(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153621
(43) 공개일자 2024년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01) *H01L 21/683* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02057 (2013.01)
C09J 183/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034198(분할)
(22) 출원일자(국제) 2022년09월13일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2023-7022014
원출원일자(국제) 2022년09월13일
심사청구일자 2024년06월28일
(85) 번역문제출일자 2024년10월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034143
(87) 국제공개번호 WO 2023/042811
국제공개일자 2023년03월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-151098 2021년09월16일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
야규 마사후미
일본국 9392792 도야마켄 도야마시 후츄마치 사사쿠라 635 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학연구소 내
오쿠노 다카히사
일본국 9392792 도야마켄 도야마시 후츄마치 사사쿠라 635 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학연구소 내
신조 데츠야
일본국 9392792 도야마켄 도야마시 후츄마치 사사쿠라 635 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학연구소 내
(74) 대리인
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **반도체 기판의 세정 방법, 가공된 반도체 기판의 제조 방법, 및 박리 및 용해용 조성물**

(57) 요 약

본 발명은, 예를 들면 실록산계 접착제를 이용하여 얻어지는 접착층을 그 표면에 갖는 반도체 기판 상으로부터 간편한 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게 제거(세정)할 수 있는, 반도체 기판의 세정 방법, 그와 같은 세정 방법을 포함하는 가공된 반도체 기판의 제조 방법, 및 그와 같은 세정 방법에 이용되는 조성물의 제공하는 것이다.

반도체 기판 상의 접착층을, 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 박리 및 용해하는 공정을 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법으로서, 상기 박리 및 용해용 조성물이 상기 박리 및 용해용 조성물이, [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염, [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및 [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 세정 방법이다.

$$L^1—L^3—L^2 \qquad (L)$$

(식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류
C11D 7/3209 (2013.01)
C11D 7/5009 (2013.01)
C11D 7/5013 (2013.01)
C11D 7/5022 (2013.01)
H01L 21/304 (2013.01)
H01L 21/31133 (2013.01)
H01L 21/6835 (2013.01)
H01L 2221/68318 (2013.01)
H01L 2221/68327 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

반도체 기판 상의 접착층을, 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 박리 및 용해하는 공정을 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법으로서,

상기 박리 및 용해용 조성물이,

[Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매

를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 세정 방법:

[화학식 1]



(L)

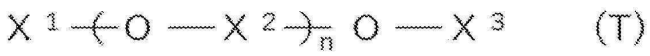
(식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법:

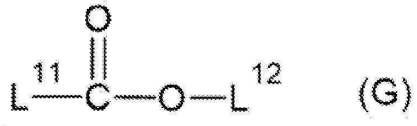
[화학식 2]



(T)

(식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[화학식 3]



(G)

(식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.).

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제4급 암모늄염이, 함(含)할로겐 제4급 암모늄염인, 반도체 기판의 세정 방법.

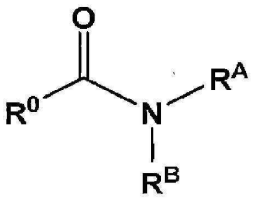
청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체, 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, 반도

체 기판의 세정 방법:

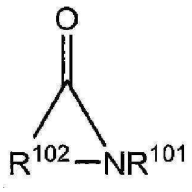
[화학식 4]



(Z)

(식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

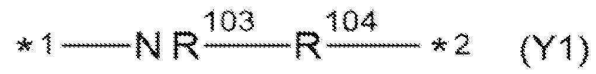
[화학식 5]



(Y)

(식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[화학식 6]



(Y1)

(식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.).

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, 반도체 기판의 세정 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, 반도체 기판의 세정 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는, 반도

체 기판의 세정 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 박리 및 용해하는 공정이, 박리된 접착층을 없애는 공정을 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법.

청구항 10

반도체 기판과, 지지 기판과, 접착제 조성물로부터 얻어지는 접착층을 구비하는 적층체를 제조하는 제 1 공정,

얻어진 적층체의 반도체 기판을 가공하는 제 2 공정,

지지 기판으로부터, 반도체 기판 및 접착층을 분리하는 제 3 공정, 및

반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물을 이용해 박리 및 용해하여 제거하는 제 4 공정을 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법에 있어서,

상기 박리 및 용해용 조성물이,

[Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 가공된 반도체 기판의 세정 방법:

[화학식 7]



(L)

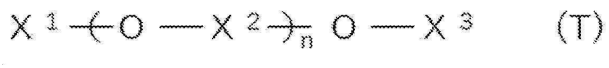
(식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.).

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법:

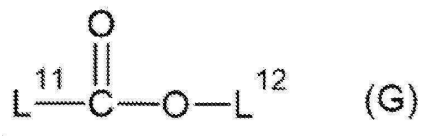
[화학식 8]



(T)

(식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[화학식 9]



(G)

(식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

청구항 12

제 10 항에 있어서,

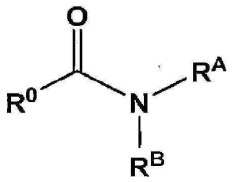
상기 제4급 암모늄염이, 함할로겐 제4급 암모늄염인, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체, 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, 가공된 반도체 기판의 제조 방법:

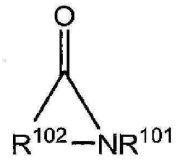
[화학식 10]



(Z)

(식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

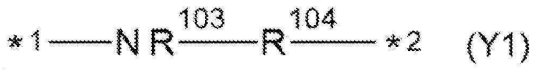
[화학식 11]



(Y)

(식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[화학식 12]



(Y1)

(식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.).

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

상기 박리 및 용해하여 제거하는 제 4 공정이, 박리된 접착층을 없애는 공정을 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 19

반도체 기판을 세정할 때에 상기 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해하여 제거하기 위해서 이용되는 박리 및 용해용 조성물로서,

상기 박리 및 용해용 조성물이,

[Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하고,

상기 박리 및 용해용 조성물 중, 비(非)프로톤성 용매 100 질량%에 있어서의 상기 [Ⅲ] 성분의 함유량이 30 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 박리 및 용해용 조성물:

[화학식 13]



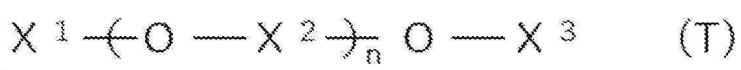
(식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.).

청구항 20

제 19 항에 있어서,

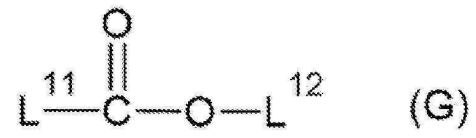
상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, 박리 및 용해용 조성물:

[화학식 14]



(식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[화학식 15]



(식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.).

청구항 21

제 19 항에 있어서,

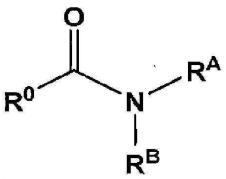
상기 제4급 암모늄염이, 함할로겐 제4급 암모늄염인, 박리 및 용해용 조성물.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, 박리 및 용해용 조성물:

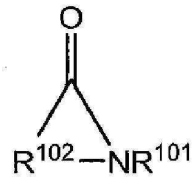
[화학식 16]



(Z)

(식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

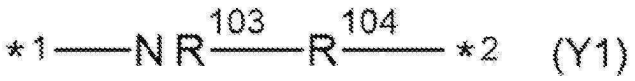
[화학식 17]



(Y)

(식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[화학식 18]



(Y1)

(식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.).

청구항 23

제 19 항에 있어서,

상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, 박리 및 용해용 조성물.

청구항 24

제 19 항에 있어서,

상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, 박리 및 용해용 조성물.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, 박리 및 용해용 조성물.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는, 박리 및 용해용 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 반도체 기판의 세정 방법, 가공된 반도체 기판의 제조 방법, 및 박리 및 용해용 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래 2차원적인 평면 방향으로 집적해 온 반도체 웨이퍼는, 한층 더한 집적화를 목적으로 평면을 더 나아가 3차원 방향으로도 집적(적층)하는 반도체 집적 기술이 요구되고 있다. 이 3차원 적층은 실리콘 관통 전극(TSV: through silicon via)에 의해 결선(結線)하면서 다층으로 집적해 가는 기술이다. 다층으로 집적할 때에, 집적되는 각각의 웨이퍼는 형성된 회로면과는 반대측(즉, 이면)을 연마에 의해 박화(薄化)하고, 박화된 반도체 웨이퍼를 적층한다.

[0003] 박화 전의 반도체 웨이퍼(여기에서는 단지 웨이퍼라고도 부른다)가, 연마 장치로 연마하기 위해서 지지체에 접착된다. 그때의 접착은 연마 후에 용이하게 박리되어야 하기 때문에, 가(假)접착이라고 불린다. 이 가접착은 지지체로부터 용이하게 떼어내져야 하며, 떼어냄에 큰 힘을 기하면 박화된 반도체 웨이퍼는, 절단되거나 변형되거나 하는 일이 있고, 그와 같은 일이 발생하지 않도록, 용이하게 떼어내진다. 그러나, 반도체 웨이퍼의 이면 연마 시에 연마 응력에 의해 떨어지거나 어긋나거나 하는 것은 바람직하지 않다. 따라서, 가접착에 요구되는 성능은 연마 시의 응력에 견디고, 연마 후에 용이하게 떼어내지는 것이다. 예를 들면 연마 시의 평면 방향에 대해 높은 응력(강한 접착력)을 갖고, 떼어냄 시의 평면 방향에 교차하는 방향, 즉, 세로 방향에 대해 낮은 응력(약한 접착력)을 갖는 성능이 요구된다. 또, 가공 공정에서 150℃ 이상의 고온이 되는 경우가 있어, 추가로, 내열성도 요구된다.

[0004] 이와 같은 사정하, 반도체 분야에 있어서는, 가접착제로서, 이러한 성능을 구비할 수 있는 폴리실록산계 접착제가 주로 이용된다. 그리고, 폴리실록산계 접착제를 이용한 폴리실록산계 접착에서는, 박화한 기판을 박리한 후에 기판 표면에 접착제 잔류물이 잔존하는 경우가 자주 있는데, 그 후의 공정에서의 문제를 회피하기 위해, 이 잔류물을 제거하고, 반도체 기판 표면의 세정을 행하기 위한 세정제 조성물의 개발이 이루어져 오고 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2를 참조). 특허문헌 1에는, 극성 비(非)프로톤성 용제와 제4급 암모늄 수산화물을 포함하는 실록산 수지의 제거제가 개시되고, 특허문헌 2에는, 불화 알킬·암모늄을 포함하는 경화 수지 제거제가 개시되어 있다. 그러나, 요즘의 반도체 분야에서는, 새로운 세정제 조성물에 대한 요망이 항상 존재하여, 효과적인 세정제 조성물이나 세정 방법에 대한 요망은 항상 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2014/092022호 공보

(특허문헌 0002) 미국 특허 제6818608호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 특허문헌 1 및 2에 기재된 세정제 조성물은, 기판 표면 상의 접착제 잔류물을 용해함으로써, 기판 표면 상으로부터 접착제 잔류물을 제거하고자 하고 있는데, 이와 같이, 용해에 의해 접착제 잔류물을 기재 표면 상으로부터 없애려고 하면, 제거에 장시간 필요로 하는 것을 알 수 있었다.

[0007] 그런데, 본 발명자들은, 세정제 조성물에 대해 검토한 결과, 특정 성분을 함유하는 조성물을 이용하면, 접착층을 팽윤시켜 접착층을 기판으로부터 박리할 수 있는 것을 찾아냈다. 이 특정 성분을 함유하는 조성물을 이용하면, 접착층을 기판으로부터 단시간에 제거할 수 있다.

[0008] 단, 기판 표면 상으로부터 접착제 잔류물을, 간편한 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게 제거한다는 관점에서는 개량의 여지가 있고, 보다 효과적인 세정 방법을 바라여, 새로운 세정 방법이나 그 세정 방법에 이용하는 조성물의 개발이 진행되고 있다.

[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 예를 들면 실록산계 접착제를 이용하여 얻어지는 접착층을 그 표면에 갖는 반도체 기판 상으로부터, 간편한 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게 제거(세정)할 수 있는, 반도체 기판의 세정 방법, 그와 같은 세정 방법을 포함하는 가공된 반도체 기판의 제조 방법, 및 그와 같은 세정 방법에 이용되는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 반도체 기판 상의 접착층을, 특히 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는 실록산계 접착제로부터 얻어지는 경화막인 접착층을, 특정의 성분을 함유하는 조성물을 이용하여 세정함으로써, 접착층에 대해, 팽윤시켜 박리하는 것과 용해하는 것을 하나의 세정 조작으로 함께 행하고, 반도체 기판으로부터 접착층을 없앰으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 양태를 포함하는 것이다.

[0012] [1] 반도체 기판 상의 접착층을, 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 박리 및 용해하는 공정을 포함하는, 반도체 기판의 세정 방법으로서,

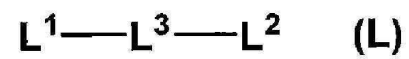
[0013] 상기 박리 및 용해용 조성물이,

[0014] [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[0015] [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[0016] [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 세정 방법.

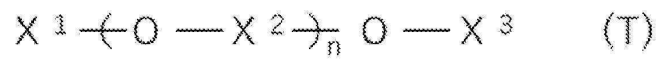
[0017] [화학식 1]

[0018] 

[0019] (식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

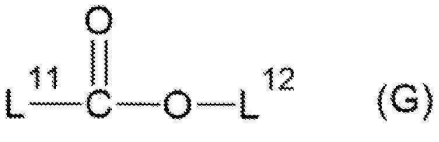
[0020] [2] 상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, [1]에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] (식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[0024] [화학식 3]

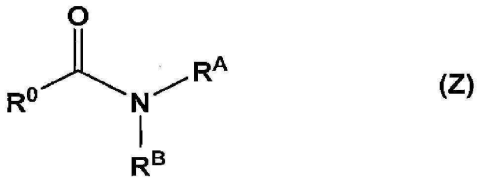
[0025] 

[0026] (식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

[0027] [3] 상기 제4급 암모늄염이, 함(含)할로겐 제4급 암모늄염인, [1] 또는 [2]에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

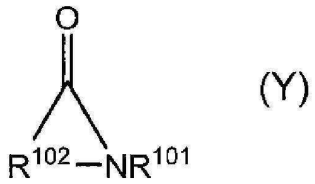
[0028] [4] 상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체, 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, [1]~[3] 중 어느 것에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0029] [화학식 4]

[0030] 

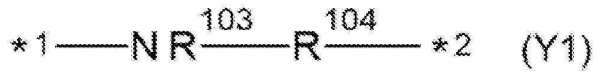
[0031] (식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0032] [화학식 5]

[0033] 

[0034] (식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[0035] [화학식 6]

[0036] 

[0037] (식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0038] [5] 상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, [1]~[4] 중 어느 것에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0039] [6] 상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, [1]~[5] 중 어느 것에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0040] [7] 상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, [6]에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0041] [8] 상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는,

[7]에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0042] [9] 상기 박리 및 용해하는 공정이, 박리된 접착층을 없애는 공정을 포함하는, [1]~[8] 중 어느 것에 기재한 반도체 기판의 세정 방법.

[0043] [10] 반도체 기판과, 지지 기판과, 접착제 조성물로부터 얻어지는 접착층을 구비하는 적층체를 제조하는 제 1 공정,

[0044] 얻어진 적층체의 반도체 기판을 가공하는 제 2 공정,

[0045] 지지 기판으로부터, 반도체 기판 및 접착층을 분리하는 제 3 공정, 및

[0046] 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물을 이용해 박리 및 용해하여 제거하는 제 4 공정을 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법에 있어서,

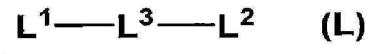
[0047] 상기 박리 및 용해용 조성물이,

[0048] [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[0049] [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[0050] [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 가공된 반도체 기판의 세정 방법.

[0051] [화학식 7]

[0052] 

[0053] (식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

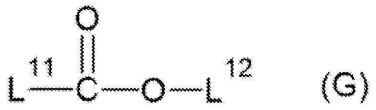
[0054] [11] 상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, [10]에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0055] [화학식 8]

[0056] 

[0057] (식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[0058] [화학식 9]

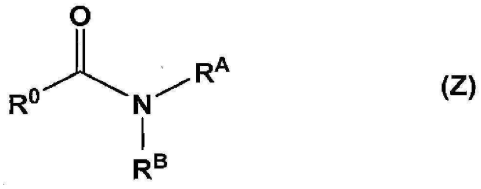
[0059] 

[0060] (식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

[0061] [12] 상기 제4급 암모늄염이, 함할로겐 제4급 암모늄염인, [10] 또는 [11]에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0062] [13] 상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체, 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, [10]~[12] 중 어느 것에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0063] [화학식 10]

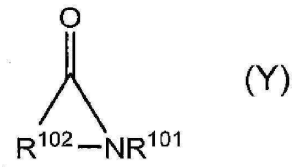


(Z)

[0064]

[0065] (식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0066] [화학식 11]



(Y)

[0067]

[0068] (식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[0069] [화학식 12]



(Y1)

[0070]

[0071] (식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0072] [14] 상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, [10]~[13] 중 어느 것에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0073] [15] 상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, [10]~[14] 중 어느 것에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0074] [16] 상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, [15]에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0075] [17] 상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는, [16]에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0076] [18] 상기 박리 및 용해하여 제거하는 제 4 공정이, 박리된 접착층을 없애는 공정을 포함하는, [10]~[17] 중 어느 것에 기재한 가공된 반도체 기판의 제조 방법.

[0077] [19] 반도체 기판을 세정할 때에 상기 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해하여 제거하기 위해서 이용되는 박리 및 용해용 조성물로서,

[0078] 상기 박리 및 용해용 조성물이,

[0079] [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[0080] [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[0081] [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함하고,

[0082] 상기 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매 100 질량%에 있어서의 상기 [Ⅲ] 성분의 함유량이 30 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 박리 및 용해용 조성물.

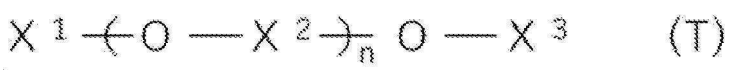
[0083] [화학식 13]

[0084] 

[0085] (식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

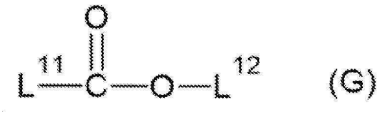
[0086] [20] 상기 박리 및 용해용 조성물이, 추가로 [IV] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함하는, [19]에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

[0087] [화학식 14]

[0088] 

[0089] (식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[0090] [화학식 15]

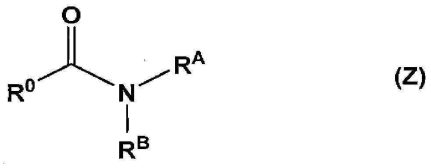
[0091] 

[0092] (식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

[0093] [21] 상기 제4급 암모늄염이, 함할로겐 제4급 암모늄염인, [19] 또는 [20]에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

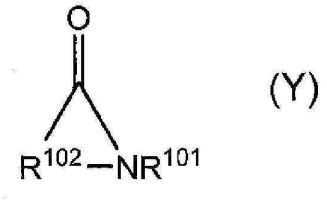
[0094] [22] 상기 아미드계 용매가, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체 또는 하기 식 (Y)로 표시되는 화합물인, [19]~[21] 중 어느 것에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

[0095] [화학식 16]

[0096] 

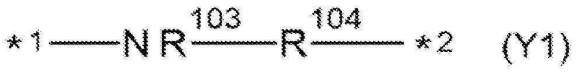
[0097] (식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0098] [화학식 17]

[0099] 

[0100] (식 중, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.)

[0101] [화학식 18]

[0102] 

[0103] (식 중, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0104] [23] 상기 L^1 및 L^2가, 동일한 기인, [19]~[22] 중 어느 것에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

[0105] [24] 상기 접착층이, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제 및 페놀 수지계 접착제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물을 이용하여 얻어지는 막인, [19]~[23] 중 어느 것에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

[0106] [25] 상기 접착제 성분 (S)가, 실록산계 접착제를 포함하는, [24]에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

[0107] [26] 상기 실록산계 접착제가, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는, [25]에 기재한 박리 및 용해용 조성물.

발명의 효과

[0108] 본 발명에 의해, 접착층을 그 표면에 갖는 반도체 기판 상으로부터, 간편한 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게 제거(세정)할 수 있는, 반도체 기판의 세정 방법, 그와 같은 세정 방법을 포함하는 가공된 반도체 기판의 제조 방법, 및 그와 같은 세정 방법에 이용되는 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0109] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 이러한 내용으로 한정되는 것은 아니다.

[0110] (반도체 기판의 세정 방법)

[0111] 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법은, 반도체 기판 상의 접착층을, 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 박리 및 용해하는 공정을 포함한다.

[0112] 박리 및 용해용 조성물은,

[0113] [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[0114] [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[0115] [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함한다.

[0116] [화학식 19]

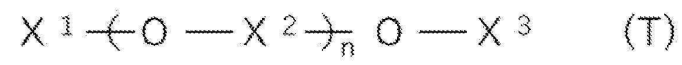
[0117] 

[0118] (식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

[0119] 박리 및 용해용 조성물은, 추가로

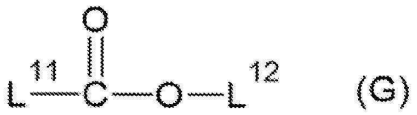
[0120] [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함해도 된다.

[0121] [화학식 20]

[0122] 

[0123] (식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[0124] [화학식 21]

[0125] 

[0126] (식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

[0127] <반도체 기판>

[0128] 반도체 기판 전체를 구성하는 주된 재질로는, 이런 종류의 용도에 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 실리콘, 실리콘 카바이드, 화합물 반도체 등을 들 수 있다.

[0129] 반도체 기판의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 원반상이다. 또한, 원반상의 반도체 기판은, 그 면의 형상이 완전한 원형일 필요는 없고, 예를 들면, 반도체 기판의 바깥 둘레는, 오리엔테이션 플랫이라고 불리는 직선부를 갖고 있어도 되고, 노치라고 불리는 벤 자리를 갖고 있어도 된다.

[0130] 원반상의 반도체 기판의 두께는, 반도체 기판의 사용 목적 등에 따라 적절히 정하면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 500~1,000㎛이다.

[0131] 원반상의 반도체 기판의 직경으로는, 반도체 기판의 사용 목적 등에 따라 적절히 정하면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 100~1,000㎜를 들 수 있다.

[0132] 반도체 기판은, 예를 들면, 웨이퍼이고, 그 구체예로는, 직경 300㎜, 두께 770㎛ 정도의 실리콘 웨이퍼 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0133] <접착층>

[0134] 반도체 기판 상의 접착층은, 예를 들면, 접착제 성분 (S)를 포함하는 접착제 조성물로부터 얻어지는 막이다.

[0135] 이와 같은 접착제 성분 (S)는, 이런 종류의 용도에 이용되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 실록산계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 에폭시 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착제, 폴리스티렌계 접착제, 폴리이미드 접착제, 페놀 수지계 접착제 등을 들 수 있다.

[0136] 이들 중에서도, 웨이퍼 등의 가공 시에는 적합한 접착능을 나타내고, 가공 후에는 적합하게 박리 가능하며, 또한 내열성도 뛰어난 점에서, 접착제 성분 (S)로는, 실록산계 접착제가 바람직하다.

[0137] <<접착제 조성물>>

[0138] 바람직한 양태에 있어서는, 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물은, 접착제 성분으로서, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 성분 (A)를 포함한다.

[0139] 또, 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물은, 바람직한 양태에 있어서 폴리오르가노실록산을 함유한다.

[0140] 성분 (A)는, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 성분이어도 되고, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')이어도 된다.

[0141] 다른 바람직한 양태에 있어서는, 성분 (A)는, 예를 들면, 성분 (A')의 일례로서의, 규소 원자에 결합한 탄소수 2~40의 알케닐기를 갖는 폴리오르가노실록산 (a1)과, Si-H기를 갖는 폴리오르가노실록산 (a2)와, 백금족 금속계 촉매 (A2)를 함유한다. 여기에서, 탄소수 2~40의 알케닐기는 치환되어 있어도 된다. 치환기로는, 예를 들면, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0142] 다른 바람직한 양태에 있어서는, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')는, SiO_2로 표시되는 실록산 단위(Q 단위), $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M 단위), $R^4R^5SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위

(D 단위) 및 $R^{6}SiO_{3/2}$로 표시되는 실록산 단위(T 단위)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단위를 포함하는 폴리실록산 (A1)과, 백금족 금속계 촉매 (A2)를 포함하고, 폴리실록산 (A1)은, SiO_2로 표시되는 실록산 단위(Q' 단위), $R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M' 단위), $R^{4'}R^{5'}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D' 단위) 및 $R^{6'}SiO_{3/2}$로 표시되는 실록산 단위(T' 단위)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단위를 포함하는 동시에, M' 단위, D' 단위 및 T' 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 폴리오르가노실록산 (a1')과, SiO_2로 표시되는 실록산 단위(Q" 단위), $R^{1"}R^{2"}R^{3"}SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M" 단위), $R^{4"}R^{5"}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D" 단위) 및 $R^{6"}SiO_{3/2}$로 표시되는 실록산 단위(T" 단위)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단위를 포함하는 동시에, M" 단위, D" 단위 및 T" 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 폴리오르가노실록산 (a2')를 포함한다.

[0143] 또한, (a1')는 (a1)의 일례이고, (a2')는, (a2)의 일례이다.

[0144] R^{1}~R^{6}은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자이고, 각각 독립하여, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기 또는 수소 원자를 나타낸다. 치환기로는, 예를 들면, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0145] $R^{1'}$~$R^{6'}$는, 규소 원자에 결합하는 기이고, 각각 독립하여, 치환되어 있어도 되는 알킬기 또는 치환되어 있어도 되는 알케닐기를 나타내지만, $R^{1'}$~$R^{6'}$ 중 적어도 하나는, 치환되어 있어도 되는 알케닐기이다. 치환기로는, 예를 들면, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0146] $R^{1"}$~$R^{6"}$는, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자이고, 각각 독립하여, 치환되어 있어도 되는 알킬기 또는 수소 원자를 나타내지만, $R^{1"}$~$R^{6"}$ 중 적어도 하나는, 수소 원자이다. 치환기로는, 예를 들면, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0147] 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기가 바람직하고, 그 탄소수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 1~40이며, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 보다 더 바람직하게는 10 이하이다.

[0148] 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 터셔리부틸기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않고, 그 탄소수는, 통상 1~14이며, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~6이다. 그중에서도 메틸기가 특히 바람직하다.

[0149] 치환되어 있어도 되는 환상 알킬기의 구체예로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등의 시클로알킬기, 비시클로부틸기, 비시클로펜틸기, 비시클로헥실기, 비시클로헵틸기, 비시클로옥틸기, 비시클로노닐기, 비시클로데실기 등의 비시클로알킬기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않고, 그

탄소수는, 통상 3~14이며, 바람직하게는 4~10, 보다 바람직하게는 5~6이다.

[0150] 알케닐기는, 직쇄상, 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 그 탄소수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 2~40이며, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 보다 더 바람직하게는 10 이하이다.

[0151] 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분기쇄상 알케닐기의 구체예로는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않고, 그 탄소수는, 통상 2~14이며, 바람직하게는 2~10, 보다 바람직하게는 1~6이다. 그중에서도, 에테닐기, 2-프로페닐기가 특히 바람직하다.

[0152] 치환되어 있어도 되는 환상 알케닐기의 구체예로는, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않고, 그 탄소수는, 통상 4~14이며, 바람직하게는 5~10, 보다 바람직하게는 5~6이다.

[0153] 상술한 바와 같이, 폴리실록산 (A1)은, 폴리오르가노실록산 (a1')과 폴리오르가노실록산 (a2')를 포함하는데, 폴리오르가노실록산 (a1')에 포함되는 알케닐기와, 폴리오르가노실록산 (a2')에 포함되는 수소 원자(Si-H기)가 백금족 금속계 촉매 (A2)에 의한 히드로실릴화 반응에 의해 가교 구조를 형성하여 경화된다. 그 결과, 경화막이 형성된다.

[0154] 폴리오르가노실록산 (a1')는, Q' 단위, M' 단위, D' 단위 및 T' 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단위를 포함하는 동시에, M' 단위, D' 단위 및 T' 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이다. 폴리오르가노실록산 (a1')로는, 이와 같은 조건을 만족시키는 폴리오르가노실록산을 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0155] Q' 단위, M' 단위, D' 단위 및 T' 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 바람직한 조합으로는, (Q' 단위와 M' 단위), (D' 단위와 M' 단위), (T' 단위와 M' 단위), (Q' 단위와 T' 단위와 M' 단위)를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0156] 또, 폴리오르가노실록산 (a1')에 포함되는 폴리오르가노실록산이 2종 이상 포함되는 경우, (Q' 단위와 M' 단위)와 (D' 단위와 M' 단위)와의 조합, (T' 단위와 M' 단위)와 (D' 단위와 M' 단위)와의 조합, (Q' 단위와 T' 단위와 M' 단위)와 (T' 단위와 M' 단위)와의 조합이 바람직하지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0157] 폴리오르가노실록산 (a2')는, Q" 단위, M" 단위, D" 단위 및 T" 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단위를 포함하는 동시에, M" 단위, D" 단위 및 T" 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이다. 폴리오르가노실록산 (a2')로는, 이와 같은 조건을 만족시키는 폴리오르가노실록산을 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0158] Q" 단위, M" 단위, D" 단위 및 T" 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 바람직한 조합으로는, (M" 단위와 D" 단위), (Q" 단위와 M" 단위), (Q" 단위와 T" 단위와 M" 단위)를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0159] 폴리오르가노실록산 (a1')는, 그 규소 원자에 알킬기 및/또는 알케닐기가 결합된 실록산 단위로 구성되는 것인데, $R^{1'}$~$R^{6'}$로 표시되는 전체 치환기 중에 있어서의 알케닐기의 비율은, 바람직하게는 0.1~50.0 몰%, 보다 바람직하게는 0.5~30.0 몰%이고, 나머지의 $R^{1'}$~$R^{6'}$는 알킬기로 할 수 있다.

[0160] 폴리오르가노실록산 (a2')는, 그 규소 원자에 알킬기 및/또는 수소 원자가 결합된 실록산 단위로 구성되는 것인데, $R^{1"}$~$R^{6"}$로 표시되는 모든 치환기 및 치환 원자 중에 있어서의 수소 원자의 비율은, 바람직하게는 0.1~50.0 몰%, 보다 바람직하게는 10.0~40.0 몰%이고, 나머지의 $R^{1"}$~$R^{6"}$는 알킬기로 할 수 있다.

[0161] 성분 (A)가 (a1)과 (a2)를 포함하는 경우, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 폴리오르가노실록산 (a1)에 포함되는 알케닐기와 폴리오르가노실록산 (a2)에 포함되는 Si-H 결합을 구성하는 수소 원자와의 몰비는, 1.0:0.5~1.0:0.66의 범위이다.

[0162] 폴리오르가노실록산 (a1), 폴리오르가노실록산 (a2) 등의 폴리실록산의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 각각, 통상 500~1,000,000이며, 본 발명의 효과를 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 바람직하게는 5,000~50,000이다.

[0163] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리오르가노실록산의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량 그리고 분산도는, 예를 들면, GPC 장치(도소(주) 제조 EcoSEC, HLC-8320GPC) 및 GPC 컬럼(도소(주) TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel

SuperMultiporeHZ-H)을 이용하고, 컬럼 온도를 40℃로 하며, 용리액(용출 용매)으로서 테트라히드로푸란을 이용하고, 유량(유속)을 0.35mL/분으로 하며, 표준 시료로서 폴리스티렌(쇼와 덴코(주) 제조, Shodex)을 이용하여, 측정할 수 있다.

[0164] 폴리오르가노실록산 (a1) 및 폴리오르가노실록산 (a2)의 점도는, 특별히 한정되지 않지만, 각각, 통상 10～1000000(mPa·s)이고, 본 발명의 효과를 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 바람직하게는 50～20000(mPa·s)이다. 또한, 폴리오르가노실록산 (a1) 및 폴리오르가노실록산 (a2)의 점도는, 25℃에 있어서 E형 회전 점도계로 측정한 값이다.

[0165] 폴리오르가노실록산 (a1)과 폴리오르가노실록산 (a2)는, 히드로실릴화 반응에 의해, 서로 반응하여 막이 된다. 따라서, 그 경화의 메커니즘은, 예를 들면 실라놀기를 매개로 한 그것과는 다르고, 그러므로, 어느 실록산도, 실라놀기나, 알킬옥시기와 같은 가수분해에 의해 실라놀기를 형성하는 관능기를 포함할 필요는 없다.

[0166] 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 접착제 조성물은, 폴리오르가노실록산 성분 (A')와 함께, 백금족 금속계 촉매 (A2)를 포함한다.

[0167] 이와 같은 백금계의 금속 촉매는, 폴리오르가노실록산 (a1)의 알케닐기와 폴리오르가노실록산 (a2)의 Si-H기와의 히드로실릴화 반응을 촉진하기 위한 촉매이다.

[0168] 백금계의 금속 촉매의 구체예로는, 백금흑, 염화제2백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알코올과의 반응물, 염화백금산과 올레핀류와의 착체, 백금 비스아세토아세테이트 등의 백금계 촉매를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0169] 백금과 올레핀류와의 착체로는, 예를 들면 디비닐테트라메틸디실록산과 백금과의 착체를 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0170] 백금족 금속계 촉매 (A2)의 양은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 폴리오르가노실록산 (a1) 및 폴리오르가노실록산 (a2)의 합계량에 대해, 1.0～50.0ppm의 범위이다.

[0171] 폴리오르가노실록산 성분 (A')는, 히드로실릴화 반응의 진행을 억제하는 목적으로, 중합 억제제 (A3)을 포함해도 된다.

[0172] 중합 억제제는, 히드로실릴화 반응의 진행을 억제할 수 있는 한 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 구체예로는, 1-에티닐-1-시클로헥사놀, 1,1-디페닐-2-프로핀-1-올 등의 알키닐 알코올 등을 들 수 있다.

[0173] 중합 억제제의 양은, 특별히 한정되지 않지만, 폴리오르가노실록산 (a1) 및 폴리오르가노실록산 (a2)의 합계량에 대해, 통상, 그 효과를 얻는 관점에서 1000.0ppm 이상이고, 히드로실릴화 반응의 과도한 억제를 방지하는 관점에서 10000.0ppm 이하이다.

[0174] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물은, 박리제 성분 (B)를 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 박리제 성분 (B)를, 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물에 포함시킴으로써, 얻어지는 접착층을 재현성 좋게 적합하게 박리할 수 있게 된다.

[0175] 이와 같은 박리제 성분 (B)로서, 전형적으로는, 폴리오르가노실록산을 들 수 있다. 어느 바람직한 양태에 있어서는, 그 구체예로는, 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산, 메틸기 함유 폴리오르가노실록산, 페닐기 함유 폴리오르가노실록산 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0176] 또, 그 외의 바람직한 양태에 있어서는, 박리제 성분 (B)로는, 폴리디메틸실록산을 들 수 있고, 당해 폴리디메틸실록산은 변성되어 있어도 된다. 변성되어 있어도 되는 폴리디메틸실록산으로는, 예를 들면, 에폭시기 함유 폴리디메틸실록산, 무변성의 폴리디메틸실록산, 페닐기 함유 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0177] 박리제 성분 (B)인 폴리오르가노실록산의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되지 않기는 하지만, 통상 100,000～2,000,000이고, 본 발명의 효과를 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 바람직하게는 200,000～1,200,000, 보다 바람직하게는 300,000～900,000이다. 또, 그 분산도는, 특별히 한정되지 않기는 하지만, 통상 1.0～10.0이며, 적합한 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점 등에서, 바람직하게는 1.5～5.0, 보다 바람직하게는 2.0～3.0이다. 또한, 중량 평균 분자량 및 분산도는, 폴리오르가노실록산에 관한 상술의 방법으로 측정할 수 있다.

[0178] 박리제 성분 (B)인 폴리오르가노실록산의 복소 점도는, 25℃에서 레오미터(예를 들면, 안톤파(주) 제조 레오미

터 MCR-302)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0179] 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산으로는, 예를 들면, $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D^{10} 단위)를 포함하는 것을 들 수 있다.

[0180] R^{11}은, 규소 원자에 결합하는 기이고, 알킬기를 나타내며, R^{12}는, 규소 원자에 결합하는 기이고, 에폭시기 또는 에폭시기를 포함하는 유기기를 나타내며, 알킬기의 구체예로는, 상술의 예시를 들 수 있다.

[0181] 에폭시기를 포함하는 유기기에 있어서의 에폭시기는, 그 외의 환과 축합하지 않고, 독립한 에폭시기여도 되며, 1,2-에폭시시클로헥실기와 같이, 그 외의 환과 축합환을 형성하고 있는 에폭시기여도 된다.

[0182] 에폭시기를 포함하는 유기기의 구체예로는, 3-글리시독시프로필, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0183] 본 발명에 있어서, 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산의 바람직한 일례로는, 에폭시기 함유 폴리디메틸실록산을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

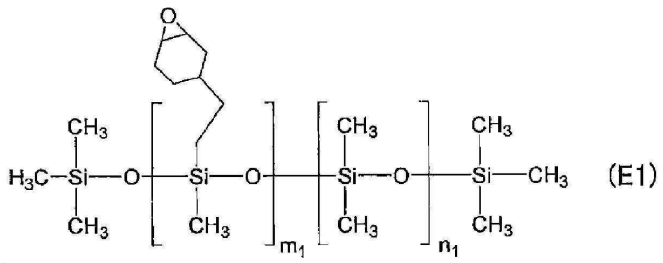
[0184] 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산은, 상술의 실록산 단위(D^{10} 단위)를 포함하는 것이지만, D^{10} 단위 이외에, Q 단위, M 단위 및/또는 T 단위를 포함해도 된다.

[0185] 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, D^{10} 단위만으로 이루어지는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 Q 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 Q 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{10} 단위와 Q 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 등을 들 수 있다.

[0186] 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산은, 에폭시가(epoxy value)가 0.1~5인 에폭시기 함유 폴리디메틸실록산이 바람직하다. 또, 그 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 통상 1,500~500,000이고, 접착제 중에서의 석출 억제의 관점에서, 바람직하게는 100,000 이하이다.

[0187] 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, 식 (E1)~(E3)으로 표시되는 것을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0188] [화학식 22]

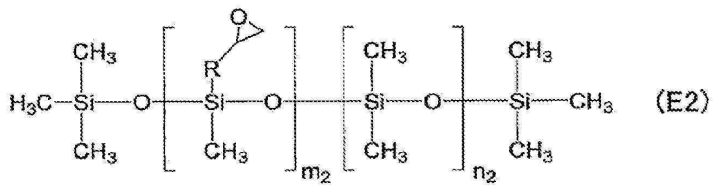


(E1)

[0189]

[0190] (m_1 및 n_1은, 각 반복 단위의 수를 나타내고, 양(正)의 정수이다.)

[0191] [화학식 23]

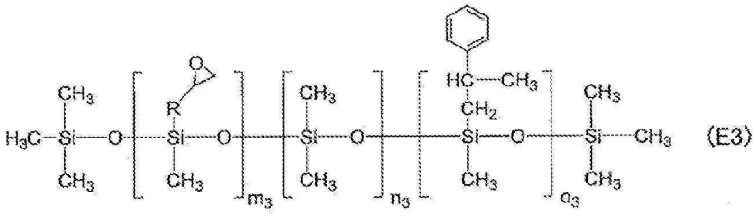


(E2)

[0192]

[0193] (m_2 및 n_2는, 각 반복 단위의 수를 나타내고, 양의 정수이며, R은, 탄소수 1~10의 알킬렌기이다.)

[0194] [화학식 24]



(E3)

[0195]

[0196] (m_3, n_3 및 o_3은, 각 반복 단위의 수를 나타내고, 양의 정수이며, R은, 탄소수 1~10의 알킬렌기이다.)

[0197] 메틸기 함유 폴리오르가노실록산으로는, 예를 들면, $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D^{200} 단위)를 포함하는 것, 바람직하게는 $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D^{20} 단위)를 포함하는 것을 들 수 있다.

[0198] R^{210} 및 R^{220}은, 규소 원자에 결합하는 기이고, 각각 독립하여, 알킬기를 나타내지만, 적어도 한쪽은 메틸기이며, 알킬기의 구체예로는, 상술의 예시를 들 수 있다.

[0199] R^{21}은, 규소 원자에 결합하는 기이고, 알킬기를 나타내며, 알킬기의 구체예로는, 상술의 예시를 들 수 있다. 그 중에서도, R^{21}로는, 메틸기가 바람직하다.

[0200] 본 발명에 있어서, 메틸기 함유 폴리오르가노실록산의 바람직한 일례로는, 폴리디메틸실록산을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

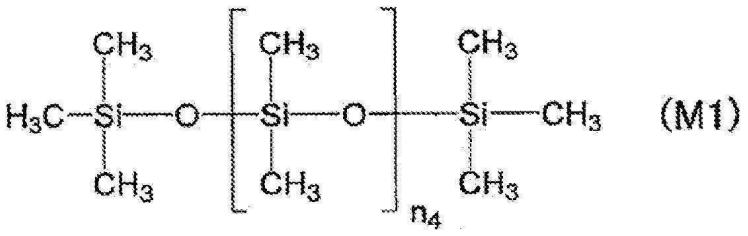
[0201] 메틸기 함유 폴리오르가노실록산은, 상술의 실록산 단위(D^{200} 단위 또는 D^{20} 단위)를 포함하는 것이지만, D^{200} 단위 및 D^{20} 단위 이외에, Q 단위, M 단위 및/또는 T 단위를 포함해도 된다.

[0202] 본 발명의 어느 양태에 있어서는, 메틸기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, D^{200} 단위만으로 이루어지는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 Q 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 Q 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{200} 단위와 Q 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산을 들 수 있다.

[0203] 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 메틸기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, D^{20} 단위만으로 이루어지는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 Q 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 Q 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{20} 단위와 Q 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산을 들 수 있다.

[0204] 메틸기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, 식 (M1)으로 표시되는 것을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0205] [화학식 25]



(M1)

[0206]

[0207] (n_4는, 반복 단위의 수를 나타내고, 양의 정수이다.)

[0208] 페닐기 함유 폴리오르가노실록산으로는, 예를 들면, $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$로 표시되는 실록산 단위(D^{30} 단위)를 포함하는 것을 들 수 있다.

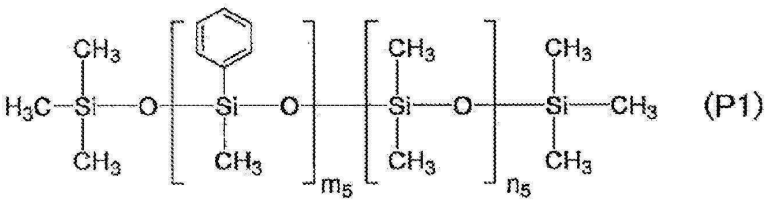
[0209] R^{31}은, 규소 원자에 결합하는 기이고, 페닐기 또는 알킬기를 나타내며, R^{32}는, 규소 원자에 결합하는 기이고, 페닐기를 나타내며, 알킬기의 구체예로는, 상술의 예시를 들 수 있지만, 메틸기가 바람직하다.

[0210] 페닐기 함유 폴리오르가노실록산은, 상술의 실록산 단위(D^{30} 단위)를 포함하는 것이지만, D^{30} 단위 이외에, Q 단위, M 단위 및/또는 T 단위를 포함해도 된다.

[0211] 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 페닐기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, D^{30} 단위만으로 이루어지는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 Q 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 Q 단위와 M 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산, D^{30} 단위와 Q 단위와 M 단위와 T 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산을 들 수 있다.

[0212] 페닐기 함유 폴리오르가노실록산의 구체예로는, 식 (P1) 또는 (P2)로 표시되는 것을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0213] [화학식 26]

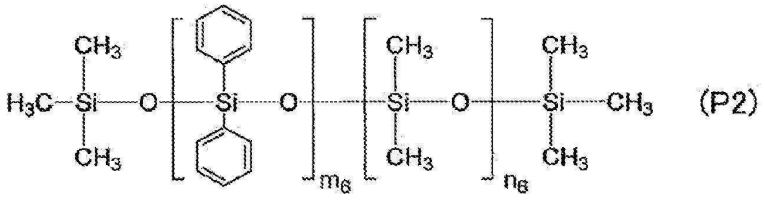


(P1)

[0214]

[0215] (m_5 및 n_5는, 각 반복 단위의 수를 나타내고, 양의 정수이다.)

[0216] [화학식 27]



(P2)

[0217]

[0218] (m_6 및 n_6은, 각 반복 단위의 수를 나타내고, 양의 정수이다.)

[0219] 박리제 성분 (B)인 폴리오르가노실록산은, 시판품이어도 되고, 합성한 것이어도 된다.

[0220] 폴리오르가노실록산의 시판품으로는, 예를 들면, 바커 케미사 제조의 제품인 WACKERSILICONE FLUID AK 시리즈(AK 50, AK 350, AK 1000, AK 10000, AK 1000000)나 GENIOPLAST GUM, 신에츠 가가쿠 고교(주) 제조 디메틸실리콘 오일(KF-96L, KF-96A, KF-96, KF-96H, KF-69, KF-965, KF-968), 환상 디메틸실리콘 오일(KF-995); 겔레스트사 제조 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산(상품명 CMS-227, ECMS-327), 신에츠 가가쿠 고교(주) 제조 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산(KF-101, KF-1001, KF-1005, X-22-343), 다우코닝사 제조 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산(BY16-839); 겔레스트사 제조 페닐기 함유 폴리오르가노실록산(PMM-1043, PMM-1025, PDM-0421, PDM-0821), 신에츠 가가쿠 고교(주) 제조 페닐기 함유 폴리오르가노실록산(KF50-3000CS), MOMENTIVE사 제조 페닐기 함유 폴리오르가노실록산(TSF431, TSF433) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0221] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물은, 경화되는 성분 (A)와 함께, 박리제 성분 (B)를 포함하고, 보다 바람직한 양태에 있어서는, 박리제 성분 (B)로서, 폴리오르가노실록산이 포함된다.

[0222] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물의 일례는, 경화되는 성분 (A)와 박리제 성분 (B)를, 임의의 비율로 포함할 수 있지만, 접착성과 박리성의 밸런스를 고려하면, 경화되는 성분 (A)와 박리제 성분 (B)의 비율은, 질량비〔(A):(B)〕로, 바람직하게는 99.995:0.005~30:70, 보다 바람직하게는 99.9:0.1~75:25이다.

[0223] 즉, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')가 포함되는 경우, 성분 (A')와 박리제 성분 (B)의 비율은, 질량비〔(A'):(B)〕로, 바람직하게는 99.995:0.005~30:70, 보다 바람직하게는 99.9:0.1~75:25이다.

[0224] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물은, 점도의 조정 등을 목적으로, 용매를 포함하고 있어도 되고, 그 구체예로는, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0225] 보다 구체적으로는, 용매로는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 이소도데칸, 멘탄, 리모넨, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 쿠멘, MIBK(메틸이소부틸 케톤), 초산(酢酸) 부틸, 디이소부틸 케톤, 2-옥타논, 2-노나논, 5-노나논 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 이와 같은 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0226] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물이 용매를 포함하는 경우, 그 함유량은, 원하는 조성물의 점도, 채용하는 도포 방법, 제작하는 박막의 두께 등을 감안하여 적절히 설정되는 것이기는 하지만, 조성물 전체에 대해, 10~90 질량% 정도의 범위이다.

[0227] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물의 점도는, 특별히 한정되지 않지만, 25℃에서, 통상 500~20,000mPa·s이며, 바람직하게는 1,000~5,000mPa·s이다. 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물의 점도는, 이용하는 도포 방법, 원하는 막 두께 등의 각종 요소를 고려하여, 이용하는 용매의 종류나 그들의 비율, 막 구성 성분 농도 등을 변경함으로써 조정 가능하다.

[0228] 본 발명에 있어서, 막 구성 성분이란, 조성물에 포함되는 용매 이외의 성분을 의미한다.

[0229] 본 발명에서 이용하는 접착제 조성물의 일례는, 성분 (A)와, 박리제 성분 (B)와, 이용하는 경우에는 용매를 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0230] 그 혼합 순서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용이하게 또한 재현성 좋게 박리용 접착제 조성물을 제조할 수 있는 방법의 일례로는, 예를 들면, 성분 (A)와 박리제 성분 (B)를 용매에 용해시키는 방법이나, 성분 (A)와 박리제 성분 (B)의 일부를 용매에 용해시키고, 나머지를 용매에 용해시켜, 얻어진 용액을 혼합하는 방법을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또한, 접착제 조성물을 조제할 때, 성분이 분해되거나 변질되거나 하지 않는 범위에서, 적절히 가열해도 된다.

[0231] 본 발명에 있어서는, 이물을 제거하는 목적으로, 접착제 조성물을 제조하는 도중에 또는 모든 성분을 혼합한 후에, 이용하는 용매나 용액 등을 필터 등을 이용하여 여과해도 된다.

[0232] 접착층의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 양호한 박리 효과를 재현성 좋게 얻기 위한 관점에서, 바람직하게는 10~100㎛이고, 보다 바람직하게는 20~50㎛이다.

[0233] <박리 및 용해용 조성물>

[0234] 박리 및 용해용 조성물은, 반도체 기판으로부터 접착층을 없애기 위해, 반도체 기판의 세정 방법에 이용되는 조성물이다.

[0235] 박리 및 용해용 조성물에는, 접착층에 대해 팽윤시켜 반도체 기판으로부터 접착층을 박리하기 위한 성분과, 접착층을 용해시키기 위한 성분이 포함되어 있다.

[0236] 구체적으로는, 박리 및 용해용 조성물은,

[0237] [Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염,

[0238] [Ⅱ] 성분: 아미드계 용매, 및

[0239] [Ⅲ] 성분: 하기 식 (L)로 표시되는 용매를 포함한다.

[0240] [화학식 28]



[0241]

[0242] (식 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.)

[0243] 박리 및 용해용 조성물은, 추가로

[0244] [Ⅳ] 성분: 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매를 포함해도 된다.

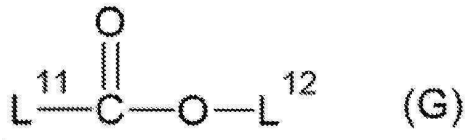
[0245] [화학식 29]



[0246]

[0247] (식 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.)

[0248] [화학식 30]



[0249]

[0250] (식 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.)

[0251] <<[Ⅰ] 성분: 제4급 암모늄염>>

[0252] 제4급 암모늄염은, 제4급 암모늄 양이온과, 음이온으로 구성되는 것으로서, 이런 종류의 용도에 이용되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0253] 제4급 암모늄염은, 접착층을 용해시키기 위한 성분으로서 유효하다.

[0254] 이와 같은 제4급 암모늄 양이온으로는, 전형적으로는, 테트라(탄화수소)암모늄 양이온을 들 수 있다. 한편 그것과 쌍을 이루는 음이온으로는, 수산화물 이 온(OH^-); 불소 이온(F^-), 염소 이온(Cl^-), 브롬 이온(Br^-), 요오드 이온(I^-) 등의 할로겐 이온; 테트라플루오로붕산 이온(BF_4^-); 헥사플루오로인산 이온(PF_6^-) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0255] 제4급 암모늄염은, 바람직하게는 함할로겐 제4급 암모늄염이고, 보다 바람직하게는 함불소 제4급 암모늄염이다.

[0256] 제4급 암모늄염 중, 할로겐 원자는, 양이온에 포함되어 있어도, 음이온에 포함되어 있어도 되지만, 바람직하게는 음이온에 포함된다.

[0257] 바람직한 일양태에 있어서는, 함불소 제4급 암모늄염은, 불화 테트라(탄화수소)암모늄이다.

[0258] 불화 테트라(탄화수소)암모늄에 있어서의 탄화수소기의 구체예로는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 알키닐기, 탄소수 6~20의 아릴기 등을 들 수 있다.

[0259] 보다 바람직한 일양태에 있어서는, 불화 테트라(탄화수소)암모늄은, 불화 테트라알킬암모늄을 포함한다.

[0260] 불화 테트라알킬암모늄의 구체예로는, 불화 테트라메틸암모늄, 불화 테트라에틸암모늄, 불화 테트라프로필암모늄, 불화 테트라부틸암모늄(테트라부틸암모늄 플루오리드라고도 한다) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 그중에서도, 불화 테트라부틸암모늄이 바람직하다.

[0261] 불화 테트라(탄화수소)암모늄 등의 제4급 암모늄염은, 수화물을 이용해도 된다. 또, 불화 테트라(탄화수소)암모늄 등의 제4급 암모늄염은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0262] 제4급 암모늄염의 양은, 박리 및 용해용 조성물에 포함되는 용매에 용해하는 한 특별히 제한되는 것은 아니지만, 소량 함유시키는 쪽이, 후술하는 세정 공정에 있어서의 다이싱 테이프의 대미지의 문제를 유효하게 방지할 수 있기 때문에, 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 박리 및 용해용 조성물에 대해, 통상 0.1~5 질량%이다.

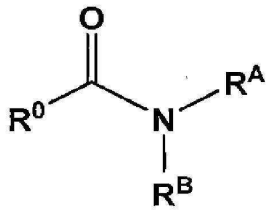
[0263] <<[Ⅱ] 성분: 아미드계 용매>>

[0264] 아미드계 용매는, 제4급 암모늄염을 양호하게 용해시켜, 균일성이 뛰어난 박리 및 용해용 조성물을 얻기 위한 성분으로서 유효하다.

[0265] 아미드계 용매는, 질소 원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 탄소 원자수 4 이상의 N-치환 아미드 화합물인 것이 바람직하다.

[0266] 아미드계 용매의 적합한 일례로는, 하기 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체를 들 수 있다.

[0267] [화학식 31]



(Z)

[0268]

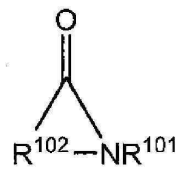
[0269] 식 중, R^0은, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, 에틸기, 이소프로필기가 바람직하며, 에틸기가 보다 바람직하다. R^A 및 R^B는, 각각 독립하여, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. 탄소수 1~4의 알킬기는 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 되고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기 등을 들 수 있다. 이들 중, R^A 및 R^B로는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 모두 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하며, 모두 메틸기가 보다 더 바람직하다.

[0270] 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체로는, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, N-에틸-N-메틸프로피온아미드, N,N-디메틸낙산아미드, N,N-디에틸낙산아미드, N-에틸-N-메틸낙산아미드, N,N-디메틸이소낙산아미드, N,N-디에틸이소낙산아미드, N-에틸-N-메틸이소낙산아미드 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드가 바람직하고, N,N-디메틸프로피온아미드가 보다 바람직하다.

[0271] 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체는, 대응하는 카르복시산 에스테르와 아민의 치환 반응에 의해 합성해도 되고, 시판품을 사용해도 된다.

[0272] 바람직한 아미드계 용매의 다른 일례로는, 예를 들면, 락탐 화합물 등을 포함하는 식 (Y)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0273] [화학식 32]

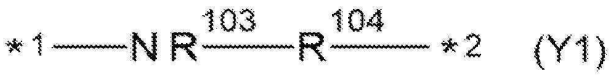


(Y)

[0274]

[0275] 식 (Y)에 있어서, R^{101}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{102}는 탄소수 1~6의 알킬렌기 또는 하기 식 (Y1)으로 표시되는 기를 나타낸다.

[0276] [화학식 33]

[0277] 

[0278] R^{102}의 탄소수 1~6의 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등을 들 수 있고, 탄소수 1~6의 알킬렌기의 구체예로는, 메틸렌기, 에틸렌 기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0279] 식 (Y1)에 있어서, R^{103}은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R^{104}는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타내며, *1은 식 (Y) 중 탄소 원자에 결합하는 결합손을 나타내고, *2는 식 (Y) 중 질소 원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0280] 식 (Y)로 표시되는 락탐 화합물의 구체예로는, α-락탐 화합물, β-락탐 화합물, γ-락탐 화합물, δ-락탐 화합물 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0281] 바람직한 일양태에 있어서는, 식 (Y)로 표시되는 락탐 화합물은, 1-알킬-2-피롤리돈(N-알킬-γ-부티로락탐)을 포함하고, 보다 바람직한 일양태에 있어서는, N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 N-에틸피롤리돈(NEP)을 포함하며, 보다 더 바람직한 일양태에 있어서는, N-메틸피롤리돈(NMP)을 포함한다.

[0282] 또, 식 (Y)로 표시되는 화합물의 바람직한 일양태로서, 예를 들면, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논도 들 수 있다.

[0283] [Ⅱ] 성분 중, 화학 물질에 대한 사용에 관한 규제에 의거하는 작업상의 제약을 고려하면, 식 (Z)로 표시되는 산아미드 유도체를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0284] 박리 및 용해용 조성물 중에 있어서의 아미드계 용매의 함유량으로는, 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 70 질량% 이하로 할 수 있다.

[0285] 또, 아미드계 용매의 함유량은, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 10~55 질량%가 바람직하고, 20~50 질량%가 보다 바람직하며, 20~45 질량%가 더욱 바람직하고, 20~40 질량%가 특히 바람직하다.

[0286] 또한, 본 발명에서는, 혼합하는 용매의 함유량은, 수산기(-OH)를 갖지 않는 용매인 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때의 비율로 규정한다.

[0287] 이에 따라, 물, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 프로톤성 용매는, 함유 비율의 기준에 포함시키지 않는다.

[0288] 비프로톤성 용매란, 본 발명에서는, 예를 들면, N,N-디메틸프로피온아미드, 디부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 초산 부틸 등을 말하고, 이들의 합계량을 토대로 혼합 비율을 구할 수 있다.

[0289] <<[Ⅲ] 성분: 식 (L)로 표시되는 용매>>

[0290] 하기 식 (L)로 표시되는 용매는, 접착층을 팽윤시켜, 반도체 기판으로부터 접착층을 박리시키기 위한 성분으로서 유효하다.

[0291] [화학식 34]

[0292] 

[0293] 상기 식 (L) 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립하여, 탄소수 2~5의 알킬기를 나타내고, L^3은, O 또는 S를 나타낸다.

[0294] L^1 및 L^2는, 동일한 기여도, 다른 기여도 되지만, 입수성의 관점에서, 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0295] 탄소수 2~5의 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 되지만, 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점 등에서, 바람직하게는, 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기이고, 보다 바람직하게는 직쇄상이다.

[0296] 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기의 구체예로는, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0297] 환상 알킬기의 구체예로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0298] 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현으로부터, 탄소수 2~5의 알킬기는, 바람직하게는, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기이고, 보다 바람직하게는, 에틸기, n-프로필기 또는 n-부틸기이다.

[0299] 보다 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점, 화합물의 입수 용이성의 관점 등에서, L^1 및 L^2는, 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0300] 보다 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점, 화합물의 입수 용이성의 관점 등에서, 식 (L)로 표시되는 유기 용매의 바람직한 예로는, 디(n-부틸) 에테르, 디에틸 에테르, 디(n-펜틸) 에테르, 디(n-프로필) 술피드 등을 들 수 있다.

[0301] 박리 및 용해용 조성물 중에 있어서의 식 (L)로 표시되는 용매의 함유량으로는, 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 30 질량% 이상으로 할 수 있다.

[0302] 박리 및 용해용 조성물 중에 있어서의 식 (L)로 표시되는 용매의 함유량으로는, 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 30 질량% 이상이 바람직하고, 31 질량% 이상이 보다 바람직하며, 40 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이하가 바람직하며, 80 질량% 이하가 보다 바람직하다. 이러한 상한치와 하한치는 어떤한 조합이어도 된다. 따라서, 식 (L)로 표시되는 용매의 함유량으로는, 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 30~90 질량%가 바람직하고, 40~80 질량%가 보다 바람직하다.

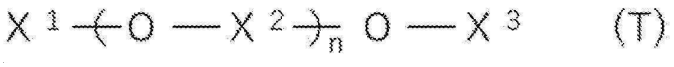
[0303] 또한, 박리 및 용해용 조성물 중에 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 [Ⅳ] 성분의 용매를 임의량 함유시켜, 식 (L)로 표시되는 [Ⅲ] 성분의 용매와 혼합시킬 수 있는데, 그 경우, [Ⅲ] 성분과 [Ⅳ] 성분을 모두 더한 함유량은, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 30~90 질량%인 것이 바람직하다.

[0304] 또, 박리 및 용해용 조성물 중에 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 [Ⅳ] 성분의 용매를 함유시키는 경우, 특히 [Ⅳ] 성분이 식 (G)로 표시되는 성분이면, [Ⅳ] 성분을 함유시키는 것에 의한 [Ⅱ] 성분과 [Ⅲ] 성분과의 상용성을 향상시킨다는 효과에 더하여, 접착제의 박리 효과를 보다 높일 수 있기 때문에, 박리 및 용해용 조성물 중에 [Ⅲ] 성분인 식 (L)로 표시되는 성분이 30 질량% 이상 함유되어 있으면, [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 식 (G)로 표시되는 [Ⅳ] 성분을 포함하는 박리 및 용해용 조성물은, 본 발명의 효과를 양호하게 나타내는 조성물이 된다.

[0305] <<[Ⅳ] 성분: 식 (T) 또는 식 (G)로 표시되는 용매>>

[0306] 하기 식 (T) 또는 하기 식 (G)로 표시되는 용매는, 상기 [Ⅰ] 성분인 제4급 암모늄염을 함유하는 박리 및 용해용 조성물에 있어서, 상기 [Ⅱ] 성분인 아미드계 용매와 상기 [Ⅲ] 성분인 상기 식 (L)로 표시되는 용매의 상용성을 높이기 위한 조정 성분으로서 유효하다.

[0307] [화학식 35]

[0308] 

[0309] 식 (T) 중, X^1 및 X^3은, 각각 독립하여, 알킬기, 또는 아실기(X^4-C(=O)-)를 나타내고, X^2는, 알킬렌기를 나타내며, n은, 2 또는 3을 나타낸다. X^4는, 알킬기를 나타낸다.

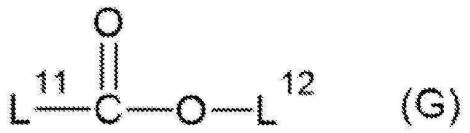
[0310] X^1 및 X^3로 나타내는 알킬기로는, 예를 들면, 탄소수 1~4의 알킬기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

[0311] X^2로 나타내는 알킬렌기로는, 예를 들면, 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,2-프로필렌기 등을 들 수 있다.

[0312] X^4로 나타내는 알킬기로는, 예를 들면, 탄소수 1~4의 알킬기를 들 수 있고, X^1이나 X^3와 마찬가지인 알킬기를 들 수 있다.

[0313] 식 (T)로 표시되는 용매의 바람직한 예로는, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 등을 들 수 있다.

[0314] [화학식 36]

[0315] 

[0316] 식 (G) 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다.

[0317] 상기 식 (G) 중, L^{11} 및 L^{12}는, 각각 독립하여, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내는데, L^{11}의 알킬기의 탄소수와 L^{12}의 알킬기의 탄소수의 합계는, 7 이하이다. 이와 같은 탄소수로 함으로써, 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현할 수 있다.

[0318] 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 되지만, 바람직하게는, 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기이고, 보다 바람직하게는, 직쇄상 알킬기이다.

[0319] 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0320] 환상 알킬기의 구체예로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등의 시클로알킬기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0321] 보다 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 상기 L^{11}은, 바람직하게는 메틸기이고, 또, 상기 L^{12}는, 바람직하게는 부틸기 또는 펜틸기이다.

[0322] 보다 단시간에서의 접착층의 박리를 재현성 좋게 실현하는 관점, 화합물의 입수 용이성의 관점 등에서, 식 (G)로 표시되는 유기 용매의 바람직한 예로는, 초산 부틸, 초산 펜틸 등을 들 수 있다.

[0323] 박리 및 용해용 조성물 중에 있어서의 식 (T) 또는 식 (G)로 표시되는 용매의 함유량으로는, 박리 및 용해용 조성물 중, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 0.1~60 질량%가 바람직하고, 5~40 질량%가 보다 바람직하며, 5~35 질량%가 더욱 바람직하고, 5~31 질량% 이하가 더욱더 바람직하며, 5~30 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0324] 또한, 박리 및 용해용 조성물이, 식 (T) 또는 식 (G)로 표시되는 [Ⅳ] 성분을 함유하는 경우, [Ⅲ] 성분과 [Ⅳ] 성분을 모두 더한 함유량은, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 상술한 바와 같이 30~90 질량%인 것이 바람직하지만, 더욱 상세하게 기술하면, 40~90 질량%가 보다 바람직하고, 45~90 질량%가 더욱 바람직하며, 50~80 질량%가 더욱더 바람직하고, 55~80 질량%가 특히 바람직하며, 60~80 질량%가 특히 더 바람직하다.

[0325] <<박리 및 용해하는 공정>>

[0326] 본 발명에 있어서는, 반도체 기판 상의 접착층에 대해, 박리 및 용해용 조성물을 계속적으로 접촉시킨다. 이 세정 조작을 행함으로써, 상기 접착층을 팽윤시켜 박리하는 것과 상기 접착층을 용해시키는 것이 함께 행하여진다. 하나의 세정용 조성물을 이용한 세정 조작으로, 접착층의 팽윤 및 박리와 용해가 함께 행하여짐으로써, 간단한 세정 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게, 반도체 기판으로부터 접착층을 제거(세정)할 수 있다.

[0327] 또한, 본 발명에 있어서, 제거(세정)하다란, 반도체 기판으로부터 접착층이 제거되는 것을 말하며, 접착층이 팽윤하여 반도체 기판으로부터 박리되는 경우도, 접착층이 용해하여 용액 중에 녹아 반도체 기판으로부터 없어지는 경우도, 「제거(세정)」에 포함된다.

[0328] 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물에 계속적으로 접촉시키는 방법은, 반도체 기판 상의 접착층이, 박리 및 용해용 조성물에 시간적 계속성을 갖고 접촉하는 한 특별히 한정되는 것은 아니고, 이 시간적 계속성에는, 접착층이 항상 박리 및 용해용 조성물에 접촉하고 있는 경우뿐만 아니라, 예를 들면, 접착층과 유기 용매와의 접촉을 일정 시간 행한 후, 당해 접촉을 한번 휴지하고, 재차 당해 접촉을 행하는 경우나 이것을 반복하는 경우도 포함되며, 또, 반도체 기판 상의 접착층 전체가 박리 및 용해용 조성물에 접촉하고 있는 경우뿐만 아니라, 접착층의 일부가 박리 및 용해용 조성물에 접촉하고 있는 경우도 포함되지만, 보다 효과적인 세정을 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 반도체 기판 상의 접착층이, 박리 및 용해용 조성물에 항상 접촉하고 있는 양태가 바람직하고, 또, 반도체 기판 상의 접착층 전체가, 박리 및 용해용 조성물에 접촉하고 있는 양태가 바람직하다.

[0329] 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 반도체 기판 상의 접착층을, 상기 접착층을 박리 및 용해용 조성물에 침지시킴으로써 팽윤 및 용해시켜, 반도체 기판으로부터 제거하거나 또는 반도체 기판 상의 접착층을, 상기 접착층 상에 계속적으로 박리 및 용해용 조성물을 공급함으로써 팽윤 및 용해시켜, 반도체 기판으로부터 제거한다.

[0330] 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물에 침지하기 위해서는, 예를 들면, 접착층이 부착된 반도체 기판을 박리 및 용해용 조성물에 침지하면 된다.

[0331] 침지 시간은, 접착층의 팽윤 및 용해가 일어나, 접착층이 반도체 기판으로부터 박리되기까지의 시간으로 하고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 보다 효과적인 세정을 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 5초 이상이며, 프로세스 상의 스루풋의 관점에서, 5분 이하이다.

[0332] 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물에 침지시킬 때, 박리 및 용해용 조성물 중에서 접착층이 부착된 반도체 기판을 움직이거나, 박리 및 용해용 조성물을 대류시키거나, 초음파에 의해 박리 및 용해용 조성물을 진동시키는 등 하여, 접착층의 제거(세정)를 촉진해도 된다.

[0333] 박리 및 용해용 조성물 중에서 접착층이 부착된 반도체 기판을 움직이기 위해서는, 예를 들면, 요동(搖動) 세정기, 패들식 세정기 등을 이용하면 되고, 이와 같은 세정기를 이용하면, 접착층이 부착된 반도체 기판을 얹은 대(臺)가 상하 또는 좌우로 움직이거나 또는 회전함으로써, 반도체 기판 상의 접착층이 상대적으로 대류를 받거나, 또는 그 움직임 또는 회전에 의해 생긴 대류를 반도체 기판 상의 접착층이 받아, 반도체 기판 상의 접착층의 팽윤 및 용해뿐만 아니라, 반도체 기판으로부터의 접착층의 박리 및 용해가 촉진된다.

[0334] 박리 및 용해용 조성물을 대류시키기 위해서는, 상술의 요동 세정기나 패들식 세정기 외에, 예를 들면, 전형적으로는, 접착층이 부착된 반도체 기판은 스테이지 등에 고정된 상태에서, 그 주위의 박리 및 용해용 조성물이 교반기에 의해 대류하고 있는 상태를 실현할 수 있는 대류 세정기를 이용하면 된다.

[0335] 초음파에 의해 박리 및 용해용 조성물을 진동시키기 위해서는, 초음파 세정기나 초음파 프로브를 이용하면 되고, 그 조건은, 통상, 20kHz～5MHz이다.

[0336] 반도체 기판 상의 접착층 상에 계속적으로 박리 및 용해용 조성물을 공급하기 위해서는, 반도체 기판 상의 접착층을 향하여 박리 및 용해용 조성물을 계속적으로 닿게 하면 된다. 일례를 들면, 반도체 기판 상의 접착층이 위를 향하고 있는 경우이면, 예를 들면, 반도체 기판 상의 접착층의 위쪽(비스듬한 위쪽을 포함한다)으로부터, 세정 장치의 노즐 등에 의해, 막대상(棒狀) 또는 안개상(霧狀)의, 바람직하게는 막대상의 박리 및 용해용 조성물을 반도체 기판 상의 접착층의 위에 시간적 계속성을 갖고 공급한다. 이 경우에 있어서의 시간적 계속성도, 반도체 기판 상의 접착층의 위에 박리 및 용해용 조성물이 항상 공급되는 경우뿐만 아니라, 예를 들면, 박리 및 용해용 조성물의 공급을 일정 시간 행한 후, 당해 공급을 한번 휴지하고, 재차 당해 공급을 행하는 경우나 이것을 반복하는 경우도 포함되지만, 보다 효과적인 세정을 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 박리 및 용해용 조성물

은, 반도체 기판 상의 접착층의 위에 항상 공급되는 것이 바람직하다.

[0337] 반도체 기판 상의 접착층의 위에 박리 및 용해용 조성물을 막대상으로 공급할 때, 그 유량은, 통상 200～500mL/분이다.

[0338] 본 발명의 어느 양태에 있어서는, 박리 및 용해용 조성물에 항상 접촉하고 있는 상태를 실현하기 위해, 예를 들면 증기 세정기를 이용하여, 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물의 증기와 접촉시켜도 된다.

[0339] 본 발명의 반도체의 세정 방법을 이용하면, 상술한 바와 같이, 접착층의 팽윤 및 박리와 용해가 함께 행하여짐으로써, 간단한 세정 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게, 반도체 기판으로부터 접착층을 제거(세정)할 수 있다. 그러나, 그 효과 이외에도, 본 발명의 반도체의 세정 방법을 이용하면, 세정 공정에 있어서의 다이싱 테이프의 대미지를 방지할 수 있다.

[0340] 예를 들면, 반도체 웨이퍼는 연마되어 박화된 후, 해당 박화 후의 반도체 웨이퍼는 다이싱 테이프에 마운트되고, 그 후 반도체 웨이퍼와 지지체는 분리(박리)된다. 지지체가 분리(박리)된 후, 반도체 웨이퍼측에 잔존한 접착층은, 반도체 웨이퍼 상으로부터 제거되기 위해 세정제 조성물로 세정된다. 그때, 세정제 조성물로서, 상기 특허문헌 1 및 2의 세정제 조성물과 같은 접착제 잔류물을 용해하여 없애고자 하는 타입의 세정제 조성물을 이용하면, 다이싱 테이프의 표면이 변화하여, 다이싱 테이프가 대미지를 받는다(하기 실시예의 란에 기재한 [비교예 2-1]의 결과를 참조).

[0341] 그러나, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 접착층 부착 반도체 기판을 세정하면, 접착층의 대부분을 단시간에 박리할 수 있고, 박리 후에 소량 남은 접착층도, 박리 및 용해용 조성물 중의 용해 성분에 의해 용해되는 점에서, 점착층을 없애는 전체 제거(세정) 시간은 짧아도 되어, 세정 공정에 있어서의 다이싱 테이프의 대미지를 유효하게 방지할 수 있다. 또, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물 중에는, 접착층을 용해시키기 위한 성분뿐만 아니라, 접착층을 팽윤시켜 박리시키기 위한 성분도 포함되어 있는데, 그것에 의해, 조성물 중에 있어서의 용해 성분, 즉 [Ⅰ] 성분(제4급 암모늄염)이 차지하는 비율이 적어도 되어, 그것도 다이싱 테이프의 대미지를 생기지 않게 하는 것에 유효하게 기여하고 있다.

[0342] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 접착층의 제거 공정을 행하면, 다이싱 테이프의 대미지를 유효하게 방지할 수 있다(하기 실시예의 란에 기재한 [실시예 3-1]의 결과를 참조).

[0343] 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법은, 박리한 접착층을 없애는 공정을 포함하고 있어도 된다.

[0344] 박리한 접착층을 없애는 방법은, 반도체 기판의 위로부터 박리한 접착층이 제거되는 한 특별히 한정되는 것은 아니며, 접착층이 부착된 반도체 기판을 박리 및 용해용 조성물에 침지하는 경우에는, 박리 및 용해용 조성물로부터 반도체 기판을 취출(取出)하는 일 없이, 박리 및 용해용 조성물 중에 존재하는 박리된 접착층을 없애도 된다. 또는, 박리 및 용해용 조성물로부터 반도체 기판을 취출하여, 박리한 접착층으로부터 반도체 기판을 떼어놓음으로써 박리한 접착층을 없애도 된다. 이때, 단지 박리 및 용해용 조성물로부터 반도체 기판을 취출함으로써, 박리한 접착층이 자연스럽게 박리 및 용해용 조성물 중에 남아, 그 대부분을 없앨 수 있는 경우도 있다.

[0345] 박리한 접착층을 없애는 방법의 구체예로는, 예를 들면, 장치를 이용하여 흡착 또는 흡인하여 박리한 접착층을 없애거나, 에어건 등의 기체로 불어 날려서 박리한 접착층을 없애거나, 반도체 기판을 상하 또는 좌우로 움직이거나 또는 회전시킴에 따른 원심력 등에 의해 박리한 접착층을 없애는 등의 방법을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0346] 반도체 기판으로부터 박리한 접착층을 제거한 후, 필요하면, 정법(定法)에 따라, 반도체 기판의 건조 등을 행한다.

[0347] (박리 및 용해용 조성물)

[0348] 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법에 이용하는 박리 및 용해용 조성물도, 본 발명의 대상이다.

[0349] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물은, 반도체 기판 상의 접착층을 당해 반도체 기판으로부터 제거(세정)하기 위해 이용되는 것으로서, 바람직한 양태나 제(諸)조건에 대해서는, 상술한 바와 같다. 본 발명의 박리 및 용해용 조성물은, 당해 조성물을 구성하는 용매를 필요하다면 임의의 순서대로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 그때, 필요하다면 여과 등을 해도 된다.

[0350] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물에 있어서의 식 (L)로 표시되는 용매의 함유량은, 비프로톤성 용매를 100 질량%로 했을 때에, 30 질량% 이상인 것이 특징이다.

[0351] 이와 같이 박리 및 용해용 조성물에 있어서, 접착층을 팽윤시켜 박리시키는 것에 기여하는, [Ⅲ] 성분(식 (L)로 표시되는 용매)의 함유 비율이 높음으로써, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물을 접착층에 접촉시켰을 때, 접착층을 팽윤시켜 박리시키는 것과 접착층을 용해시키는 것이 함께 행하여진다.

[0352] 예를 들면, 국제공개 제2020/080060호(이하, 공보 A라고 한다)에는, 반도체 기판 상의 접착제를 세정하는 방법, 및 그 세정 방법에 사용하는 세정제 조성물에 대해서 기재되어 있다. 그러나, 공보 A에 기재되어 있는 접착제는, 본 발명에서 대상으로 하는 것과 같은 세정용 조성물에 의해 팽윤·박리할 수 있는 것과 같은 종류의 접착제가 아니다. 따라서, 공보 A에는, 접착제의 제거 수단으로서, 접착층을 팽윤시켜 박리한다는 발상은 애초에 없고, 공보 A에 기재된 세정제 조성물은, 접착층을 용해시켜 접착층을 제거하는 것 밖에 의도하고 있지 않다. 실제로, 공보 A의 실시예에 기재되어 있는 용매 비율로 세정용 조성물을 제작한바(하기 실시예의 란에서 기재하는 [비교예 1-1~1-6]의 세정용 조성액을 참조), [Ⅲ] 성분(식 (L)로 표시되는 용매)가 일정량 이상 함유되어 있지 않으면, 접착층은 박리되지 않는 것을 알 수 있었다(하기 실시예의 란에 기재한 [4] 박리 시간의 계측의 결과를 참조).

[0353] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물은, [Ⅲ] 성분(식 (L)로 표시되는 용매)의 함유 비율이 높고, [Ⅱ] 성분 및 [Ⅲ] 성분이 차지하는 비율([Ⅳ] 성분이 함유되어 있는 경우에는, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분 및 [Ⅳ] 성분이 차지하는 비율)은 높기 때문에, 박리 및 용해용 조성물에 있어서, [Ⅰ] 성분(제4급 암모늄염)이 차지하는 함유량은 비교적 적다. [Ⅰ] 성분의 함유량을 억제함으로써, 세정 공정에 있어서의 다이싱 테이프의 대미지를 줄일 수 있다.

[0354] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물의 바람직한 일실시형태로서, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, 및 [Ⅲ] 성분을 포함하는([Ⅳ] 성분은 포함해도 포함하지 않아도 된다) 경우, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 35 질량% 이상 포함하는 조성물을 들 수 있다.

[0355] 또, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물의 바람직한 다른 일실시형태로서, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, 및 [Ⅲ] 성분을 포함하는([Ⅳ] 성분은 포함해도 포함하지 않아도 된다) 경우, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 40 질량% 이상 포함하는 조성물을 들 수 있다.

[0356] 또, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물의 바람직한 다른 일실시형태로서, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 [Ⅳ] 성분을 포함하는 경우, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 30 질량% 이상, 또는 [Ⅳ] 성분은 31 질량% 이하를 포함하는 조성물, 또는 [Ⅲ] 성분은 30 질량% 이상, 또한 [Ⅳ] 성분은 31 질량% 이하를 포함하는 조성물을 들 수 있다.

[0357] 또, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물의 바람직한 다른 일실시형태로서, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 [Ⅳ] 성분을 포함하는 경우, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 35 질량% 이상, 또는 [Ⅳ] 성분은 35 질량% 이하를 포함하는 조성물, 또는 [Ⅲ] 성분은 35 질량% 이상, 또한 [Ⅳ] 성분은 35 질량% 이하를 포함하는 조성물을 들 수 있다.

[0358] 특히, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 [Ⅳ] 성분을 포함하는 경우로서, [Ⅳ] 성분이, 식 (G)로 표시되는 용매인 경우에는, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 30 질량% 이상을 포함하는 조성물을 바람직하게 들 수 있다.

[0359] 또, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 [Ⅳ] 성분을 포함하는 경우로서, [Ⅳ] 성분이, 식 (G)로 표시되는 용매인 경우에는, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 30 질량% 이상, 또는 [Ⅳ] 성분은 35 질량% 이하, 또는 31 질량% 이하, 또는 30 질량% 이하를 포함하는 조성물을 바람직하게 들 수 있다.

[0360] 또는, 박리 및 용해용 조성물이 [Ⅰ] 성분, [Ⅱ] 성분, [Ⅲ] 성분, 및 [Ⅳ] 성분을 포함하는 경우로서, [Ⅳ] 성분이, 식 (G)로 표시되는 용매인 경우에는, 비프로톤성 용매 100 질량%로 했을 때, [Ⅲ] 성분은 30 질량% 이상, 또한 [Ⅳ] 성분은 35 질량% 이하, 또는 31 질량% 이하, 또는 30 질량% 이하를 포함하는 조성물을 바람직하게 들 수 있다.

[0361] (가공된 반도체 기판의 제조 방법)

[0362] 상기 설명한 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법을 이용함으로써, 반도체 기판의 기판 상의 접착층, 특히 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 폴리오르가노실록산 성분 (A')를 포함하는 실록산계 접착제로부터 얻어지는 경화막인 접착층을 효율적으로 없애는 것이 가능해져, 고효율로 양호한 반도체 소자의 제조를 기대할 수 있다.

[0363] 본 발명의 가공된 반도체 기판의 제조 방법은, 예를 들면, 반도체 웨이퍼가 연마되어 박화된 후, 가공된 해당 박화 후의 반도체 웨이퍼로부터 지지체를 분리(박리)한 후, 반도체 웨이퍼측에 잔존한 접착층을, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법을 이용하여 제거(세정)함으로써, 잔존한 접착층이 없는 표면이 깨끗한 가공된 반도체 기판을 제조할 수 있다.

[0364] 이와 같이 반도체 프로세스에 있어서의 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법의 사용예로는, TSV 등의 반도체 패키지 기술에 이용되는 박화 등의 가공된 반도체 기판의 제조 방법에 있어서의 사용을 들 수 있다.

[0365] 본 발명의 세정 방법의 세정 대상인 반도체 기판은, 상술한 실리콘 웨이퍼 등의 실리콘 반도체 기판 외에, 예를 들면, 게르마늄 기판, 갈륨-비소 기판, 갈륨-인 기판, 갈륨-비소-알루미늄 기판, 알루미늄 도금 실리콘 기판, 동(銅) 도금 실리콘 기판, 은 도금 실리콘 기판, 금 도금 실리콘 기판, 티탄 도금 실리콘 기판, 질화 규소막 형성 실리콘 기판, 산화 규소막 형성 실리콘 기판, 폴리이미드막 형성 실리콘 기판, 유리 기판, 석영 기판, 액정 기판, 유기 EL 기판 등의 각종 기판도 포함한다.

[0366] 본 발명의 가공된 반도체 기판의 제조 방법의 바람직한 실시양태로서,

[0367] 제 1 공정: 반도체 기판과, 지지 기판과, 접착제 조성물로부터 얻어지는 접착층을 구비하는 적층체를 제조하는 공정,

[0368] 제 2 공정: 얻어진 적층체의 반도체 기판을 가공하는 공정,

[0369] 제 3 공정: 지지 기판으로부터, 반도체 기판 및 접착층을 분리하는 공정, 및

[0370] 제 4 공정: 반도체 기판 상의 접착층을 박리 및 용해용 조성물을 이용해 박리 및 용해하여 제거하는 공정

[0371] 을 포함하는, 가공된 반도체 기판의 제조 방법을 들 수 있다.

[0372] 여기에서, 박리 및 용해용 조성물은, 상기 <박리 및 용해용 조성물>의 란에서 설명한 바와 같다.

[0373] 상기 제 4 공정에 있어서, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법이 사용된다.

[0374] 이하, 각 공정에 대해서, 상세하게 설명한다.

[0375] <제 1 공정>

[0376] 제 1 공정에 있어서 접착층을 형성하기 위해 이용되는 접착제 조성물로는, 상술의 각종 접착제를 사용할 수 있지만, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법은, 폴리실록산계 접착제로부터 얻어지는 접착층을 없애기 위해 효과적이고, 히드로실릴화 반응에 의해 경화되는 성분 (A)를 포함하는 폴리실록산계 접착제로부터 얻어지는 접착층을 없애기 위해 보다 효과적이다.

[0377] 따라서, 이하, 폴리실록산계 접착제(접착제 조성물)를 이용하여 얻어지는 접착층을 이용해 가공된 반도체 기판을 제조할 때에, 당해 접착층을 본 발명의 세정 방법에 의해 없애는 예에 대해서 설명하지만, 본 발명은, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0378] 반도체 기판과, 지지 기판과, 접착제 조성물로부터 얻어지는 접착층를 구비하는 적층체를 제조하는 제 1 공정에 대해서, 이하 설명한다.

[0379] 어느 양태에 있어서는, 이러한 제 1 공정은, 반도체 기판 또는 지지 기판의 표면에 접착제 조성물을 도포하여 접착제 도포층을 형성하는 공정과, 반도체 기판과 지지 기판을 접착제 도포층을 개재하여 합치고, 가열 처리 및 감압 처리 중 적어도 한쪽을 실시하면서, 반도체 기판 및 지지 기판의 두께 방향의 하중을 가하여 밀착시키고, 그 후, 후가열 처리를 실시함으로써, 적층체로 하는 공정을 포함한다.

[0380] 그 외의 양태에 있어서는, 이러한 제 1 공정은, 예를 들면, 반도체 기판의 웨이퍼의 회로면에 접착제 조성물을 도포하고, 그것을 가열하여 접착제 도포층을 형성하는 공정과, 지지 기판의 표면에 박리제 조성물을 도포하고, 그것을 가열하여 박리제 도포층을 형성하는 공정과, 반도체 기판의 접착제 도포층과, 지지 기판의 박리제 도포층을, 가열 처리 및 감압 처리 중 적어도 한쪽을 실시하면서, 반도체 기판 및 지지 기판의 두께 방향의 하중을 가하여 밀착시키고, 그 후, 후가열 처리를 실시함으로써, 적층체로 하는 공정을 포함한다. 또한, 접착제 조성물을 반도체 기판에, 박리제 조성물을 지지 기판에 각각 도포하고, 가열했지만, 어느 한쪽의 기판에, 접착제 조성물 및 박리제 조성물의 도포 및 가열을 각각 순차적으로 행하여도 된다.

[0381] 상기 각 양태에 있어서, 가열 처리, 감압 처리, 양자의 병용 중 어느 처리 조건을 채용할지는, 접착제 조성물의

종류나 박리제 조성물의 구체적 조성, 양(兩) 조성물로부터 얻어지는 막의 상성, 막 두께, 구하는 접착 강도 등의 각종 사정을 감안한 후에 결정된다.

[0382] 여기에서, 예를 들면, 반도체 기판이 웨이퍼이고, 지지 기판이 지지체이다. 접착제 조성물을 도포하는 대상은, 반도체 기판과 지지 기판 중 어느 한쪽이어도 또는 양쪽이어도 된다.

[0383] 웨이퍼로는, 예를 들면 직경 300㎜, 두께 770㎛ 정도의 실리콘 웨이퍼나 유리 웨이퍼를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0384] 특히, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법은, 범프 구비 반도체 기판에 대해서도 효과적으로 기판의 세정을 행할 수 있다.

[0385] 이와 같은 범프 구비 반도체 기판의 구체예로는, 볼 범프, 인쇄 범프, 스터드 범프, 도금 범프 등의 범프를 갖는 실리콘 웨이퍼를 들 수 있고, 통상, 범프 높이 1~200㎛ 정도, 범프 지름 1~200㎛, 범프 피치 1~500㎛라는 조건에서 적절히 선택된다.

[0386] 도금 범프의 구체예로는, SnAg 범프, SnBi 범프, Sn 범프, AuSn 범프 등의 Sn을 주체로 한 합금 도금 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0387] 지지체(커리어)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 직경 300㎜, 두께 700㎛ 정도의 실리콘 웨이퍼를 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0388] 박리제 조성물로는, 이런 종류의 용도에 이용되는 박리제 성분을 포함하는 조성물을 들 수 있다.

[0389] 도포 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 스핀 코트법이다. 또한, 별도 스핀 코트법 등으로 도포막을 형성하고, 시트상의 도포막을 첩부(貼付)하는 방법을 채용해도 되며, 이것도 도포 또는 도포막이라고 한다.

[0390] 도포한 접착제 조성물의 가열 온도는, 접착제 조성물이 포함하는 접착제 성분의 종류나 양, 용매가 포함되는지 여부, 원하는 접착층의 두께 등에 따라 다르기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, 통상 80~150℃, 그 가열 시간은, 통상 30초~5분이다.

[0391] 도포한 박리제 조성물의 가열 온도는, 가교제, 산 발생제, 산 등의 종류나 양, 용매가 포함되는지 여부, 원하는 박리층의 두께 등에 따라 다르기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, 적합한 경화를 실현하는 관점에서, 120℃ 이상이고, 과도한 경화를 방지하는 관점에서, 바람직하게는 260℃ 이하이며, 그 가열 시간은 통상 1~10분이다.

[0392] 가열은, 핫 플레이트, 오븐 등을 이용하여 행할 수 있다.

[0393] 접착제 조성물을 도포하고, 그것을 가열하여 얻어지는 접착제 도포층의 막 두께는, 통상 5~500㎛이다.

[0394] 박리제 조성물을 도포하고, 그것을 가열하여 얻어지는 박리제 도포층의 막 두께는, 통상 5~500㎛이다.

[0395] 가열 처리는, 접착제 도포층을 연화시켜 박리제 도포층과의 적합하게 첩합(貼合)을 실현하는 관점, 박리제 도포층의 적합한 경화를 실현하는 관점 등을 고려하여, 통상 20~150℃의 범위에서 적절히 결정된다. 특히, 접착제 성분이나 박리제 성분의 과도한 경화나 불필요한 변질을 억제·회피하는 관점에서, 바람직하게는 130℃ 이하, 보다 바람직하게는 90℃ 이하이고, 그 가열 시간은, 접착능이나 박리능을 확실하게 발현시키는 관점에서, 통상 30초 이상, 바람직하게는 1분 이상이지만, 접착층이나 그 외의 부재의 변질을 억제하는 관점에서, 통상 10분 이하, 바람직하게는 5분 이하이다.

[0396] 감압 처리는, 반도체 기판, 접착제 도포층 및 지지 기판을, 또는 반도체 기판, 접착제 도포층, 박리제 도포층 및 지지 기판을, 10~10,000Pa의 기압하에 노출시키면 된다. 감압 처리의 시간은, 통상 1~30분이다.

[0397] 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 기판과 도포층은 또는 도포층끼리는, 바람직하게는 감압 처리에 의해, 보다 바람직하게는 가열 처리와 감압 처리의 병용에 의해, 첩합된다.

[0398] 반도체 기판 및 지지 기판의 두께 방향의 하중은, 반도체 기판 및 지지 기판과 그들 사이의 층에 악영향을 미치지 않고, 또한 이들을 견고하게 밀착시킬 수 있는 하중인 한 특별히 한정되지 않지만, 통상 10~1000N의 범위내이다.

[0399] 후가열 온도는, 충분한 경화 속도를 얻는 관점에서, 바람직하게는 120℃ 이상이고, 기판, 접착제 성분, 박리제 성분 등의 변질을 방지하는 관점에서, 바람직하게는 260℃ 이하이다. 가열 시간은, 경화에 의한 웨이퍼의 적합

한 접합을 실현하는 관점에서, 통상 1분 이상이고, 또한 접착제의 물성 안정화의 관점 등에서, 바람직하게는 5분 이상이며, 과도한 가열에 의한 접착층에의 악영향 등을 회피하는 관점에서, 통상 180분 이하, 바람직하게는 120분 이하이다. 가열은, 핫 플레이트, 오븐 등을 이용하여 행할 수 있다.

[0400] 또한, 후가열 처리의 하나의 목적은, 접착제 성분 (S)를 보다 적합하게 경화시키는 것이다.

[0401] <제 2 공정>

[0402] 다음으로, 이상 설명한 방법으로 얻어진 적층체의 반도체 기판을 가공하는 제 2 공정에 대해서 설명한다.

[0403] 본 발명에서 이용하는 적층체에 실시되는 가공의 일례로는, 반도체 기판의 표면의 회로면과는 반대의 이면의 가공을 들 수 있고, 전형적으로는, 웨이퍼 이면의 연마에 의한 웨이퍼의 박화를 들 수 있다. 이와 같은 박화된 웨이퍼를 이용하여, 실리콘 관통 전극(TSV) 등의 형성을 행하고, 이어서 지지체로부터 박화 웨이퍼를 박리해 웨이퍼의 적층체를 형성하여, 3차원 실장화된다. 또, 그에 전후하여 웨이퍼 이면 전극 등의 형성도 행하여진다. 웨이퍼의 박화와 TSV 프로세스에는 지지체에 접착된 상태에서 250~350℃의 열이 부가되는데, 본 발명에서 이용하는 적층체가 포함하는 접착층은, 그 열에 대한 내열성을 갖고 있다.

[0404] 예를 들면, 직경 300㎜, 두께 770㎛ 정도의 웨이퍼는, 표면의 회로면과는 반대의 이면을 연마하여, 두께 80~4㎛ 정도까지 박화할 수 있다.

[0405] <제 3 공정>

[0406] 가공한 반도체 기판 및 접착층과 지지 기판을 분리하는 제 3 공정에 대해서 설명한다.

[0407] 제 3 공정에서는, 가공된 반도체 기판 및 접착층과, 지지 기판을 분리한다. 이때, 박리층이 적층체에 포함되는 경우는, 통상, 지지 기판과 함께, 박리층도 없앤다.

[0408] 가공된 반도체 기판 및 접착층과, 지지 기판을 분리하는 방법은, 접착층과 그것과 접하는 박리층 또는 지지 기판과의 사이에서 박리하면 되고, 그와 같은 박리 방법으로는, 레이저 박리, 예부(鋭部; sharp part)를 갖는 기재(機材)에 의한 기계적인 박리, 수동으로 떼어내는 박리 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0409] <제 4 공정>

[0410] 다음으로, 가공한 반도체 기판 상의 접착층을 제거하고, 가공한 반도체 기판을 세정하는 제 4 공정에 대해서 설명한다.

[0411] 제 4 공정은, 반도체 기판 상의 접착층을, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법에 의해 없애는 공정이고, 구체적으로는, 예를 들면, 박화 기판 상의 접착층을 본 발명의 세정 방법에 의해 단시간에 깨끗하게 없앤다. 이 때의 제조건은, 상술한 바와 같다.

[0412] 상술한 바와 같이, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 세정 조작을 행하는 것만으로, 접착층에 대해 팽윤과 용해가 동시에 작용하기 때문에, 제 4 공정에서는, 단시간에 또한 보다 깨끗하게 반도체 기판 상의 접착층을 제거할 수 있다.

[0413] 본 발명의 가공된 반도체 기판의 제조 방법은, 상술의 제 1 공정부터 제 4 공정까지를 구비하는 것이지만, 이들 공정 이외의 공정을 포함하고 있어도 된다. 또, 제 1 공정부터 제 4 공정에 관한 상기 구성 요소 및 방법적 요소에 대해서는, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위이면 여러 가지 변경해도 무방하다.

[0414] **실시예**

[0415] 이하, 본 발명의 내용 및 효과를 실시예에 의해 보다 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 사용한 장치는 이하와 같다.

[0416] [장치]

[0417] (1) 교반기 A: (주)싱키 제조 자전 공전 믹서 ARE-500

[0418] (2) 교반기 B: 애즈 원(주) 제조 믹스 로터 VMR-5R

[0419] (3) 점도계: 도키 산교(주) 제조 회전 점도계 TVE-22H

[0420] (4) 광학 현미경: 올림푸스(주) 제조 반도체/FPD 검사 현미경 MX61L

[0421] [1] 접착제 조성물 1의 조제

[0422] [실시예 1]

[0423] 교반기 A 전용의 600mL 교반 용기에, 상술의 성분 (a1)으로서 폴리실록산 골격과 비닐기를 갖는 MQ 수지(바커 케미사 제조)의 p-멘탄 용액(농도 80.6 질량%) 99.12g, 상술의 성분 (B)로서 상술의 식 (M1)으로 표시되는 폴리오르가노실록산(복 소 점도 6000Pa·s, 중량 평균 분자량 642,000(분산도 2.6), 바커 케미사 제조, 상품명 GENIOPLAST GUM) 22.12g, p-멘탄(니폰 테르펜 가가쿠(주) 제조) 48.89g 및 n-데칸(산쿄 가가쿠(주) 제조) 5.43g을 첨가하여, 교반기 A에 의한 5분간의 교반을, 도중에 잠시 휴식을 끼워넣고 합계 8회 반복하여, 혼합물(Ⅰ)을 얻었다(교반 시간 합계 40분).

[0424] 얻어진 혼합물(Ⅰ)에, 상술의 성분 (a2)로서 점도 100mPa·s의 SiH기 함유 직쇄상 폴리디메틸실록산(바커 케미사 제조) 15.98g 및 상술의 성분 (a1)으로서 점도 200mPa·s의 비닐기 함유 직쇄상 폴리디메틸실록산(바커 케미사 제조) 23.35g을 첨가하여, 혼합물(Ⅱ)를 얻었다.

[0425] 상술의 성분 (A3)로서 1,1-디페닐-2-프로핀-1-올(도쿄 가세이 고교(주) 제조) 0.31g, 상술의 성분 (A3)로서 1-에티닐-1-시클로헥사놀(바커 케미사 제조) 0.31g, 및 p-멘탄(니폰 테르펜 가가쿠(주) 제조) 0.61g을 교반기 B로 60분간 교반하여, 혼합물 (Ⅲ)을 얻었다.

[0426] 얻어진 혼합물 (Ⅲ) 중 1.23g을 혼합물(Ⅱ)에 첨가하고, 교반기 A로 5분간 교반하여, 혼합물 (Ⅳ)를 얻었다.

[0427] 상술의 성분 (A2)로서 백금 촉매(바커 케미사 제조) 0.074g, 상술의 성분 (a1)으로서 점도 1000mPa·s의 비닐기 함유 직쇄상 폴리디메틸실록산(바커 케미사 제조) 7.37g을 교반기 A로 5분간 교반하여, 혼합물(Ⅴ)를 얻었다.

[0428] 얻어진 혼합물(Ⅴ) 중 3.72g을 혼합물 (Ⅳ)에 첨가하고, 교반기 A로 5분간 교반하여, 혼합물 (Ⅵ)을 얻었다.

[0429] 마지막으로, 얻어진 혼합물 (Ⅵ)을 나일론 필터 300 메시로 여과하여, 접착제 조성물을 얻었다. 또한, 얻어진 접착제 조성물의 점도는, 2700mPa·s였다.

[0430] [2] 세정용 조성물의 조제

[0431] [실시예 2-1]

[0432] 테트라부틸암모늄 플루오리드 삼수화물(간토 가가쿠 제조) 0.59g에 N-메틸-2-피롤리돈 8.08g과 디부틸 에테르 8.50g, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 2.55g을 첨가하고 교반하여, 세정용 조성물을 얻었다.

[0433] [실시예 2-2]~[실시예 2-12], [실시예 2-26], [비교예 1-1]~[비교예 1-6]

[0434] 표 1~표 3(표 1~3을 통합하여 표 1 등이라고도 한다)의 조성이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지의 순서로 세정용 조성물을 얻었다.

[0435] [실시예 2-13]~[실시예 2-17]

[0436] 제 Ⅱ 성분의 N-치환 아미드 화합물로서, N-메틸-2-피롤리돈 대신에 N-에틸-2-피롤리돈을 이용하고, 표 1 등의 조성이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지의 순서로 세정용 조성물을 얻었다.

[0437] [실시예 2-18]~[실시예 2-20]

[0438] 제 Ⅱ 성분의 N-치환 아미드 화합물로서, N-메틸-2-피롤리돈 대신에 N,N-디메틸프로피온아미드를 이용하고, 표 1 등의 조성이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지의 순서로 세정용 조성물을 얻었다.

[0439] [실시예 2-21]~[실시예 2-22]

[0440] 제 Ⅱ 성분의 N-치환 아미드 화합물로서, N-메틸-2-피롤리돈 대신에 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 이용하고, 표 1 등의 조성이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지의 순서로 세정용 조성물을 얻었다.

[0441] [실시예 2-23]~[실시예 2-25]

[0442] 제 Ⅳ 성분으로서, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 대신에 초산 부틸을 이용하고, 표 1 등의 조성이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 2-1과 마찬가지의 순서로 세정용 조성물을 얻었다.

[0443] [비교예 1-7]

[0444] 테트라부틸암모늄 플루오리드 삼수화물(간토 가가쿠 제조) 1.3g에 N,N-디메틸프로피온아미드 24.70g을 첨가하고

교반하여, 세정용 조성물을 얻었다.

[0445] [3] 평가용 기판의 제작

[0446] [제조예 1]

[0447] 디바이스측의 웨이퍼로서의 4㎝×4㎝의 실리콘 웨이퍼(두께 775㎛)에, 실시예 1에서 얻어진 접착제 조성물을 스핀 코트로 도포하고, 110℃에서 1.5분간 가열(전가열 처리)함으로써, 웨이퍼 상의 잔류 용매를 제거하고 웨이퍼 상에 두께가 약 40㎛인 박막을 형성하여, 접착층 부착 웨이퍼를 얻었다.

[0448] [4] 박리 시간의 계측

[0449] 제조예 1에서 제작한 접착층 부착 웨이퍼를 실시예 2-1～실시예 2-26, 비교예 1-1～비교예 1-7에서 얻어진 각 세정용 조성물 7mL에 침지시켰다. 웨이퍼 상으로부터 접착층이 완전히 박리되기까지의 시간을 박리 시간으로 했다. 결과를 하기 표 1～하기 표 3에 나타낸다.

[0450] [5] 박리 후의 잔사(殘渣)의 유무의 확인

[0451] 제조예 1에서 제작한 접착층 부착 웨이퍼를, 실시예 2-1～실시예 2-26, 비교예 1-1～비교예 1-7에서 얻어진 각 세정용 조성물 7mL에 침지했다. 세정용 조성물에 침지 후, 1분 이내에 접착층이 박리된 경우는 핀셋으로 박리된 접착층을 제거했다. 침지 개시로부터 1분간 방치한 후에, 기판을 이소프로판올과 초순수(超純水)로 세정하고, 광학 현미경으로 기판 상의 잔사의 유무를 확인했다. 결과를 하기 표 1～하기 표 3에 나타낸다. 또한, 비교예 1-1～1-7은, 상기 [4]의 시험에 있어서, 300초 후에도 박리되지 않았기 때문에, [5]의 시험은 행하지 않았다(표 중, 「N.A.」라고 표기).

[0452] [6] 테이프 대미지의 확인

[0453] [실시예 3-1]

[0454] 다이싱 테이프로서, DU-300(닛토 덴코 제조)을 4×4㎝로 절단하고, 실시예 2-1의 세정용 조성액 7mL에 침지하여, 5분간 방치한 후에, 다이싱 테이프를 이소프로판올과 초순수로 세정하고, 광학 현미경으로 테이프 표면을 관찰했다. 그 결과, 침지 전후에서 테이프 표면 상에 변화는 보이지 않았다.

[0455] 또, 실시예 2-1의 세정용 조성액을 실시예 2-2～2-5의 세정용 조성액으로 각각 바꿔 마찬가지의 실험을 행하였는데, 실시예 2-1의 세정용 조성액을 사용한 경우의 결과와 마찬가지로, 침지 전후에서 테이프 표면 상에 변화는 보이지 않았다.

[0456] [비교예 2-1]

[0457] 다이싱 테이프로서, DU-300(닛토 덴코 제조)을 4×4㎝로 절단하고, 비교예 1-7의 세정용 조성액 7mL에 침지하여, 5분간 방치한 후에, 다이싱 테이프를 이소프로판올과 초순수로 세정하고, 광학 현미경으로 테이프 표면을 관찰했다. 그 결과, 침지 후의 기판에서는 테이프 표면에 요철의 형상이 보여, 테이프 대미지가 확인되었다.

[0458] 본 발명의 박리 및 용해용 조성물을 이용하여 접착층 부착 반도체 기판을 세정하면, 실시예 2-1～실시예 2-26에서 나타내는 바와 같이, 단시간에 반도체 기판으로부터 접착층을 제거(세정)할 수 있는 것을 알 수 있었다. 본 발명에서는, 단시간에 접착층의 대부분을 박리할 수 있기 때문에, 가령 박리 후에 소량의 접착층이 남았다고 해도, 이러한 접착제 잔사는, 박리 및 용해용 조성물 중의 용해 성분에 의해 용해되어, 깨끗하게 제거된다. 그것도 실시예 2-1～실시예 2-26의 결과에서 나타나 있으며, 실시예 2-1～실시예 2-26에서 나타내는 바와 같이, 1분이라는 짧은 시간, 본 발명의 박리 및 용해용 조성물 중에 반도체 기판을 침지시킨 것만으로, 반도체 기판 상의 접착층을 깨끗하게 없앨 수 있었다.

[0459] 즉, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법을 이용하면, 접착층을 그 표면에 갖는 반도체 기판 상으로부터, 간편한 조작으로, 보다 단시간에 또한 보다 깨끗하게 제거(세정)할 수 있다.

[0460] 또, 본 발명의 반도체 기판의 세정 방법을 이용하면, [실시예 3-1]에서 나타내는 바와 같이, 접착층의 제거 공정에 있어서 다이싱 테이프의 대미지는 발생하지 않았다.

표 1

	조성								박리 시간 (초)	박리 후 잔사
	제 II 성분 : N-치환 아미드 화합물(%)				제 III 성분 : 에테르 (%)	제 IV 성분 (%)		TBAF (용매 전량에 대한 phr)		
	N- 메틸 -2- 피롤리돈	N- 에틸 -2- 피롤리돈	N,N- 디메틸 프로피온아미드	1,3- 디메틸 -2- 이미다졸리디논	디부틸 에테르	디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르	초산 부틸			
실시예 2-1	42.2				44.4	13.3		3	22	없음
실시예 2-2	30.8				46.2	23.1			18	없음
실시예 2-3	23.0				46.0	3[illegible].0			17	없음
실시예 2-4	30.8				54.2	15.0			14	없음
실시예 2-5	30.8				64.2	5.0			13	없음
실시예 2-6	30				30	40			29	없음
실시예 2-7	30				35	35			25	없음
실시예 2-8	30				40	30			19	없음
실시예 2-9	40				30	30			44	없음
실시예 2-10	40				40	20			24	없음
실시예 2-11	50				40	10			25	없음
실시예 2-12	60				40				29	없음
실시예 2-13		23			46	31			16	없음

[0461]

표 2

	조성									박리 시간 (초)	박리 후 잔사
	제 II 성분 : N-치환 아미드 화합물 (%)				제 III 성분 : 에테르 (%)	제 IV 성분 (%)		TBAF (용매 전량에 대한 phr)			
	N- 메틸 -2- 피롤리돈	N- 에틸 -2- 피롤리돈	N,N- 디메틸 프로피온아미드	1,3- 디메틸 -2- 이미다졸리디논	디부틸 에테르	디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르	초산 부틸				
실시예 2-14		30.8			46.2	23.1		3		17	없음
실시예 2-15		30.8			54.2	15.0				14	없음
실시예 2-16		42.2			51.8	6.0				16	없음
실시예 2-17		42.2			57.8					13	없음
실시예 2-18			30		40	30				22	없음
실시예 2-19			30		60	10				13	없음
실시예 2-20			50		40	10				36	없음
실시예 2-21				30	40	30				22	없음
실시예 2-22				50	40	10				23	없음
실시예 2-23	40				40		20			19	없음
실시예 2-24	40				30		30			33	없음
실시예 2-25	30.8				46.2		23.1			14	없음
실시예 2-26	40				40	20		5		24	없음

[0462]

표 3

[0463]

	조성								박리 시간 (초)	박리 후 잔사
	제 II 성분 : N-치환 아미드 화합물 (%)					제 III 성분 : 에테르 (%)	제 IV 성분 (%)	TBAF (옹매 전량에 대한 phr)		
	N- 메틸 -2- 피롤리돈	N- 에틸 -2- 피롤리돈	N,N- 디메틸 프로피온아미드	1,3- 디메틸 -2- 이미다졸리디논		디부틸 에테르	디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르			
비교예 1-1	60.0					20.0	20.0	3	300<	N.A.
비교예 1-2	40.0					20.0	40.0		300<	N.A.
비교예 1-3	30.0					20.0	50.0		300<	N.A.
비교예 1-4	70.0					10.0	20.0		300<	N.A.
비교예 1-5	50.0					10.0	40.0		300<	N.A.
비교예 1-6	30.0					10.0	60.0		300<	N.A.
비교예 1-7			100					5	300<	N.A.