(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
2021年9月30日(30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/193515 A1

(51) 国際特許分類:
C11D 7/24 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/011674

(22) 国際出願日： 2021年3月22日(22.03.2021)

(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 2020-050953 2020年3月23日(23.03.2020) JP

(71) 出願人:日産化学株式会社(**NISSAN CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目５番１号 Tokyo (JP).

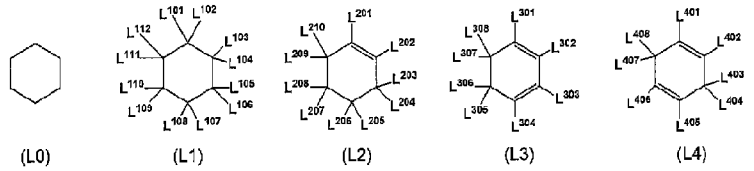
(72) 発明者: 奥野 貴久 (**OKUNO, Takahisa**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 柳井 昌樹(**YANAI, Masaki**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 福田 拓也(**FUKUDA, Takuya**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 緒方 裕斗 (**OGATA, Hiroto**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 森谷 俊介(**MORIYA, Shunsuke**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 荻野 浩司(**OGINO, Hiroshi**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 新城 徹也(**SHINJO, Tetsuya**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外 (**KURIHARA, Hiroyuki et al.**); 〒1500012 東京都渋谷区広尾１丁目３番１５号 岩崎ビル６階 栗原国際特許事務所 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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, METHOD FOR PRODUCING PROCESSED SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, AND STRIPPING COMPOSITION

(54) 発明の名称： 半導体基板の洗浄方法、加工された半導体基板の製造方法及び剥離用組成物



(57) **Abstract:** A method for cleaning a semiconductor substrate comprising a step for stripping on adhesive layer on a semiconductor substrate using a stripping composition, wherein the stripping composition contains a solvent but contains no salts, the solvent containing at least 80 mass% of an organic solvent represented by any of formulas (L0)-(L4). (In the formulas, L^{101}-L^{112} each independently represent a hydrogen atom, a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group, but at least one of L^{101}-L^{112} represents a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group; L^{201}-L^{210} each independently represent a hydrogen atom, a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group, but at least one of L^{201}-L^{210} represents a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group; L^{301}-L^{308} each independently represent a hydrogen atom, a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group, but at least one of L^{301}-L^{308} represents a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group; and L^{401}-L^{408} each independently represent a hydrogen atom, a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group, but at least one of L^{401}-L^{408} represents a C1-5 alkyl group, a C2-5 alkenyl group, or a C2-5 alkynyl group.)

WO 2021/193515 A1

［続葉有］

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)）

(57) 要約：半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含む、半導体基板の洗浄方法であって、上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含む。（式中、L^{101}～L^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

明　細　書

発明の名称 ：

半導体基板の洗浄方法、加工された半導体基板の製造方法及び剥離用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の洗浄方法、加工された半導体基板の製造方法及び剥離用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来２次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハーは、より一層の集積化を目的に平面を更に３次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この３次元積層はシリコン貫通電極（ＴＳＶ：ｔｈｒｏｕｇｈ　ｓｉｌｉｃｏｎ　ｖｉａ）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハーは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハーを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハー（ここでは単にウエハーとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならず、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハーは、切断されたり変形したりすることがあり、そのようなことが生じない様に、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハーの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の平面方向に交差する方向、すなわち、縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。また、加工工程で１５０℃以上の高温になることがあり、更に、耐熱性も求められる。

[0004] このような事情の下、半導体分野においては、仮接着剤として、これらの性能を備え得るポリシロキサン系接着剤が主に用いられる。そして、ポリシロキサン系接着剤を用いたポリシロキサン系接着では、薄化した基板を剥離した後に基板表面に接着剤残留物が残存することがよくあるが、その後の工程での不具合を回避するために、この残留物を除去し、半導体基板表面の洗浄を行うための洗浄剤組成物に開発がなされてきている（例えば特許文献１、２）。特許文献１には、極性非プロトン性溶剤と第四級アンモニウム水酸化物とを含むシロキサン樹脂の除去剤が開示され、特許文献２には、フッ化アルキル・アンモニウムを含む硬化樹脂除去剤が開示されている。しかしながら、昨今の半導体分野では、新たな洗浄剤組成物への要望が常に存在し、効果的な洗浄剤組成物や洗浄方法への要望は常に存在する。

[0005] 一方、半導体ウエハーは、例えば金属の導電性材料からなるバンプボールを介して半導体チップと電気的に接続しており、このようなバンプボールを備えるチップを用いることで、半導体パッケージングの小型化が図られている。

[0006] この点、銅やスズといった金属からバンプボールは、耐腐食性に乏しいことから、支持体やウエハーの接着剤残留物を除去するための洗浄剤組成物で損傷を受けるという課題があり（特許文献３）、基板の洗浄の際にバンプボールを腐食しないことが、洗浄剤組成物や洗浄方法に求められる事項の一つとして挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２０１４／０９２０２２号

特許文献2：米国特許第６８１８６０８号

特許文献3：韓国特許公開２０１８－００６６５５０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、例えばシロキサン系接着剤を用いて得られる接着層を、その表面に有する半導体基板上から、半導体基板のバンプへのダメージを低減又は抑制しつつ、当該接着層を好適に且つ容易に除去するための半導体基板の洗浄方法、そのような洗浄方法を含む加工された半導体基板の製造方法、及びそのような洗浄方法に用いられる剥離用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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、半導体基板上の接着層を、特にヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含むシロキサン系接着剤から得られる硬化膜である接着層を、所定の量以上の所定の環状脂肪族炭化水素化合物を溶媒として含み、塩を含まない剥離用組成物を用いることで、半導体基板のバンプへのダメージを低減又は抑制しつつ、効率的に且つ容易に剥離できることを見出し、本発明を完成させた。

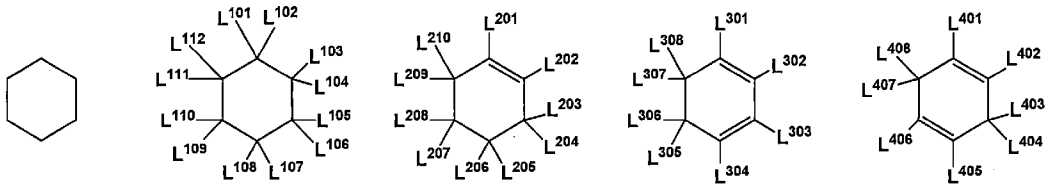
[0010] すなわち、本発明は、

１．半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含む、半導体基板の洗浄方法であって、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法、

[化1]



(L0) (L1) (L2) (L3) (L4)

（式中、Ｌ^{101}～Ｌ^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す

が、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

２．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む１の半導体基板の洗浄方法、

３．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる２の半導体基板の洗浄方法、

４．上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である１～３のいずれかの半導体基板の洗浄方法、

５．上記L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素

数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記Ｌ^{301}～Ｌ^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記Ｌ^{401}～Ｌ^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である４の半導体基板の洗浄方法、

６．上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする１～５のいずれかの半導体基板の洗浄方法、

７．上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む６の半導体基板の洗浄方法、

８．上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む７の半導体基板の洗浄方法、

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

得られた積層体の半導体基板を加工する第２工程、

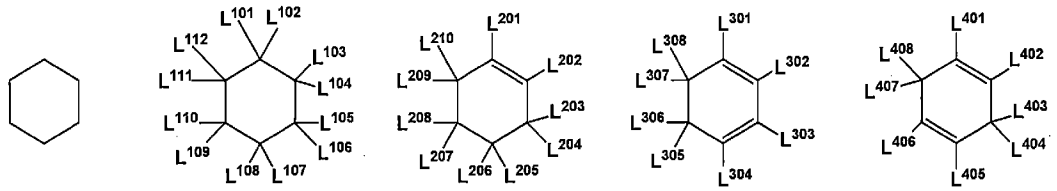
支持基板から、半導体基板及び接着層を分離する第３工程、及び

半導体基板上の接着層を剥離用組成物を用いて剥離する第４工程を含む、加工された半導体基板の製造方法において、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする加工された半導体基板の製造方法、

[化2]



(L0) (L1) (L2) (L3) (L4)

（式中、L^{101}～L^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

１０．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む９の加工された半導体基板の製造方法、

１１．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる１０の加工された半導体基板の製造方法、

１２．上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である９～１１のいずれかの加工された半導体基板の製造方法、

１３．上記L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{301}～L^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{401}～L^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である１２の加工された半導体基板の製造方法、

１４．上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする９～１３のいずれかの加工された半導体基板の製造方法、

１５．上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む１４の加工された半導体基板の製造方法、

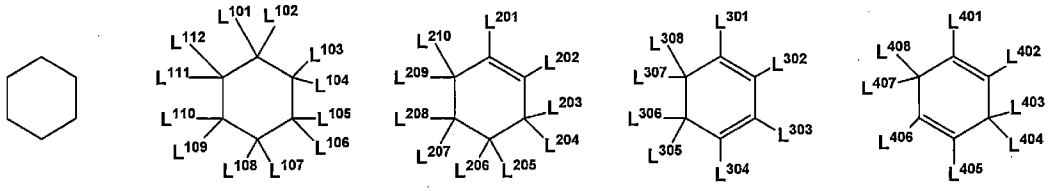
１６．上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む１５の加工された半導体基板の製造方法、

１７．半導体基板を洗浄する際に上記半導体基板上の接着層を剥離するために用いられる剥離用組成物であって、

溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする剥離用組成物、

[化3]



(L0) (L1) (L2) (L3) (L4)

（式中、Ｌ^{101}～Ｌ^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{101}～Ｌ^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{201}～Ｌ^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{201}～Ｌ^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{301}～Ｌ^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{301}～Ｌ^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{401}～Ｌ^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{401}～Ｌ^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

１８．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む１７の剥離用組成物、

１９．上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶

媒からなる１８の剥離用組成物、

２０．上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である１７～１９のいずれかの剥離用組成物、

２１．上記L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{301}～L^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{401}～L^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である２０の剥離用組成物、

２２．上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする１７～２１のいずれかの剥離用組成物、

２３．上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む２２の剥離用組成物、

２４．上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む２３の剥離用組成物

を提供する。

発明の効果

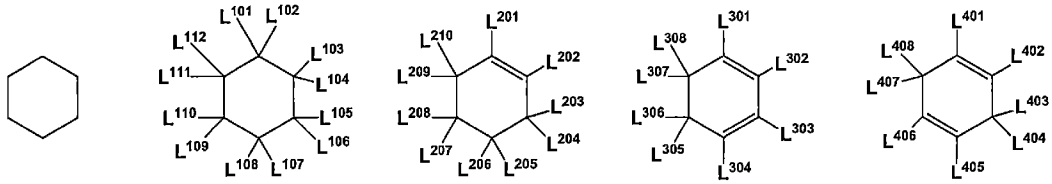
[0011] 本発明の半導体基板の洗浄方法を用いることで、例えばシロキサン系接着剤を用いて得られる接着層をその表面に有する半導体基板上から、当該接着層を好適に且つ容易に除去できるため、高効率で良好な半導体素子の製造を期待できる。

特に、接着層を有する半導体基板がバンプを備える場合、バンプへのダメージを回避又は抑制しつつ、当該接着層を好適に且つ容易に除去できるため、高効率且つ高信頼性で良好な半導体素子の製造を期待できる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含み、上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むものである。

[0013] [化4]



(L0) (L1) (L2) (L3) (L4)

[0014] 半導体基板は、例えば、ウエハーであり、その具体例としては、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウエハー等が挙げられるが、これに限定されない。

[0015] かかる半導体基板上の接着層は、例えば、接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物から得られる膜である。

[0016] このような接着剤成分（Ｓ）は、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接

着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられる。

[0017] これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れることから、接着剤成分（Ｓ）としては、シロキサン系接着剤が好ましい。

[0018] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含み、より好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）は、SiO_2で表されるシロキサン単位（Ｑ単位）、$R^1R^2R^3SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（Ｍ単位）、$R^4R^5SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（Ｄ単位）及び$R^6SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（Ｔ単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むポリシロキサン（Ａ１）と、白金族金属系触媒（Ａ２）とを含み、上記ポリシロキサン（Ａ１）は、SiO_2で表されるシロキサン単位（Ｑ’単位）、$R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（Ｍ’単位）、$R^{4'}R^{5'}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（Ｄ’単位）及び$R^{6'}SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（Ｔ’単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、上記Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むポリオルガノシロキサン（ａ１）と、SiO_2で表されるシロキサン単位（Ｑ”単位）、$R^{1''}R^{2''}R^{3''}SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（Ｍ”単位）、$R^{4''}R^{5''}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（Ｄ”単位）及び$R^{6''}SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（Ｔ”単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、上記Ｍ”単位、Ｄ”単位及びＴ”単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むポリオルガノシロキサン（ａ２）とを含む。

[0019] R^1～R^6は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0020] $R^{1'}$～$R^{6'}$は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、$R^{1'}$～$R^{6'}$の少なくとも１つは、ア

ルケニル基である。

[0021] R^{1}”～R^{6}”は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基又は水素原子を表すが、R^{1}”～R^{6}”の少なくとも１つは、水素原子である。

[0022] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常１～４０であり、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、より一層好ましくは１０以下である。

[0023] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、メチル基が好ましい。

[0024] 環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチ

ルーシクロプロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シクロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビシクロブチル基、ビシクロペンチル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基等のビシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常２～４０であり、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、より一層好ましくは１０以下である。

[0026] アルケニル基の具体例としては、エテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチル－１－エテニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ｎ－プロピルエテニル基、１－メチル－１－ブテニル基、１－メチル－２－ブテニル基、１－メチル－３－ブテニル基、２－エチル－２－プロペニル基、２－メチル－１－ブテニル基、２－メチル－２－ブテニル基、２－メチル－３－ブテニル基、３－メチル－１－

ブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチル－３－ブテニル基、１，１－ジメチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピルエテニル基、１，２－ジメチル－１－プロペニル基、１，２－ジメチル－２－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、２－シクロペンテニル基、３－シクロペンテニル基、１－ヘキセニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基、４－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、１－メチル－１－ペンテニル基、１－メチル－２－ペンテニル基、１－メチル－３－ペンテニル基、１－メチル－４－ペンテニル基、１－ｎ－ブチルエテニル基、２－メチル－１－ペンテニル基、２－メチル－２－ペンテニル基、２－メチル－３－ペンテニル基、２－メチル－４－ペンテニル基、２－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、３－メチル－１－ペンテニル基、３－メチル－２－ペンテニル基、３－メチル－３－ペンテニル基、３－メチル－４－ペンテニル基、３－エチル－３－ブテニル基、４－メチル－１－ペンテニル基、４－メチル－２－ペンテニル基、４－メチル－３－ペンテニル基、４－メチル－４－ペンテニル基、１，１－ジメチル－２－ブテニル基、１，１－ジメチル－３－ブテニル基、１，２－ジメチル－１－ブテニル基、１，２－ジメチル－２－ブテニル基、１，２－ジメチル－３－ブテニル基、１－メチル－２－エチル－２－プロペニル基、１－ｓ－ブチルエテニル基、１，３－ジメチル－１－ブテニル基、１，３－ジメチル－２－ブテニル基、１，３－ジメチル－３－ブテニル基、１－ｉ－ブチルエテニル基、２，２－ジメチル－３－ブテニル基、２，３－ジメチル－１－ブテニル基、２，３－ジメチル－２－ブテニル基、２，３－ジメチル－３－ブテニル基、２－ｉ－プロピル－２－プロペニル基、３，３－ジメチル－１－ブテニル基、１－エチル－１－ブテニル基、１－エチル－２－ブテニル基、１－エチル－３－ブテニル基、１－ｎ－プロピル－１－プロペニル基、１－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、２－エチル－１－ブテニル基、２－エチル－２－ブテニル基、２－エチル－３－ブテニル基、１，１，２－トリメチル－２－プロペニル基、１－ｔ－ブチルエテニル基、１－メチル－１－エチル－２－プロペニル基、１－エチル－２－メチル－１－プロペニル基、１－

エチル－２－メチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピル－１－プロペニル基、１－ｉ－プロピル－２－プロペニル基、１－メチル－２－シクロペンテニル基、１－メチル－３－シクロペンテニル基、２－メチル－１－シクロペンテニル基、２－メチル－２－シクロペンテニル基、２－メチル－３－シクロペンテニル基、２－メチル－４－シクロペンテニル基、２－メチル－５－シクロペンテニル基、２－メチレン－シクロペンチル基、３－メチル－１－シクロペンテニル基、３－メチル－２－シクロペンテニル基、３－メチル－３－シクロペンテニル基、３－メチル－４－シクロペンテニル基、３－メチル－５－シクロペンテニル基、３－メチレン－シクロペンチル基、１－シクロヘキセニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、エテニル基、２－プロペニル基が好ましい。

[0027] 上述の通り、ポリシロキサン（Ａ１）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリオルガノシロキサン（ａ２）を含むが、ポリオルガノシロキサン（ａ１）に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン（ａ２）に含まれる水素原子（Ｓｉ－Ｈ基）とが白金族金属系触媒（Ａ２）によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。

[0028] ポリオルガノシロキサン（ａ１）は、Ｑ’単位、Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、上記Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（ａ１）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0029] Ｑ’単位、Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群から選ばれる２種以上の好ましい組み合わせとしては、（Ｑ’単位とＭ’単位）、（Ｄ’単位とＭ’単位）、（Ｔ’単位とＭ’単位）、（Ｑ’単位とＴ’単位とＭ’単位）、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0030] また、ポリオルガノシロキサン（ａ１）に包含されるポリオルガノシロキ

サンが２種以上含まれる場合、（Q’単位とM’単位）と（D’単位とM’単位）との組み合わせ、（T’単位とM’単位）と（D’単位とM’単位）との組み合わせ、（Q’単位とT’単位とM’単位）と（T’単位とM’単位）との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0031] ポリオルガノシロキサン（ａ２）は、Q”単位、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、上記M”単位、D”単位及びT”単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（ａ２）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0032] Q”単位、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群から選ばれる２種以上の好ましい組み合わせとしては、（M”単位とD”単位）、（Q”単位とM”単位）、（Q”単位とT”単位とM”単位）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] ポリオルガノシロキサン（ａ１）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1}’～R^{6}’で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは０．１モル％～５０．０モル％、より好ましくは０．５モル％～３０．０モル％であり、残りのR^{1}’～R^{6}’はアルキル基とすることができる。

[0034] ポリオルガノシロキサン（ａ２）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1}”～R^{6}”で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは０．１モル％～５０．０モル％、より好ましくは１０．０モル％～４０．０モル％であり、残りのR^{1}”～R^{6}”はアルキル基とすることができる。

[0035] ポリシロキサン（Ａ１）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリオルガノシロキサン（ａ２）とを含むものであるが、好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン（ａ１）に含まれるアルケニル基とポリオルガノシ

ロキサン（ａ２）に含まれるＳｉ－Ｈ結合を構成する水素原子とのモル比は、１．０：０．５～１．０：０．６６の範囲である。

[0036] ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）の重量平均分子量は、それぞれ、通常５００～１，０００，０００であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは５，０００～５０，０００である。

なお、本発明における重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製ＥｃｏＳＥＣ，ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（東ソー（株）ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｎ，ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ）を用い、カラム温度を４０℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を０．３５ｍＬ／分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0037] ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）の粘度は、それぞれ、通常１０～１０００００（ｍＰａ・ｓ）であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは５０～１００００（ｍＰａ・ｓ）である。なお、本発明における粘度は、２５℃においてＥ型回転粘度計で測定した値である。

[0038] ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリオルガノシロキサン（ａ２）は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0039] 好ましい態様においては、接着剤成分（Ｓ）は、上述のポリシロキサン（Ａ１）とともに、白金族金属系触媒（Ａ２）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のアルケニル基とポリオルガノシロキサン（ａ２）のＳｉ－Ｈ基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0040] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と１価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体が挙げられるが、これに限定されない。

白金族金属系触媒（Ａ２）の量は、通常、ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）の合計量に対して、１．０～５０．０ｐｐｍの範囲である。

[0041] ポリオルガノシロキサン成分（Ａ）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（Ａ３）を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、１－エチニル－１－シクロヘキサノール、１，１－ジフェニル－２－プロピオン－１－オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から１０００．０ｐｐｍ以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から１００００．０ｐｐｍ以下である。

[0042] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分（Ｂ）を含んでいてもよい。このような剥離剤成分（Ｂ）を、本発明で用いる接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような剥離剤成分（Ｂ）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0043] 剥離剤成分（Ｂ）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常１０００００～２０００００であるが、本発明の効果を再現性よく実現

する観点から、好ましくは２０００００～１２０００００、より好ましくは３０００００～９０００００であり、その分散度は、通常１．０～１０．０であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。なお、重量平均分子量及び分散度は、上述の方法で測定することができる。

[0044] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、$R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{10}単位）を含むものが挙げられる。

[0045] R^{11}は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、R^{12}は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

[0046] また、エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、１，２－エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

[0047] エポキシ基を含む有機基の具体例としては、３－グリシドキシプロピル、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明において、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0048] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D^{10}単位）を含むものであるが、D^{10}単位以外に、上記Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでいてもよい。

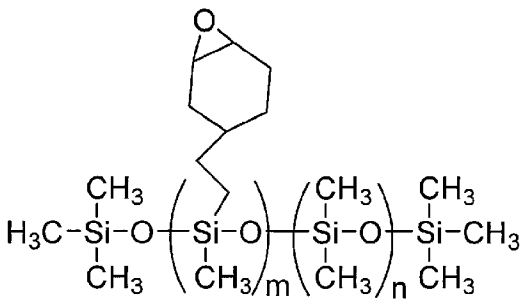
[0049] 好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D^{10}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＭ単位

とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{10}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0050] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が０．１～５であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましく、その重量平均分子量は、通常１，５００～５００，０００であるが、接着剤組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは１００，０００以下である。

[0051] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（Ａ－１）で表される商品名ＣＭＳ－２２７（ゲレスト社製、重量平均分子量２７，０００）、式（Ａ－２）で表される商品名ＥＣＭＳ－３２７（ゲレスト社製、重量平均分子量２８，８００）、式（Ａ－３）で表される商品名ＫＦ－１０１（信越化学工業（株）製、重量平均分子量３１，８００）、式（Ａ－４）で表される商品名ＫＦ－１００１（信越化学工業（株）製、重量平均分子量５５，６００）、式（Ａ－５）で表される商品名ＫＦ－１００５（信越化学工業（株）製、重量平均分子量１１，５００）、式（Ａ－６）で表される商品名Ｘ－２２－３４３（信越化学工業（株）製、重量平均分子量２，４００）、式（Ａ－７）で表される商品名ＢＹ１６－８３９（ダウコーニング社製、重量平均分子量５１，７００）、式（Ａ－８）で表される商品名ＥＣＭＳ－３２７（ゲレスト社製、重量平均分子量２８，８００）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0052] [化5]

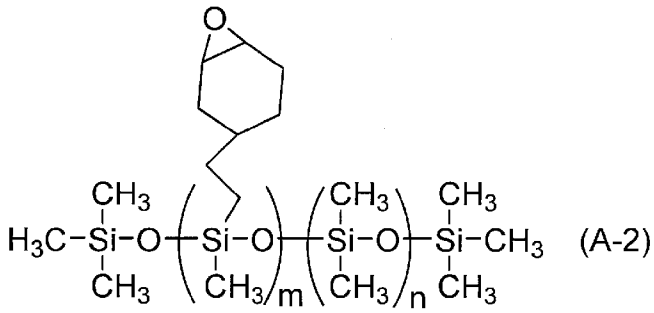


(A-1)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。）

[0053]

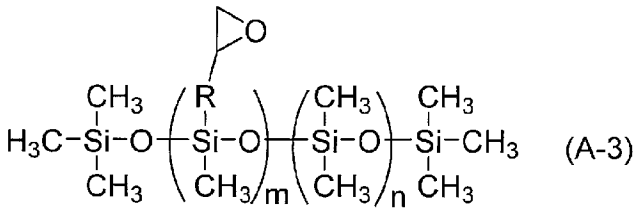
[化6]



(A-2)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。）

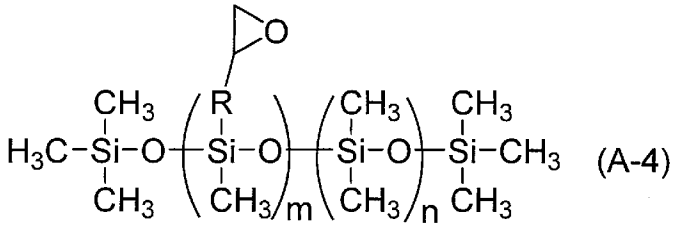
[0054] [化7]



(A-3)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。Ｒは炭素数１～１０のアルキレン基である。）

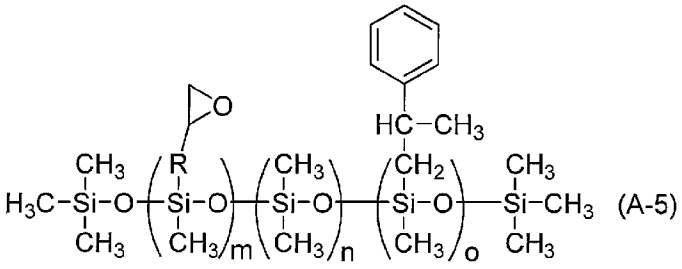
[0055] [化8]



(A-4)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。Ｒは炭素数１～１０のアルキレン基である。）

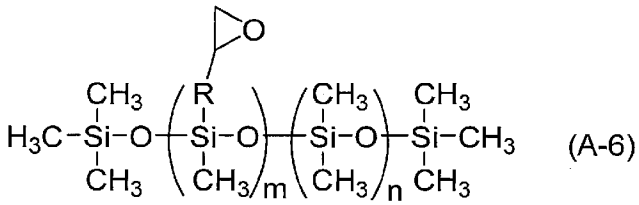
[0056] [化9]



(A-5)

（ｍ、ｎ及びｏはそれぞれ繰り返し単位の数である。Ｒは炭素数１～１０のアルキレン基である。）

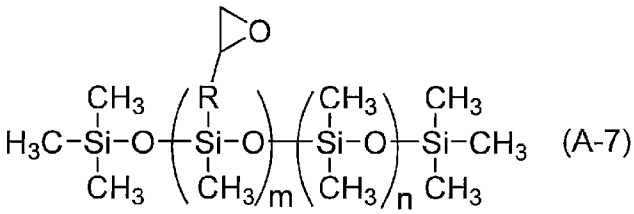
[0057] [化10]



(A-6)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。Ｒは炭素数１～１０のアルキレン基である。）

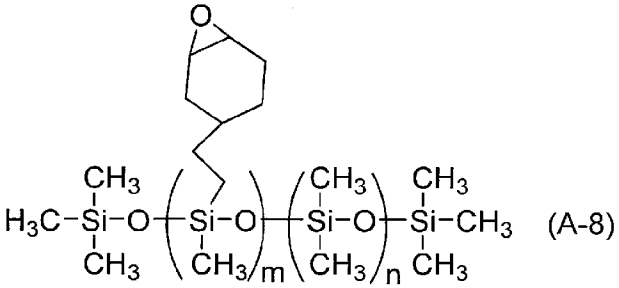
[0058] [化11]



(A-7)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。Ｒは炭素数１～１０のアルキレン基である。）

[0059] [化12]



(A-8)

（ｍ及びｎはそれぞれ繰り返し単位の数である。）

[0060] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、$R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{200}単位）、好ましくは$R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{20}単位）を含むものが挙げられる。

[0061] R^{210}及びR^{220}は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体

例としては、上述の例示を挙げることができる。

[0062] R^{21}は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、R^{21}としては、メチル基が好ましい。

[0063] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0064] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D^{200}単位又はD^{20}単位）を含むものであるが、D^{200}単位及びD^{20}単位以外に、上記Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでいてもよい。

[0065] ある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D^{200}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{200}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0066] 好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D^{20}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{20}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0067] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの粘度は、通常１，０００～２，０００，０００mm^2／ｓであるが、好ましくは１０，０００～１，０００，０００mm^2／ｓである。なお、メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、典型的には、ポリジメチルシロキサンからなるジメチルシリコーンオイルである。この粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（ｃＳｔ）＝mm^2／

ｓである。動粘度は、動粘度計で測定することができる。また、粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／ｃｍ^{3}）で割って求めることもできる。すなわち、２５℃で測定したＥ型回転粘度計による粘度と密度から求めることができる。動粘度（ｍｍ^{2}／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／ｃｍ^{3}）という式から算出することができる。

[0068] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、ワッカーケミ社製 ＷＡＣＫＥＲＳＩＬＩＣＯＮＥ ＦＬＵＩＤ ＡＫ シリーズや、信越化学工業（株）製 ジメチルシリコーンオイル（ＫＦ－９６Ｌ、ＫＦ－９６Ａ、ＫＦ－９６、ＫＦ－９６Ｈ、ＫＦ－６９、ＫＦ－９６５、ＫＦ－９６８）、環状ジメチルシリコーンオイル（ＫＦ－９９５）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0069] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、Ｒ^{31}Ｒ^{32}ＳｉＯ$_{2/2}$で表されるシロキサン単位（Ｄ^{30}単位）を含むものが挙げられる。

[0070] Ｒ^{31}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、Ｒ^{32}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0071] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（Ｄ^{30}単位）を含むものであるが、Ｄ^{30}単位以外に、上記Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでいてもよい。

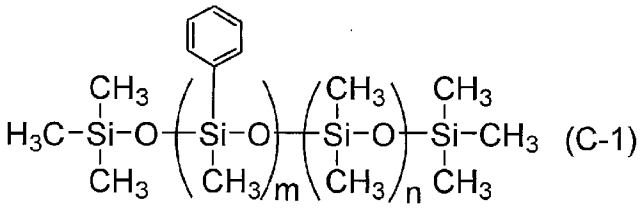
[0072] 好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、Ｄ^{30}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0073] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常１，５

００～５００，０００であるが、接着剤組成物中での析出抑制の観点等から、好ましくは１００，０００以下である。

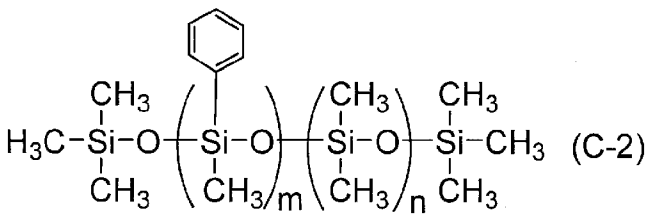
[0074] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（Ｃ－１）で表される商品名ＰＭＭ－１０４３（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製、重量平均分子量６７，０００、粘度３０，０００mm^2／ｓ）、式（Ｃ－２）で表される商品名ＰＭＭ－１０２５（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製、重量平均分子量２５，２００、粘度５００mm^2／ｓ）、式（Ｃ－３）で表される商品名ＫＦ５０－３０００ＣＳ（信越化学工業（株）製、重量平均分子量３９，４００、粘度３０００mm^2／ｓ）、式（Ｃ－４）で表される商品名ＴＳＦ４３１（ＭＯＭＥＮＴＩＶＥ社製、重量平均分子量１，８００、粘度１００mm^2／ｓ）、式（Ｃ－５）で表される商品名ＴＳＦ４３３（ＭＯＭＥＮＴＩＶＥ社製、重量平均分子量３，０００、粘度４５０mm^2／ｓ）、式（Ｃ－６）で表される商品名ＰＤＭ－０４２１（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製、重量平均分子量６，２００、粘度１００mm^2／ｓ）、式（Ｃ－７）で表される商品名ＰＤＭ－０８２１（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製、重量平均分子量８，６００、粘度１２５mm^2／ｓ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] [化13]



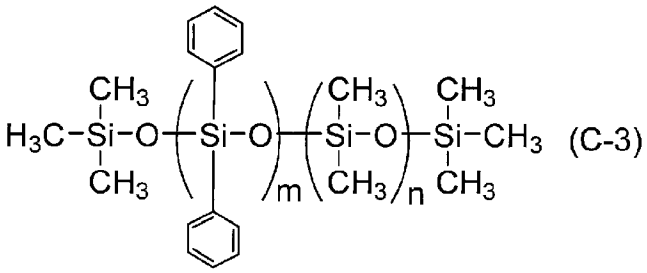
（ｍ及びｎは繰り返し単位の数を示す。）

[0076] [化14]



（ｍ及びｎは繰り返し単位の数を示す。）

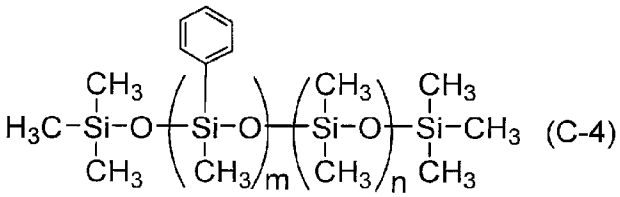
[0077] [化15]



(C-3)

（m及びnは繰り返し単位の数を示す。）

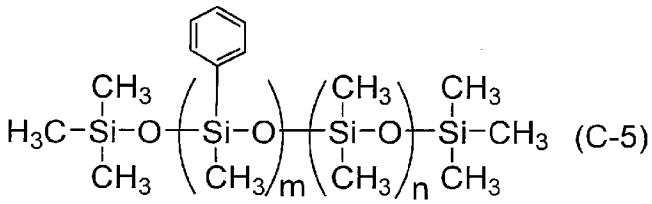
[0078] [化16]



(C-4)

（m及びnは繰り返し単位の数を示す。）

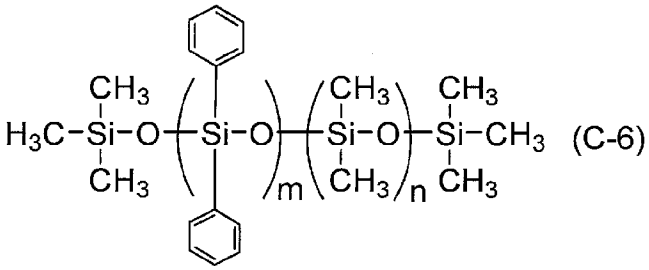
[0079] [化17]



(C-5)

（m及びnは繰り返し単位の数を示す。）

[0080] [化18]

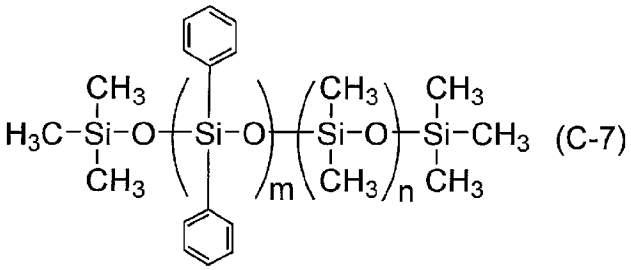


(C-6)

（m及びnは繰り返し単位の数を示す。）

[0081]

[化19]



(C-7)

（ｍ及びｎは繰り返し単位の数を示す。）

[0082] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）とともに、剥離剤成分（Ｂ）を含み、より好ましい態様においては、剥離剤成分（Ｂ）として、ポリオルガノシロキサンを含む。

[0083] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（Ｓ）と剥離剤成分（Ｂ）とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（Ｓ）と成分（Ｂ）との比率は、質量比で、好ましくは９９．９９５：０．００５～３０：７０、より好ましくは９９．９：０．１～７５：２５である。

すなわち、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）が含まれる場合、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との比率は、質量比で、好ましくは９９．９９５：０．００５～３０：７０、より好ましくは９９．９：０．１～７５：２５である。

[0084] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ＭＩＢＫ（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、２－オクタノン、２－ノナノン、５－ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、１種単独で又

は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0086] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、１０～９０質量％程度の範囲である。

[0087] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、２５℃で、通常５００～２０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは１，０００～５，０００ｍＰａ・ｓである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0088] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（Ｓ）と、用いる場合には剥離剤成分（Ｂ）及び溶媒とを混合することで製造できる。

[0089] その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分（Ｓ）と剥離剤成分（Ｂ）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（Ｓ）と剥離剤成分（Ｂ）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

[0090] 本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0091] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、上述の通り、半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含み、上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含む。

ここで、当該有機溶媒は、いずれかの式に包含される限り、１種単独であっても、２種以上であってもよい。

また、より短時間での接着層の剥離を実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、上記溶媒は、式（Ｌ０）～（Ｌ２）のいずれかで表される有機溶媒の少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0092] 上記式（Ｌ１）～（Ｌ４）中、L^{101}～L^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。

[0093] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、好ましくは、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である。

[0094] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0095] 中でも、より短時間での接着層の剥離を実現する観点から、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基が好ましく、メチル基、イソプ

ロピル基がより好ましい。

[0096] 環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、シクロペンチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0097] 炭素数２～５のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エテニル基、ｎ－１－プロペニル基、ｎ－２－プロペニル基、１－メチルエテニル基、ｎ－１－ブテニル基、ｎ－２－ブテニル基、ｎ－３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、ｎ－１－ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0098] 中でも、より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、エテニル基、１－メチルエテニル基、２－メチルエテニル基が好ましく、１－メチルエテニル基がより好ましい。

[0099] 炭素数２～５のアルキニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エチニル基、ｎ－１－プロピニル基、ｎ－２－プロピニル基、ｎ－１－ブチニル基、ｎ－２－ブチニル基、ｎ－３－ブチニル基、１－メチル－２－プロピニル基、ｎ－１－ペンチニル基、ｎ－２－ペンチニル基、ｎ－３－ペンチニル基、ｎ－４－ペンチニル基、１－メチル－ｎ－ブチニル基、２－メチル－ｎ－ブチニル基、３－メチル－ｎ－ブチニル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0100] 中でも、より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、エチニル基、２－メチルエチニル基が好ましい。

[0101] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、好ましくは、L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より好ましくは、L^{101}が、炭素数１～５のアル

キル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{101}及びL^{107}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より一層好ましくは、L^{101}が、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{101}及びL^{107}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子である。

[0102] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、好ましくは、L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より好ましくは、L^{201}が、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{201}及びL^{205}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より一層好ましくは、L^{201}及びL^{205}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子であり、更に好ましくは、L^{201}が、炭素数１～５のアルキル基であり、L^{205}が、炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子である。

[0103] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、好ましくは、L^{301}～L^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より好ましくは、L^{301}が、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{301}及びL^{304}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、より一層好ましくは、L^{301}が、炭素数１～５のア

ルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{301}及びL^{304}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りは水素原子であり、更に好ましくは、L^{301}が、炭素数１～５のアルキル基であり、残りは水素原子であるか、或いは、L^{301}及びL^{304}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基であり、残りは水素原子である。

[0104] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点から、好ましくは、L^{401}～L^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子であり、より好ましくは、L^{401}が、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子であるか、L^{401}及びL^{405}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子であり、より一層好ましくは、L^{401}が、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りが水素原子であるか、L^{401}及びL^{405}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数２～５のアルケニル基であり、残りが水素原子であり、更に好ましくは、L^{401}が、炭素数１～５のアルキル基であり、残りが水素原子であるか、L^{401}及びL^{405}が、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基であり、残りが水素原子である。

[0105] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒の好ましい例としては、シクロヘキサン、ｐ－メンタン、イソプロピルシクロヘキサン、リモネン等が挙げられる。

[0106] 本発明で用いる剥離用組成物は、塩を含むものではない。

このような塩の具体例としては、この種の用途に用いられるものが挙げられ、典型的には、接着層や接着層残渣の除去の促進等を目的として添加される、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムフルオリド（フッ化テトラブチルアンモニウムともいう）等のアンモニウム塩

である。

[0107] 本発明で用いる剥離用組成物は、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を含むので、このような塩を含有させる必要はない。

[0108] このような塩は、基板、特にバンプ付き基板等への腐食等のダメージを引き起こし得るため、本発明では、塩を含まない剥離用組成物を用いる。但し、剥離用組成物を構成するバルクの溶媒に、塩が不純物として当初から微量含まれる場合には、その塩の存在までをも否定するわけではない。

[0109] 本発明で用いる剥離用組成物が含む溶媒中、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒の含有量は、８０質量％以上であるが、好ましくは８５質量％以上、より好ましくは８７質量％以上、より一層好ましくは８９質量％以上である。上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒の含有量を、このような範囲とすることで短い時間での接着層の剥離を実現できる一方、当該含有量が当該範囲外となると、剥離時間が顕著に長くなるため好ましくない。

[0110] 最も好ましくは、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる。

この場合、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒のみから完全に構成され、その他の溶媒を不純物として含まないことが理想であるが、精製による純度向上にも限界が存在し、技術的にそれは不可能である。

従って、本発明において、上記剥離用組成物に含まれる溶媒は、溶媒として意図して用いられたものが上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒のみからなるものであって、水、構造上又は性質上類似するため分離が容易でない有機溶媒等の不純物が、バルクの上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒に含まれることまでをも否定するものではない。

このような事情から、上記剥離用組成物に含まれる溶媒が上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる場合、上記剥離用組成物

に含まれる溶媒中、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒の含有量は、ガスクロマトグラフィーによる純度の値として、完全に１００％とならないこともあり得、通常９４％以上、好ましくは９５％以上、より好ましくは９６％以上、より一層好ましくは９７％以上、更に好ましくは９８％以上、更に一層好ましくは９９％以上である。

[0111] 本発明においては、半導体基板上の接着層を剥離用組成物に継続的に接触させることで当該接着層を膨潤させて、半導体基板から剥離させる。

[0112] 半導体基板上の接着層を剥離用組成物に継続的に接触させる方法は、半導体基板上の接着層が、剥離用組成物に時間的継続性をもって接触する限り特に限定されるものではなく、この時間的継続性には、接着層が常に剥離用組成物に接触している場合だけでなく、例えば、接着層と有機溶媒との接触を一定時間行った後、当該接触を一度休止し、再度当該接触を行う場合やこれを繰り返す場合も含まれ、また、半導体基板上の接着層全体が剥離用組成物に接触している場合だけでなく、接着層の一部が剥離用組成物に接触している場合も含まれるが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、半導体基板上の接着層が、剥離用組成物に常に接触している態様が好ましく、また、半導体基板上の接着層全体が、剥離用組成物に接触している態様が好ましい。

[0113] 従って、本発明の好ましい態様においては、半導体基板上の接着層を、上記接着層を剥離用組成物に浸漬させることによって膨潤させて、半導体基板から剥離する又は半導体基板上の接着層を、上記接着層上に継続的に剥離用組成物を供給することによって膨潤させて、半導体基板から剥離する。

[0114] 半導体基板上の接着層を剥離用組成物に浸漬するためには、例えば、接着層が付いた半導体基板を剥離用組成物に浸漬すればよい。

浸漬時間は、接着層の膨潤が起こり、接着層が半導体基板から剥離される限り特に限定されるものではないが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、５秒以上であり、プロセス上のスループットの観点から、５分以下である。

[0115] 半導体基板上の接着層を剥離用組成物に浸漬させる際、剥離用組成物中で接着層が付いた半導体基板を動かす、剥離用組成物を対流させる、超音波によって剥離用組成物を振動させる等して、接着層の剥離を促進してもよい。

[0116] 剥離用組成物中で接着層が付いた半導体基板を動かすためには、例えば、揺動洗浄機、パドル式洗浄機等を用いればよく、このような洗浄機を用いれば、接着層が付いた半導体基板を乗せた台が上下若しくは左右に動き又は回転することによって、半導体基板上の接着層が相対的に対流を受け、或いはその動き又は回転によって生まれた対流を半導体基板上の接着層が受け、半導体基板上の接着層の膨潤だけでなく、半導体基板からの接着層の剥離が促進される。

[0117] 剥離用組成物を対流させるためには、上述の揺動洗浄機やパドル式洗浄機のほか、例えば、典型的には、接着層が付いた半導体基板はステージ等に固定された状態で、その周りの剥離用組成物が撹拌機によって対流している状態を実現できる対流洗浄機を用いればよい。

[0118] 超音波によって剥離用組成物を振動させるためには、超音波洗浄機や超音波プローブを用いればよく、その条件は、通常、２０ｋＨｚ～５ＭＨｚである。

[0119] 半導体基板上の接着層上に継続的に剥離用組成物を供給するためには、半導体基板上の接着層に向かって剥離用組成物を継続的に当てればよい。一例を挙げれば、半導体基板上の接着層が上を向いている場合であれば、例えば、半導体基板上の接着層の上方（斜め上方を含む）から、洗浄装置のノズル等によって、棒状又は霧状の、好ましくは棒状の剥離用組成物を半導体基板上の接着層の上に時間的継続性をもって供給する。この場合における時間的継続性も、半導体基板上の接着層の上に剥離用組成物が常に供給される場合だけでなく、例えば、剥離用組成物の供給を一定時間行った後、当該供給を一度休止し、再度当該供給を行う場合やこれを繰り返す場合も含まれるが、より効果的な洗浄を再現性よく実現する観点から、剥離用組成物は、半導体基板上の接着層の上に常に供給されることが好ましい。

[0120] 半導体基板上の接着層の上に剥離用組成物を棒状で供給する際、その流量は、通常２００～５００ｍＬ／分である。

[0121] 本発明のある態様においては、剥離用組成物に常に接触している状態を実現するため、例えば蒸気洗浄機を用いて、半導体基板上の接着層を剥離用組成物の蒸気と接触させてもよい。

[0122] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、剥離した接着層を取り除く工程を含んでいてもよい。

[0123] 剥離した接着層を取り除く方法は、半導体基板の上から剥離した接着層が除去される限り特に限定されるものではなく、接着層が付いた半導体基板を剥離用組成物に浸漬する場合には、剥離用組成物から半導体基板を取り出すことなく、剥離した接着層を除いてもよく、或いは、剥離用組成物から半導体基板を取り出して、剥離した接着層を除去してもよい。この際、単に剥離用組成物から半導体基板を取り出すことで、剥離した接着層が自然に剥離用組成物中に残り、その大部分を取り除くことができる場合もある。

[0124] 剥離した接着層を除去する方法の具体例としては、装置を用いて吸着又は吸引して除去する、エアガン等の気体で吹き飛ばして除去する、半導体基板を上下若しくは左右に動かし又は回転させることによる遠心力等により除去する等の方法が挙げられるが、これらに限定されない。

[0125] 剥離した接着層を除去した後、必要であれば、定法に従い、半導体基板の乾燥等を行う。

[0126] 本発明の半導体基板の洗浄方法に用いる剥離用組成物も、本発明の対象である。本発明の剥離用組成物は、半導体基板上の接着層を当該半導体基板から剥離するために用いられるものであって、好ましい態様や諸条件については、上述の通りである。本発明の剥離用組成物は、当該組成物を構成する溶媒を必要があれば任意の順序で混合することで製造することができる。その際、必要があればろ過等をしてもよい。

[0127] 以上説明した本発明の半導体基板の洗浄方法を用いることで、半導体基板、特に半導体基板のバンプへのダメージを抑制しつつ、半導体基板の基板上

の接着層、特にヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含むシロキサン系接着剤から得られる硬化膜である接着層を効率的に取り除くことが可能となり、高効率で良好な半導体素子の製造を期待できる。

[0128] このような本発明の洗浄方法の洗浄対象である半導体基板は、上述したシリコンウエハー等のシリコン半導体基板のほか、例えば、ゲルマニウム基板、ガリウム－ヒ素基板、ガリウム－リン基板、ガリウム－ヒ素－アルミニウム基板、アルミメッキシリコン基板、銅メッキシリコン基板、銀メッキシリコン基板、金メッキシリコン基板、チタンメッキシリコン基板、窒化ケイ素膜形成シリコン基板、酸化ケイ素膜形成シリコン基板、ポリイミド膜形成シリコン基板、ガラス基板、石英基板、液晶基板、有機ＥＬ基板等の各種基板をも含む。

[0129] 半導体プロセスにおける本発明の半導体基板の洗浄方法の使用例としては、ＴＳＶ等の半導体パッケージ技術に用いられる薄化等の加工された半導体基板の製造方法における使用が挙げられる。

[0130] 具体的には、半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第１工程、得られた積層体の半導体基板を加工する第２工程、加工した半導体基板及び接着層と支持基板とを分離する第３工程及び加工した半導体基板上から接着層を除去し、加工した半導体基板を洗浄する第４工程を含む、薄化等の加工がされた半導体基板の製造方法であって、この第４工程において、本発明の半導体基板の洗浄方法が使用される。

[0131] 第１工程において接着層を形成するために用いられる接着剤組成物としては、上述の各種接着剤を使用し得るが、本発明の半導体基板の洗浄方法は、ポリシロキサン系接着剤から得られる接着層を取り除くために効果的であり、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（Ａ）を含むポリシロキサン系接着剤から得られる接着層を取り除くためにより効果的である。

[0132] 従って、以下、ポリシロキサン系接着剤（接着剤組成物）を用いて得られ

る接着層を用いて加工された半導体基板を製造する際に、当該接着層を本発明の洗浄方法によって取り除く例について説明するが、本発明は、これに限定されるわけではない。

[0133] まず、半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第１工程について説明する。

[0134] ある態様においては、かかる第１工程は、半導体基板又は支持基板の表面に接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、半導体基板と支持基板とを接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする工程とを含む。

[0135] その他の態様においては、かかる第１工程は、例えば、半導体基板のウエハーの回路面に接着剤組成物を塗布し、それを加熱して接着剤塗布層を形成する工程と、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して剥離剤塗布層を形成する工程と、半導体基板の接着剤塗布層と、支持基板の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする工程とを含む。なお、接着剤組成物を半導体基板に、剥離剤組成物を支持基板にそれぞれ塗布し、加熱したが、いずれか一方の基板に、接着剤組成物及び剥離剤組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよい。

上記各態様において、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類や剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で決定される。

[0136] ここで、例えば、半導体基板がウエハーであり、支持基板が支持体である。接着剤組成物を塗布する対象は、半導体基板と支持基板のいずれか一方でも又は両方でもよい。

[0137] ウエハーとしては、例えば直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウエハーやガラスウエハーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0138] 特に、本発明の半導体基板の洗浄方法は、バンプ付き半導体基板のバンプへのダメージを抑制しつつ、効果的に基板を洗浄できる。

[0139] このようなバンプ付き半導体基板の具体例としては、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプ等のバンプを有するシリコンウエハーが挙げられ、通常、バンプ高さ１～２００μｍ程度、バンプ径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍという条件から適宜選択される。

[0140] めっきバンプの具体例としては、ＳｎＡｇバンプ、ＳｎＢｉバンプ、Ｓｎバンプ、ＡｕＳｎバンプ等のＳｎを主体とした合金めっき等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0141] 支持体（キャリア）は、特に限定されるものではないが、例えば直径３００ｍｍ、厚さ７００ｍｍ程度のシリコンウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

[0142] 剥離剤組成物としては、この種の用途に用いられる剥離剤成分を含む組成物が挙げられる。

[0143] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法などで塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を貼付する方法を採用してもよく、これも塗布又は塗布膜という。

[0144] 塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、所望の接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常８０～１５０℃、その加熱時間は、通常３０秒～５分である。

[0145] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、架橋剤、酸発生剤、酸等の種類や量、溶媒が含まれるか否か、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な硬化を実現する観点から、１２０℃以上であり、過度の硬化を防ぐ観点から、好ましくは２６０℃以下であり、その加熱時間は通常１～１０分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0146] 接着剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常５～５００μｍである。

[0147] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常５～５００μｍである。

[0148] 加熱処理は、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点、剥離剤塗布層の好適な硬化を実現する観点等を考慮して、通常２０～１５０℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分や剥離剤成分の過度の硬化や不要な変質を抑制・回避する観点から、好ましくは１３０℃以下、より好ましくは９０℃以下であり、その加熱時間は、接着能や剥離能を確実に発現させる観点から、通常３０秒以上、好ましくは１分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常１０分以下、好ましくは５分以下である。

[0149] 減圧処理は、半導体基板、接着剤塗布層及び支持基板を、又は半導体基板、接着剤塗布層、剥離剤塗布層及び支持基板を、１０～１０，０００Ｐａの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常１～３０分である。

[0150] 本発明の好ましい態様においては、基板と塗布層とは又は塗布層同士は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0151] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常１０～１０００Ｎの範囲内である。

[0152] 後加熱温度は、十分な硬化速度を得る観点から、好ましくは１２０℃以上であり、基板、接着剤成分、剥離剤成分等の変質を防ぐ観点から、好ましくは２６０℃以下である。加熱時間は、硬化によるウエハーの好適な接合を実現する観点から、通常１分以上であり、さらに接着剤の物性安定化の観点等から、好ましくは５分以上であり、過度の加熱による接着層への悪影響等を

回避する観点から、通常１８０分以下、好ましくは１２０分以下である。加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0153] なお、後加熱処理の一つの目的は、接着剤成分（Ｓ）をより好適に硬化させることである。

[0154] 次に、以上説明した方法で得られた積層体の半導体基板を加工する第２工程について説明する。

[0155] 本発明で用いる積層体に施される加工の一例としては、半導体基板の表面の回路面とは反対の裏面の加工が挙げられ、典型的には、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。このような薄化されたウエハーを用いて、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）等の形成を行い、次いで支持体から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、３次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とＴＳＶプロセスには支持体に接着された状態で２５０～３５０℃の熱が付加されるが、本発明で用いる積層体が含む接着層は、その熱に対する耐熱性を有している。

[0156] 例えば、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のウエハーは、表面の回路面とは反対の裏面を研磨して、厚さ８０～４μｍ程度まで薄化することができる。

[0157] 加工した半導体基板及び接着層と支持基板とを分離する第３工程について説明する。

[0158] 第３工程では、加工された半導体基板及び接着層と、支持基板とを分離する。この際、剥離層が積層体に含まれる場合は、通常、支持基板とともに、剥離層も取り除く。

[0159] 加工された半導体基板及び接着層と、半導体基板とを分離する方法は、接着層とそれと接する剥離層又は支持基板との間で剥離すればよく、そのような剥離方法としては、レーザー剥離、鋭部を有する機材による機械的な剥離、マニュアルで引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0160] 次に、加工した半導体基板の上の接着層を除去し、加工した半導体基板を

洗浄する第４工程について説明する。

第４工程は、半導体基板上の接着層を、本発明の洗浄方法により取り除く工程であり、具体的には、例えば、薄化基板上の接着層を本発明の洗浄方法によって効率的に取り除く。この際の諸条件は、上述した通りである。

[0161] 第４工程の後、必要があれば、塩を含む洗浄剤組成物によって、半導体基板上に残る接着層残渣を除去してもよいが、半導体基板、特にバンプを有する半導体基板のバンプへのダメージが生じないように注意する。

[0162] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、上述の第１工程から第４工程までを備えるものであるが、これらの工程以外の工程を含んでいてもよい。また、第１工程から第４工程に関する上記構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

実施例

[0163] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるわけではない。なお、本発明で用いた装置及び剥離用組成物のために用いた溶媒のガスクロマトグラフィーによる純度は次の通りである。

［装置］

（１）自転公転ミキサー：（株）シンキー製　自転公転ミキサー　ＡＲＥ－５００

（２）粘度計：東機産業（株）製　回転粘度計ＴＶＥ－２２Ｈ

（３）撹拌機：アズワン製　ミックスローターバリアブル　１－１１８６－１２

（４）光学顕微鏡：オリンパス（株）製　半導体／ＦＰＤ検査顕微鏡　ＭＸ６１Ｌ

[0164] ［溶媒］

Ｎ－メチルピロリドン：関東化学（株）製　純度＞９９．０％

リモネン：東京化成工業（株）製　純度＞９５．０％

ｐ－メンタン：日本テルペン化学（株）製　純度＞９６．０％

イソプロピルシクロヘキサン：東京化成工業（株）製　純度＞９９．０％

シクロヘキサン：関東化学（株）製　純度＞９９．５％

１，４－ジイソプロピルベンゼン：東京化成工業（株）製　純度＞９８．０％

シクロオクタン：東京化成工業（株）製　純度＞９８．０％

[0165] ［１］接着剤組成物の調製

［調製例１］

自転公転ミキサー専用６００ｍＬ撹拌容器に、（ａ１）としてビニル基含有ＭＱ樹脂（ワッカーケミ社製）９５ｇ、溶媒としてｐ－メンタン（日本テルペン化学（株）製）９３．４ｇ及び（Ａ２）として１，１－ジフェニル－２－プロピン－１－オール（東京化成工業（株）製）０．４１ｇを加え、自転公転ミキサーで５分間撹拌した。

[0166] 得られた混合物に、（ａ２）として粘度１００ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）１９．０ｇ、（ａ１）として粘度２００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）２９．５ｇ、（Ｂ）としてポリジメチルシロキサンである粘度１０００００ｍｍ^2／ｓのポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名ＡＫ１０００００）６５．９ｇ、（Ａ３）として１－エチニル－１－シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）０．４１ｇを加え、自転公転ミキサーで更に５分間撹拌した。

[0167] その後、得られた混合物に、（Ａ２）として白金触媒（ワッカーケミ社製）０．２０ｇと（ａ１）として粘度１０００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）１７．７ｇとを自転公転ミキサーで５分間撹拌して別途得られた混合物から１４．９ｇを加え、自転公転ミキサーで更に５分間撹拌し、得られた混合物をナイロンフィルター３００メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。

[0168] ［２］評価用基板の作製

［製造例１］

デバイス側のウエハーとしての４ｃｍ×４ｃｍのＳｉウエハ（厚さ７７５μｍ）に、調製例１で得られた組成物をスピンコーターで塗布し、ホットプレートを用いて、１２０℃で１．５分間、次いで２００℃で１０分間加熱し、ウエハー上に厚さ６０μｍの薄膜を形成し、接着層付きウエハーを得た。

[0169] ［製造例２］

バンプ付き基板をカットし、４ｃｍ×４ｃｍのサンプル基板を準備した。なお、１つのサンプル基板当たりのバンプの数は、５０４４個であり、バンプの構造はピラー部が銅で、キャップ部がスズ銀（銀１．８質量％）およびピラーとキャップの間がニッケルからなっている。

[0170] ［３］剥離時間の計測

［実施例１－１］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、実施例１－１の剥離用組成物としてのリモネン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、１８秒であった。

[0171] ［実施例１－２］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、実施例１－２の剥離用組成物としてのリモネンとＮ－メチルピロリドンとの混合溶媒（９：１（ｗ／ｗ））９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、２１秒であった。

[0172] ［比較例１］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、比較例１の剥離用組成物としてのリモネンとＮ－メチルピロリドンとの混合溶媒（７：３（ｗ／ｗ））９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、３０秒であった。

[0173] ［実施例２］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、実施例２の剥離用組成物としてのｐ－メンタン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始する

までの時間を計測した所、２２秒であった。

[0174] ［実施例３］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、実施例３の剥離用組成物としてのイソプロピルシクロヘキサン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、２０秒であった。

[0175] ［実施例４］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、実施例４の剥離用組成物としてのシクロヘキサン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、１１秒であった。

[0176] ［比較例２］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、比較例２の剥離用組成物としての１，４－ジイソプロピルベンゼン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、４４秒であった。

[0177] ［比較例３］

製造例１で作製した接着層付きウエハーを、比較例３の剥離用組成物としてのシクロオクタン９ｍＬに浸漬し、ウエハー上から接着層が剥離を開始するまでの時間を計測した所、４０秒であった。

[0178] 実施例及び比較例の結果を表１に示す。表１に示される通り、剥離用組成物の溶媒中に式（Ｌ）で表される有機溶媒であるリモネン、ｐ－メンタン等を８０質量％以上含む剥離用組成物を用いた場合（実施例１－１～４）、式（Ｌ）で表される有機溶媒の含有量が８０質量％未満である剥離用組成物（比較例１）や、式（Ｌ）で表される有機溶媒を含まず、その代わりに当該有機溶媒と同程度の炭素数で、同様に環状構造を含む化合物である１，４－ジイソプロピルベンゼンやシクロオクタンを含む剥離用組成物を用いた場合（比較例２，３）と比較して、半導体基板上の接着層の剥離時間が極めて短かった。

[0179]

[表1]

	溶媒の種類	剥離時間（秒）
実施例１－１	リモネン	18
実施例１－２	リモネン／Ｎ－メチルピロリドン（９／１（ｗ／ｗ））	21
比較例１	リモネン／Ｎ－メチルピロリドン（７／３（ｗ／ｗ））	30
実施例２	ｐ－メンタン	22
実施例３	イソプロピルシクロヘキサン	20
実施例４	シクロヘキサン	11
比較例２	１，４－ジイソプロピルベンゼン	44
比較例３	シクロオクタン	40

[0180] ［４］バンプ付き基板へのダメージの観測

［実施例５］

製造例２で作製したサンプル基板を、ｐ－メンタン９ｍＬに浸漬し、１時間静置した後にイソプロパノールとアセトンで洗浄し、光学顕微鏡でバンプダメージの有無を観察した。その結果、バンプダメージは観測されなかった。

[0181] ［比較例４］

テトラブチルアンモニウムフルオリド・３水和物（関東化学（株）製）２ｇとｐ－メンタン１８ｇとを、室温でミックスローターを用いてよく撹拌したが、フッ化テトラブチルアンモニウムが溶け残った。それ故、溶液の上澄みを回収した。

そして、製造例２で作製したサンプル基板を、回収した溶液の上澄み９ｍＬに浸漬し、１時間静置した後にイソプロパノールとアセトンで洗浄し、光学顕微鏡でバンプダメージの有無を観察した。その結果、サンプル基板の全体に亘り、ダメージを受けたバンプが確認された（ダメージを受けたバンプの推定個数１０００～２０００個）。

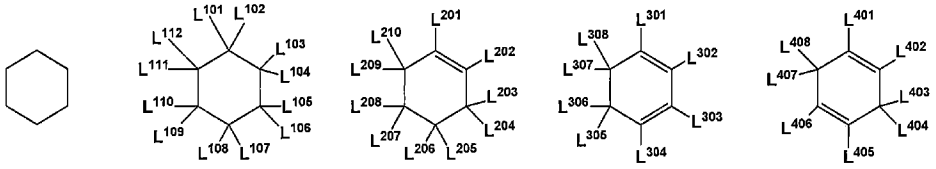
請求の範囲

[請求項1] 半導体基板上の接着層を、剥離用組成物を用いて剥離する工程を含む、半導体基板の洗浄方法であって、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

[化1]



（式中、L^{101}～L^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

[請求項2] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む請求項１記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項3] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる請求項２記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項4] 上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である請求項１～３のいずれか１項記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項5] 上記L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{301}～L^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{401}～L^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である請求項４記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項6] 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項記載の半導体基

板の洗浄方法。

[請求項7] 上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む請求項６記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項8] 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む請求項７記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項9] 半導体基板と、支持基板と、接着剤組成物から得られる接着層とを備える積層体を製造する第１工程、

得られた積層体の半導体基板を加工する第２工程、

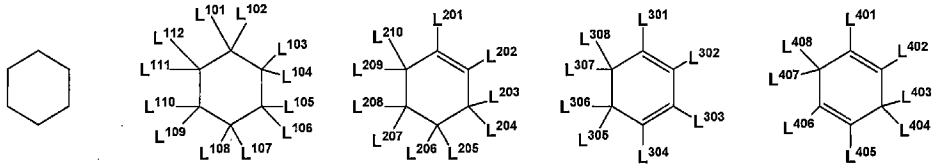
支持基板から、半導体基板及び接着層を分離する第３工程、及び

半導体基板上の接着層を剥離用組成物を用いて剥離する第４工程を含む、加工された半導体基板の製造方法において、

上記剥離用組成物が、溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする加工された半導体基板の製造方法。

[化2]



(L0) (L1) (L2) (L3) (L4)

（式中、Ｌ^{101}～Ｌ^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{101}～Ｌ^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{201}～Ｌ^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{201}～Ｌ^{210}のうちの少なくとも１つ

は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{301}～Ｌ^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{301}～Ｌ^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、Ｌ^{401}～Ｌ^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、Ｌ^{401}～Ｌ^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

[請求項10] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む請求項９記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項11] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる請求項１０記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項12] 上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である請求項９～１１のいずれか１項記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項13] 上記Ｌ^{101}～Ｌ^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記Ｌ^{201}～Ｌ^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記Ｌ^{301}～Ｌ^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記Ｌ^{401}～Ｌ^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である請求項１２記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項14] 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする請求項９～１３のいずれか１項記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項15] 上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む請求項１４記載の加工された半導体基板の製造方法。

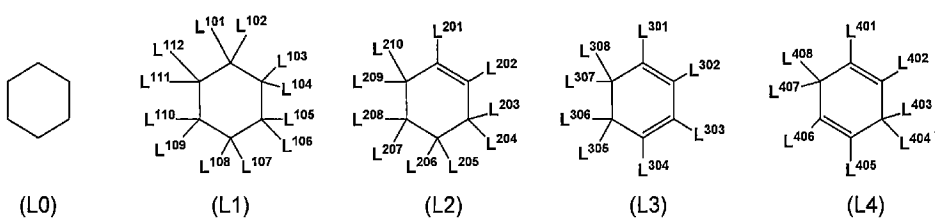
[請求項16] 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む請求項１５記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項17] 半導体基板を洗浄する際に上記半導体基板上の接着層を剥離するために用いられる剥離用組成物であって、

溶媒を含み、塩を含まず、

上記溶媒が、式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８０質量％以上含むことを特徴とする剥離用組成物。

[化3]



（式中、L^{101}～L^{112}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{101}～L^{112}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{201}～L^{210}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{201}～L^{210}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{301}～L^{308}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{301}～L^{308}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表し、L^{401}～L^{408}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表すが、L^{401}～L^{408}のうちの少なくとも１つは、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基を表す。）

[請求項18] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒を８５質量％以上含む請求項１７記載の剥離用組成物。

[請求項19] 上記溶媒が、上記式（Ｌ０）～（Ｌ４）のいずれかで表される有機溶媒からなる請求項１８記載の剥離用組成物。

[請求項20] 上記炭素数１～５のアルキル基が、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基又はイソプロピル基であり、

上記炭素数２～５のアルケニル基が、エテニル基、１－メチルエテニル基又は２－メチルエテニル基であり、

上記炭素数２～５のアルキニル基が、エチニル基又は２－メチルエチニル基である請求項１７～１９のいずれか１項記載の剥離用組成物。

[請求項21] 上記L^{101}～L^{112}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{201}～L^{210}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{301}～L^{308}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りは水素原子であり、

上記L^{401}～L^{408}のうちの１つ又は２つが、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基又は炭素数２～５のアルキニル基であり、残りが水素原子である請求項２０記載の剥離用組成物。

[請求項22] 上記接着層が、シロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜であることを特徴とする請求項１７～２１のいずれか１項記載の剥離用組成物。

[請求項23] 上記接着剤成分（Ｓ）が、シロキサン系接着剤を含む請求項２２記載の剥離用組成物。

[請求項24] 上記シロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（Ａ）を含む請求項２３記載の剥離用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/011674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D 7/24(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i
FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 622Q; H01L21/304 631; C11D7/24

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)
C11D7/24; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y	WO 2016/152598 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 September 2016 (2016-09-29) paragraphs [0021]-0024], [0031], [0035], [0037], [0056], fig. 1	1-7, 9-15, 17-23 8, 16, 24
Y	WO 2015/190438 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17) paragraphs [0008], [0077]	8, 16, 24

☐ 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
20 May 2021 (20.05.2021)	01 June 2021 (01.06.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/011674

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/152598 A1	29 Sep. 2016	US 2018/0012751 A1 paragraphs [0084]-[0097], [0117]-[0119], [0132], [1037], [0178], fig. 1 KR 10-2017-0118890 A CN 107406748 A TW 201539939 A	
WO 2015/190438 A1	17 Dec. 2015	US 2017/0200628 A1 paragraphs [0034], [0113] KR 10-2017-0016331 A TW 201612232 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/011674

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C11D 7/24(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i
FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 622Q; H01L21/304 631; C11D7/24

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））

C11D7/24; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 2016/152598 A1 (富士フイルム株式会社) 29.09.2016 (2016-09-29) 段落[0021]-0024], [0031], [0035], [0037], [0056], [図1]	1-7, 9-15, 17-23
Y		8, 16, 24
Y	WO 2015/190438 A1 (日産化学工業株式会社) 17.12.2015 (2015-12-17) 段落[0008], [0077]	8, 16, 24

☐ 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
20.05.2021	01.06.2021

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）
山口　祐一郎 5F 5093
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/JP2021/011674

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/152598 A1	29.09.2016	US 2018/0012751 A1 [0084]-[0097], [0117]-[0119], [0132], [1037], [0178], FIG.1 KR 10-2017-0118890 A CN 107406748 A TW 201639939 A	
WO 2015/190438 A1	17.12.2015	US 2017/0200628 A1 [0034], [0113] KR 10-2017-0016331 A TW 201612282 A	