0	0
	对Al电极造成的损坏	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0159] 如表1所示,可知实施例1~9的清洗剂组合物与不含成分B的比较例1、不含成分C的比较例2、使用具有分支碳链的烷醇胺(非成分C)作为烷醇胺的比较例3、水的含量超过10

质量%且质量比A/B超过1.7的比较例4、及质量比A/B超过1.7的比较例5相比,粘接剂的去除性更加优异。质量比A/B超过1.7的比较例5中未确认到粘接剂的去除性。另外,也可知虽然A1电极有时因极性溶剂而受损,但实施例1~9的清洗剂组合物可抑制对A1电极造成的损坏。

[0160] 产业上的可利用性

[0161] 根据本发明,可提供一种粘接剂的去除性优异的清洗剂组合物。并且,通过使用本发明的清洗剂组合物,可提高半导体基板的生产性。

[0162] 附图标记说明

[0163] 1:固定构件;

[0164] 2:粘接剂;

[0165] 2a:粘接剂残渣;

[0166] 3:晶圆;

[0167] 3a:晶圆的研磨、加工面。

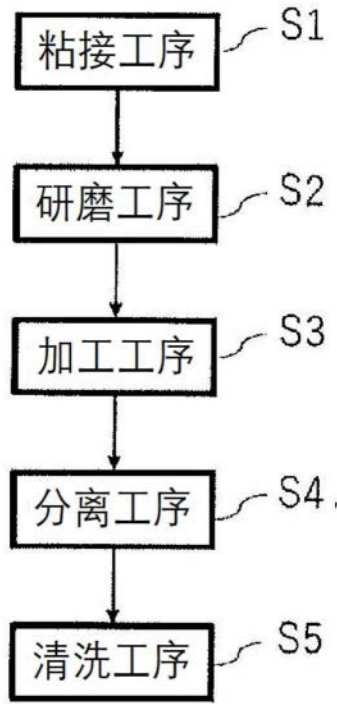


图1

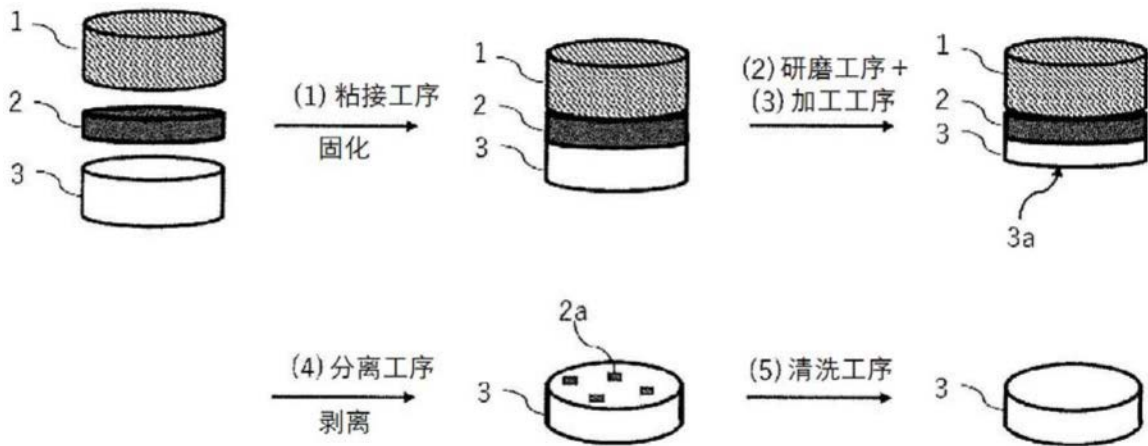


图2