



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202407086 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：112119722

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 26 日

(51) Int. Cl. :

*C11D1/66 (2006.01)**C11D1/82 (2006.01)**C11D3/43 (2006.01)**C11D11/00 (2006.01)**H01L21/304 (2006.01)**H01L21/683 (2006.01)**B08B3/08 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/05/27

日本

2022-087164

(71) 申請人：日商花王股份有限公司 (日本) KAO CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：山田晃平 YAMADA, KOUHEI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 31 頁

(54) 名稱

接著劑用清潔劑組合物

(57) 摘要

於一態樣中，本發明提供一種接著劑之去除性優異之接著劑用清潔劑組合物。

於一態樣中，本發明係關於一種接著劑用清潔劑組合物，其係用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔劑組合物，並且含有有機溶劑(成分 A)及界面活性劑(成分 B)，成分 B 係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少 1 種界面活性劑，成分 A 之含量為 90 質量%以上 99.97 質量%以下，成分 B 之含量為 0.03 質量%以上 5 質量%以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

接著劑用清潔劑組合物

【中文】

於一態樣中，本發明提供一種接著劑之去除性優異之接著劑用清潔劑組合物。

於一態樣中，本發明係關於一種接著劑用清潔劑組合物，其係用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔劑組合物，並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

接著劑用清潔劑組合物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種接著劑用清潔劑組合物、及使用其之半導體基板之製造方法及清潔方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，半導體裝置之高積體化獲得飛躍性進展，三維積體電路(3DIC，Three-dimensional Integrated Circuit)技術受到關注。3DIC技術係藉由矽穿孔電極(TSV，Through-silicon Via)等將晶圓一面接線一面積層為多層之技術。於將晶圓積層為多層時，需要藉由研磨使形成有電路之晶圓之背面(未形成電路之面)薄型化，進而於背面進行電極形成等加工。

薄型化前之晶圓藉由接著劑接著(暫時接著)於固定構件(支持體)，在經過研磨或電極形成等加工後，晶圓自固定構件分離。自固定構件分離之晶圓上大多會殘留接著劑，存在於後續步驟中產生缺陷之情況。因此，進行用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔步驟。

【0003】 已開發有各種用於去除此種接著劑等殘留物之組合物。

例如，WO2016/021646號(專利文獻1)中公開有一種再處理溶劑，其對附著於剝離之半導體電路形成基板或支持基板之接著劑層進行清潔，至少含有胺系溶劑、及特定之二醇醚系溶劑。

又，關於用於去除除接著劑以外之殘留物之組合物，例如於WO2019/187868號(專利文獻2)中提出有一種半導體裝置用處理液作為去

除乾式蝕刻殘渣之處理液，該半導體裝置用處理液含有選自羥胺及羥胺鹽中之至少1種羥基烯丙基胺化合物、有機鹼性化合物、醇系溶劑、及界面活性劑。於該文獻之實施例中，公開有一種處理液，其例如含有二乙二醇單丁醚60質量%作為醇系溶劑，並含有溴化十六烷基三甲銨0.1質量%作為界面活性劑。

日本專利特表2017-527838號公報(專利文獻3)中提出有如下者作為光阻劑去除用剝離劑組合物，其含有重量平均分子量95 g/mol以上之鏈狀胺化合物、重量平均分子量90 g/mol以下之鏈狀胺化合物、環狀胺化合物、碳數1~5之直鏈或支鏈烷基經氮單取代或二取代之醯胺系化合物、及極性有機溶劑。於該文獻之實施例中，公開有一種剝離劑去除用組合物，其含有二乙二醇單甲醚55.5質量%、二乙二醇單甲醚20.0質量%作為極性有機溶劑，並含有聚醚改性之聚二甲基矽氧烷0.01質量%作為界面活性劑。

【發明內容】

【0004】 於一態樣中，本發明係關於一種接著劑用清潔劑組合物，其係用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔劑組合物，並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【0005】 於一態樣中，本發明係關於一種接著劑去除劑，其用於去除殘留於晶圓之接著劑，並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為

0.03質量%以上5質量%以下。

【0006】 於一態樣中，本發明係關於一種半導體基板之製造方法，其包括如下步驟：(1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；(2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；(3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；(4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及(5)藉由清潔劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟，上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【0007】 於一態樣中，本發明係關於一種半導體基板之製造方法，其包括如下步驟：(1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；(2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；(3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；(4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及(5)藉由接著劑去除劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟，上述接著劑去除劑係如下者：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【0008】 於一態樣中，本發明係關於一種清潔方法，其包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由清潔劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟，上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界

面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【0009】 於一態樣中，本發明係關於一種接著劑去除方法，其包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由接著劑去除劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟，上述接著劑去除劑係如下者：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖1係表示本發明之半導體基板之製造方法之各步驟之流程圖。

圖2係用於說明本發明之半導體基板之製造方法之一實施方式中之各步驟之概略圖。

【實施方式】

【0011】 於三維積體電路(3DIC)之製造過程中，對藉由接著劑接著(暫時接著)於固定構件(支持體)之晶圓進行研磨後，有時於150°C以上之高溫下進行電極形成等加工，若接著劑因加熱而變質，則有不易去除之傾向。對清潔時組合物要求對此種接著劑之去除性(清潔性)優異。

然而，如專利文獻1~3中提出之組合物對接著劑之去除性並不充分。

【0012】 因此，本發明提供一種接著劑之去除性優異之接著劑用清潔劑組合物、及使用其之半導體基板之製造方法及清潔方法。

【0013】 根據本發明，可提供一種接著劑之去除性優異之接著劑用

清潔劑組合物、及使用其之半導體基板之製造方法及清潔方法。

【0014】 本發明基於如下見解：藉由使用分別含有規定量之有機溶劑及特定之界面活性劑之清潔劑組合物，可有效率地去除接著劑。

【0015】 於一態樣中，本發明係關於一種接著劑用清潔劑組合物(以下亦稱為「本發明之清潔劑組合物」)，其係用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔劑組合物，並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【0016】 根據本發明，可提供一種接著劑之去除性優異之清潔劑組合物。並且藉由使用本發明之清潔劑組合物，可以較高之產率獲得高品質之半導體基板。

【0017】 本發明之效果表現之作用機制之詳情有不明之處，但推定如下。

認為根據本發明之清潔劑組合物，有機溶劑(成分A)滲透至殘留於晶圓之接著劑內，使其膨潤而對接著劑之接著面產生應力從而促進接著劑之剝離。進而，認為藉由併用特定之界面活性劑(成分B)使適當量之有機溶劑(成分A)吸附於接著劑表面，使得清潔劑組合物易於滲透至接著劑內從而促進接著劑之剝離。就使適當量之有機溶劑(成分A)吸附於接著劑表面之觀點而言，認為特定之界面活性劑(成分B)之併用量存在適當之量。

然而，本發明可不限定於該機制來解釋。

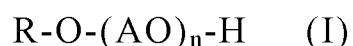
【0018】 [有機溶劑(成分A)]

作為本發明之清潔劑組合物中所包含之有機溶劑(以下亦稱為「成分

A」)，例如可例舉包含選自二醇醚(成分A1)、烴(成分A2)及吡咯啉酮化合物(成分A3)中之至少1種之有機溶劑。成分A可為1種，亦可為2種以上之組合。成分A中之二醇醚(成分A1)、烴(成分A2)及吡咯啉酮化合物(成分A3)之合計含量較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，進而較佳為100質量%。

【0019】 <二醇醚(成分A1)>

於一或複數個實施方式中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，作為二醇醚(以下亦稱為「成分A1」)，可例舉包含由下式(I)所表示之化合物者。成分A1中之由下式(I)所表示之化合物之含量較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，進而較佳為100質量%。



【0020】 於上式(I)中，R表示碳數1以上6以下之烴基，AO表示伸乙氧基(EO)或伸丙氧基(PO)，n為AO之加成莫耳數且為1以上3以下之數。

於上式(I)中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，R較佳為苯基或碳數1以上6以下之烷基，更佳為碳數1以上6以下之烷基，進而較佳為碳數1以上4以下之烷基。就同樣之觀點而言，AO較佳為伸乙氧基(EO)。就同樣之觀點而言，n較佳為1以上3以下，更佳為1或2。

【0021】 作為由上式(I)所表示之化合物，例如可例舉：乙二醇單苯醚、二乙二醇單苯醚、三乙二醇單苯醚等單苯醚；具有碳數1以上6以下之烷基之乙二醇單烷基醚、二乙二醇單烷基醚、三乙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚等單烷基醚等。其中，作為由上式(I)所表示之化合物，就提高接著劑之去除性之觀點而言，較佳為具有碳數1以上6以下之烷基之乙二醇單烷基醚、二乙二醇單烷基醚、三乙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚

等單烷基醚。作為由上式(I)所表示之化合物，例如可例舉選自乙二醇單丁醚(Butyl Glycol)、二乙二醇單乙醚(Ethyl Di Glycol)、二乙二醇單己醚(Hexyl Di Glycol)、及二乙二醇單丁醚(BDG)中之至少1種。

【0022】 < 烴(成分A2) >

於一或複數個實施方式中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，作為烴(以下亦稱為「成分A2」)，例如可例舉脂環式烴、芳香族烴等有機溶劑。作為脂環式烴，例如可例舉環己烷等環烷烴。作為芳香族烴，例如可例舉甲苯、乙基苯、二甲苯、萊(1,3,5-三甲苯)。

【0023】 就提高接著劑之去除性之觀點而言，成分A2之碳數較佳為5以上，更佳為6以上，並且就同樣之觀點而言，較佳為14以下，更佳為12以下，進而較佳為10以下，進而較佳為9以下。

於成分A2為脂環式烴之情形時，就同樣之觀點而言，成分A2之碳數較佳為5以上，並且較佳為14以下，更佳為10以下，進而較佳為8以下。

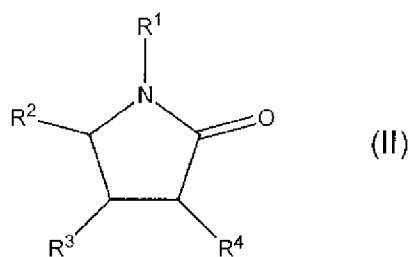
於成分A2為芳香族烴之情形時，就同樣之觀點而言，成分A2之碳數較佳為5以上，更佳為6以上，進而較佳為7以上，並且較佳為14以下，更佳為12以下，進而較佳為10以下。

【0024】 < 吡咯啉酮化合物(成分A3) >

於一或複數個實施方式中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，作為吡咯啉酮化合物(以下亦稱為「成分A3」)，可例舉由下式(II)所表示之化合物。

【0025】

[化1]



【0026】於上式(II)中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，較佳為R¹、R²、R³、R⁴分別獨立地為氫原子、碳數1以上8以下之烴基、碳數1以上3以下之羥烷基或羥基，更佳為R¹、R²、R³、R⁴中之任一者為碳數1以上8以下之烴基，進而較佳為碳數1以上6以下之烴基，進而較佳為甲基、乙基、乙烯基中之任一者。

【0027】作為由上式(II)所表示之化合物，例如可例舉2-吡咯啉酮、1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-乙烯基-2-吡咯啉酮、1-苯基-2-吡咯啉酮、1-環己基-2-吡咯啉酮、1-辛基-2-吡咯啉酮、3-羥丙基-2-吡咯啉酮、4-羥基-2-吡咯啉酮、4-苯基-2-吡咯啉酮及5-甲基-2-吡咯啉酮等。作為由上式(II)所表示之化合物，就提高接著劑之去除性之觀點而言，較佳為選自2-吡咯啉酮、1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-乙烯基-2-吡咯啉酮、1-苯基-2-吡咯啉酮、1-環己基-2-吡咯啉酮、1-辛基-2-吡咯啉酮及5-甲基-2-吡咯啉酮中之至少1種，更佳為選自1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮及1-乙烯基-2-吡咯啉酮中之至少1種，進而較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。

【0028】作為成分A，就提高接著劑之去除性之觀點而言，可例舉選自乙二醇單丁醚(Butyl Glycol)、二乙二醇單乙醚(Ethyl Di Glycol)、二乙二醇單己醚(Hexyl Di Glycol)、二乙二醇單丁醚(BDG)、環己烷、及N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中之至少1種。

就提高接著劑之去除性之觀點而言，成分A較佳為單一成分A1或成

分A1與成分A2之組合。

【0029】 就接著劑之去除性之提高、作為清潔劑組合物之穩定性之觀點而言，本發明之清潔劑組合物中之成分A之含量為90質量%以上，較佳為94質量%以上，進而較佳為95質量%以上，並且，就接著劑之去除性之提高、作為清潔劑組合物之穩定性之觀點而言，為99.97質量%以下，較佳為99.5質量%以下，更佳為99.3質量%以下，進而較佳為99.1質量%以下。更具體而言，本發明之清潔劑組合物中之成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，較佳為90質量%以上99.5質量%以下，更佳為90質量%以上99.3質量%以下，進而較佳為95質量%以上99.1質量%以下。於成分A為2種以上之組合之情形時，成分A之含量係指該等之合計含量。

【0030】 於本發明中，「清潔劑組合物中之各成分之含量」可設為清潔時、即清潔劑組合物開始用於清潔之時間點之各成分之含量。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物中之各成分之含量可視為本發明之清潔劑組合物中之各成分之調配量。

【0031】 [界面活性劑(成分B)]

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物中所包含之界面活性劑(以下亦稱為「成分B」)係選自氟系界面活性劑(成分B1)及矽酮系界面活性劑(成分B2)中之至少1種。成分B可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0032】 < 氟系界面活性劑(成分B1) >

作為氟系界面活性劑(以下亦稱為「成分B1」)，就提高接著劑之去除性之觀點而言，可例舉具有全氟烷基之界面活性劑。作為氟系界面活性劑，可使用市售品。作為氟系界面活性劑之市售品，例如可例舉AGC

Seimi Chemical股份有限公司之Surflon(註冊商標)S661、S647、S651等。

【0033】 <矽酮系界面活性劑(成分B2)>

作為矽酮系界面活性劑(以下亦稱為「成分B2」)，就提高接著劑之去除性之觀點而言，可例舉聚醚改性矽酮。作為聚醚改性矽酮，可例舉直鏈型聚醚改性矽酮、直鏈型烷基共改性聚醚改性矽酮、支鏈型聚醚改性矽酮、支鏈型烷基共改性聚醚改性矽酮等。其中，就提高接著劑之去除性之觀點而言，較佳為直鏈型聚醚改性矽酮，例如可例舉PEG-12矽靈等聚氧乙烯-甲基聚矽氧烷共聚物。

【0034】 就提高接著劑之去除性之觀點而言，成分B2之HLB較佳為2以上，更佳為3以上，進而較佳為4以上，並且較佳為8以下，更佳為7以下，進而較佳為6以下。更具體而言，成分B之HLB較佳為2以上8以下，更佳為3以上7以下，進而較佳為4以上6以下。於本發明中，界面活性劑之HLB係藉由格里芬法求出之值。

【0035】 就提高接著劑之去除性之觀點而言，本發明之清潔劑組合物中之成分B之含量為0.03質量%以上，較佳為0.075質量%以上，更佳為0.25質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，進而較佳為0.75質量%以上，並且，就接著劑之去除性之提高、作為清潔劑組合物之穩定性之觀點而言，為5質量%以下，較佳為4質量%以下，更佳為3質量%以下，進而較佳為2質量%以下。更具體而言，本發明之清潔劑組合物中之成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下，較佳為0.075質量%以上4質量%以下，更佳為0.25質量%以上3質量%以下，進而較佳為0.5質量%以上2質量%以下，進而較佳為0.75質量%以上2質量%以下。於成分B為2種以上之組合

之情形時，成分B之含量指該等之合計含量。

【0036】 [水(成分C)]

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可例舉不含水、或水之含量為10質量%以下之情況。於一或複數個實施方式中，作為水(以下亦稱為「成分C」)，可例舉離子交換水、RO(Reverses Osmosis，逆滲透)水、蒸餾水、純水、超純水等。

【0037】 於本發明之清潔劑組合物含有水(成分C)之情形時，本發明之清潔劑組合物中之成分C之含量可為除成分A、成分B及後述之任意成分以外之殘餘。具體而言，就提高接著劑之去除性之觀點而言，本發明之清潔劑組合物中之成分C之含量較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下，進而較佳為3質量%以下，進而較佳為1質量%以下，進而較佳為0質量%(即不含)。

【0038】 [其他成分]

本發明之清潔劑組合物除上述成分A~B以外，可視需要進而含有水(成分C)或其他成分。作為其他成分，可例舉通常之清潔劑中可使用之成分，例如可例舉除成分A以外之溶劑、鹼劑、胺、除成分B以外之界面活性劑、螯合劑、增黏劑、分散劑、防銹劑、高分子化合物、助溶劑、抗氧化劑、防腐劑、消泡劑、抗菌劑等。

【0039】 於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含選自羥胺及羥胺鹽中之至少1種羥胺化合物。例如，本發明之清潔劑組合物中之羥胺化合物之含量較佳為未達1質量%，更佳為0.5質量%以下，進而較佳為0.1質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔時組合物較佳為實質上不

含鹼性化合物。例如，本發明之清潔劑組合物中之鹼性化合物之含量較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，進而較佳為0.1質量%以下，進而較佳為0.01質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含重量平均分子量95 g/mol以上之鏈狀胺化合物。例如，本發明之清潔劑組合物中之重量平均分子量95 g/mol以上之鏈狀胺化合物之含量較佳為未達0.1質量%，更佳為0.05質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含重量平均分子量90 g/mol以下之鏈狀胺化合物。例如，本發明之清潔劑組合物中之重量平均分子量90 g/mol以下之鏈狀胺化合物之含量較佳為未達0.5質量%，更佳為0.1質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含環狀胺化合物。例如，本發明之清潔劑組合物中之環狀胺化合物之含量較佳為未達0.1質量%，更佳為0.05質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含1,1,1,3,3-五氟丁烷。例如，本發明之清潔劑組合物中之1,1,1,3,3-五氟丁烷之含量較佳為未達70質量%，更佳為50質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而較佳為1質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含選自異丙醇胺、單乙醇胺及N-取代乙醇胺中之至少1種溶劑。例如，本發明之清潔劑組合物中之上述溶劑之含量較佳為未達3質量%，更佳為1質量%以下，進而較佳為0.5質量%以下，進而較佳為0質量%。

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可實質上不含蝕

刻劑。例如，本發明之清潔劑組合物中之蝕刻劑之含量較佳為未達0.1質量%，更佳為0.05質量%以下，進而較佳為0質量%。

【0040】 [清潔劑組合物之製造方法]

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可藉由使用公知之方法調配上述成分A~B及視需要之上述任意成分(成分C、其他成分)來製造。例如，本發明之清潔劑組合物可至少調配上述成分A~B而成。因此，本發明係關於一種清潔劑組合物之製造方法，其包括至少調配上述成分A~B之步驟。於本發明中，「調配」包括將成分A~B及視需要之上述任意成分(成分C、其他成分)同時或以任意順序混合。於本發明之清潔劑組合物之製造方法中，各成分之較佳調配量可與上述之本發明之清潔劑組合物之各成分之較佳含量相同。

【0041】 於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可用於在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，去除殘留於晶圓之接著劑。即，於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物係接著劑去除劑(以下亦稱為「本發明之接著劑去除劑」)。

【0042】 [被清潔物]

於一或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物或本發明之接著劑去除劑用於自附著有接著劑之基板(晶圓)去除接著劑。即，於一態樣中，本發明係關於一種本發明之清潔劑組合物或本發明之接著劑去除劑之用途，其用於自附著有接著劑之基板去除接著劑。

作為被清潔物，例如可例舉附著有接著劑之基板(晶圓)。於一或複數個實施方式中，作為基板，可例舉半導體基板。作為半導體基板，例如可例舉矽晶圓、鍺晶圓、砷化鎵晶圓、磷化鎵晶圓、砷化鋁鎵晶圓等晶圓。

又，於一或複數個實施方式中，作為基板，可例舉具有作為供接合、安裝之部位之焊墊及/或焊盤之基板。作為焊墊及焊盤之構件，例如可例舉金或銅等金屬。

於一或複數個實施方式中，作為附著有接著劑之基板(晶圓)，可例舉將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後之晶圓等。於一或複數個實施方式中，自固定構件分離後之晶圓係具有金屬焊墊並且於金屬焊墊上附著有接著劑之基板。因此，於一態樣中，本發明係關於一種本發明之清潔劑組合物之作為清潔劑之用途，其用於在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，去除殘留於晶圓之接著劑。於另一態樣中，本發明係關於一種本發明之接著劑去除劑之作為去除劑之用途，其用於在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，去除殘留於晶圓之接著劑。於一或複數個實施方式中，藉由接著劑固定於固定構件之晶圓經過230°C以上之溫度之加熱處理。於一或複數個實施方式中，上述加熱處理可例舉後述之加工步驟中之加熱處理。

於一或複數個實施方式中，作為附著有接著劑之基板(晶圓)，可例舉三維積體電路(3DIC)之製造步驟中使用之附著有接著劑之基板。因此，於一態樣中，本發明係關於一種本發明之清潔劑組合物之作為清潔劑之用途，其用於去除三維積體電路之製造步驟中使用之接著劑。於另一態樣中，本發明係關於一種本發明之接著劑去除劑之作為去除劑之用途，其用於去除三維積體電路之製造步驟中使用之接著劑。

於一或複數個實施方式中，附著有接著劑之基板(晶圓)經過230°C以上之溫度之加熱處理。於一或複數個實施方式中，上述加熱處理可例舉後述之加工步驟中之加熱處理。

【0043】 [半導體基板之製造方法]

於一態樣中，本發明係關於一種半導體基板之製造方法(以下亦稱為「本發明之半導體基板製造方法」)，其包括如下步驟：(1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；(2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；(3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；(4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及(5)藉由清潔劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟，上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。於一或複數個實施方式中，步驟(5)中使用之上述清潔劑係上述之本發明之清潔劑組合物。

【0044】 使用圖1及圖2對本發明之半導體基板之製造方法進行說明。圖1係表示本發明之半導體基板之製造方法之各步驟之流程圖。圖2係用於說明本發明之半導體基板之製造方法之一實施方式中之各步驟之概略圖。

【0045】 <步驟(1)：接著步驟>

步驟(1)係藉由接著劑2將晶圓3接著於固定構件1之步驟(接著步驟)(步驟S1)。於一或複數個實施方式中，步驟(1)包括如下步驟：於晶圓或固定構件之表面塗佈接著劑而形成接著劑層之步驟(1-1)；經由接著劑層將晶圓與固定構件貼合，並進行加熱處理而接合之步驟(1-2)。

【0046】 作為步驟(1)中使用之晶圓，例如可例舉直徑100~500 mm、厚度50~2,000 μm 之矽晶圓或玻璃晶圓等。於一或複數個實施方式

中，步驟(1)中使用之晶圓係具有金屬焊墊之基板。

【0047】 作為步驟(1)中使用之固定構件，並無特別限定，例如可例舉直徑100~500 mm、厚度50~20,000 μm 之矽晶圓、玻璃板等基板。

【0048】 作為步驟(1)中使用之接著劑，只要可將基板與固定構件接合，並具有可承受研磨步驟及加工步驟之耐久性，並且於分離步驟中可容易地將基板自固定構件分離即可，並無特別限定，例如可例舉3DIC之製造步驟中使用之接著劑。作為3DIC之製造步驟中使用之接著劑，例如可例舉聚矽氧烷系、丙烯酸系、或甲基丙烯酸系之接著劑(接著劑組合物)。具體而言，可例舉日本專利特開2021-161196號公報中記載之接著劑組合物。

於一或複數個實施方式中，步驟(1)中使用之接著劑組合物可例舉包含聚矽氧烷、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯作為接著劑成分者，進而可為包含鉑族金屬觸媒、剝離劑成分、溶劑等者。

步驟(1)中使用之接著劑組合物之黏度可視塗佈方法、膜厚等，適當變更含有成分之濃度等來調整。

【0049】 於步驟(1-1)中，作為接著劑(接著劑組合物)之塗佈方法，並無特別限定，例如可例舉旋轉塗佈法等。

接著劑(接著劑組合物)之塗佈層(接著劑層)之膜厚例如可例舉5~500 μm 。

於一或複數個實施方式中，步驟(1-1)包括藉由接著劑將晶圓之具有金屬焊墊之面與固定構件接著。

【0050】 於步驟(1-2)中，加熱處理之溫度例如可例舉80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，就抑制接著劑過度硬化之觀點而言，較佳為150 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

加熱處理之時間例如可例舉30秒以上，就抑制接著劑層或其他構件之變質之觀點而言，較佳為10分鐘以下。

加熱可使用加熱板、烘箱等來進行。

作為加熱處理後之接著劑層之膜厚，例如可例舉5 μm 以上100 μm 以下。

【0051】 <步驟(2)：研磨步驟>

步驟(2)係對晶圓3之與固定構件1之接著面之相反側之面(背面)3a進行研磨之步驟(研磨步驟)(步驟S2)。

作為研磨方法，例如可例舉利用研磨粒等所進行之機械研磨、化學機械研磨等研磨方法。

於步驟(2)中，研磨後之晶圓(薄型化之晶圓)之厚度較佳為200 μm 以下，例如可例舉50 μm ~200 μm 。

【0052】 <步驟(3)：加工步驟>

步驟(3)係對晶圓3之經研磨之面(薄型化之晶圓之背面)3a進行加工之步驟(加工步驟)(步驟S3)。

於一或複數個實施方式中，作為步驟(3)，可例舉電極形成步驟、金屬配線形成步驟、保護膜形成步驟等。例如可例舉用於電極等之形成之金屬濺鍍、濕式蝕刻、抗蝕劑塗佈、圖案形成、抗蝕劑剝離、乾式蝕刻、金屬鍍覆形成、用於矽穿孔電極(TSV)形成之矽蝕刻、矽表面之氧化膜形成等先前公知之加工步驟。

於一或複數個實施方式中，於步驟(3)中，上述加工於150°C以上之高溫下進行。於進行TSV等之電極形成之情形時，例如存在進行250°C以上350°C以下之加熱處理之情況。

【0053】 <步驟(4)：分離步驟>

步驟(4)係將經加工之晶圓3與固定構件1分離之步驟(分離步驟)(步驟S4)。

作為分離方法，例如可例舉溶劑剝離、雷射剝離、機械剝離等。

【0054】 <步驟(5)：清潔步驟>

步驟(5)係藉由清潔劑去除殘留於分離之晶圓3之接著劑(接著劑殘渣)2a之步驟(清潔步驟)(步驟S5)。於一或複數個實施方式中，分離之晶圓為附著有接著劑之基板(上述被清潔物)，例如可例舉於金屬焊墊上附著有接著劑之基板。

作為步驟(5)中使用之清潔劑，可例舉上述之本發明之清潔劑組合物。

作為接著劑之去除方法，例如可例舉浸漬清潔。作為浸漬清潔之浸漬條件，例如清潔劑之溫度較佳為40°C以上70°C以下，浸漬時間較佳為1分鐘以上60分鐘以下。較佳為對清潔劑賦予超音波振動，例如較佳為25~50 kHz，就抑制對基板之損傷之觀點而言，更佳為35~45 kHz。

清潔後之基板亦可進行水洗或利用醇進行沖洗，並進行乾燥。

【0055】 於一或複數個實施方式中，步驟(5)係藉由接著劑去除劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟。作為步驟(5)中使用之接著劑去除劑，可例舉上述之本發明之接著劑去除劑。

即，於一或複數個實施方式中，本發明之半導體基板之製造方法包括如下步驟：(1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；(2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；(3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；(4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及(5)

藉由接著劑去除劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟。

【0056】 [清潔方法]

於一態樣中，本發明係關於一種清潔方法(以下亦稱為「本發明之清潔方法」)，其包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由清潔劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟(清潔步驟)，上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。於一或複數個實施方式中，上述清潔劑係上述之本發明之清潔劑組合物。

於本發明之清潔方法中，接著劑之去除方法可例舉與上述之本發明之半導體基板製造方法中之步驟(5)之去除方法相同之方法。

於本發明之清潔方法中，於一或複數個實施方式中，藉由接著劑接著於固定構件之晶圓較佳為經過230°C以上、更佳為270°C以上之溫度之加熱處理。作為230°C以上之溫度之加熱處理，例如可例舉用於使用焊料或金屬微粒子將形成有半導體晶片等裝置及其他電路之基板等接合於形成有電路之基板的加熱處理。加熱處理之步驟可例舉於步驟(3)之加工步驟後、步驟(4)前進行之情況。

於一或複數個實施方式中，作為本發明之清潔方法中之被清潔物，可例舉經過本發明之半導體基板製造方法中之步驟(1)~(4)後之晶圓。

【0057】 於一或複數個實施方式中，本發明之清潔方法中之清潔步驟係在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由接著劑去除劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟(去除步驟)。作為上述去除步驟

中之接著劑去除劑，可例舉上述之本發明之接著劑去除劑。

即，於一或複數個實施方式中，本發明之清潔方法係包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由本發明之接著劑去除劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟的接著劑去除方法。

【0058】 [套組]

於一態樣中，本發明係關於一種用於本發明之清潔方法及本發明之半導體基板製造方法中之任一者之套組(以下亦稱為「本發明之套組」)。於一或複數個實施方式中，本發明之套組係用於製造本發明之清潔劑組合物之套組。根據本發明之套組，可獲得接著劑之去除性優異之清潔劑組合物。

【0059】 於一或複數個實施方式中，作為本發明之套組，可例舉以互不混合之狀態包含含有成分A之溶液(第1液)、及含有成分B之溶液(第2液)，並且第1液與第2液於使用時混合之套組(2液型清潔劑組合物)。於第1液與第2液混合後，可視需要用成分C(水)進行稀釋。於第1液及第2液之各者中，可視需要含有上述任意成分。

[實施例]

【0060】 以下藉由實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0061】 1. 實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物之製備

以表1中記載之調配量(質量%、有效成分)調配表1所示之各成分，將其攪拌並混合，藉此製備實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物。

【0062】 於實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物之製備中，使用下述者。

(成分A)

BDG(二乙二醇丁醚)[日本乳化劑股份有限公司製造，(成分A1)]

環己烷[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，(成分A2)]

N-甲基吡咯啉酮(NMP)[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，(成分A3)]

乙二醇丁醚[日本乳化劑股份有限公司製造，(成分A1)]

二乙二醇乙醚[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，(成分A1)]

二乙二醇己醚[日本乳化劑股份有限公司製造，(成分A1)]

(成分B)

氟系界面活性劑1[AGC Seimi Chemical股份有限公司製造，SurflonS-611]

氟系界面活性劑2[AGC Seimi Chemical股份有限公司製造，SurflonS-647]

氟系界面活性劑3[AGC Seimi Chemical股份有限公司製造，SurflonS-651]

矽酮系界面活性劑(PEG12-矽靈)[聚氧乙烯-甲基聚矽氧烷共聚物，陶氏化學股份有限公司製造，DOWSIL SH 3775 M FLUID，HLB = 5]

(非成分B)

聚氧乙烯(9)月桂醚[花王股份有限公司製造，Emulgen 109P]

(成分C)

水[藉由Organo股份有限公司製造之純水裝置G-10DSTSET而製造之1 μ S/cm以下之純水]

【0063】 2. 實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物之評估

對所製備之實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物進行下述評估。

【0064】 [清潔性(接著劑之去除性)之評估]

向200 mL燒杯中添加200 mL實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物並加溫至60°C，一面用超音波清潔器(AS ONE股份有限公司製造，ASU-20M)照射超音波(40 kHz，360 W)，一面使於金屬焊墊上附著有接著劑殘渣之試片浸漬於60°C之清潔劑組合物中30分鐘。接著，將試片自清潔劑組合物中取出，於室溫下用乙醇(富士膠片和光純藥股份有限公司製造，特級)沖洗約20秒後，於室溫下靜置乾燥。

用目視確認試片上有無殘存接著劑後，使用光學顯微鏡「數位顯微鏡VHX-2000」(基恩士股份有限公司製造)放大至20倍並目視觀察清潔試驗後之試樣上有無殘存接著劑，基於已去除接著劑之金屬焊墊之個數，根據下式計算清潔率，並基於下述評估標準對清潔性(接著劑之去除性)進行評估。將結果示於表1。

清潔率 = (清潔前存在有接著劑之焊墊數 - 清潔後存在有接著劑之焊墊數) / (清潔前存在有接著劑之焊墊數) × 100

<評估標準>

- A：清潔率90%以上
- B：清潔率80%以上且未達90%
- C：清潔率70%以上且未達80%
- D：清潔率未達70%

再者，試片係使用具有金屬焊墊並且於金屬焊墊上存在有接著劑之試片。試片為15 mm×15 mm之尺寸，並於以間距900 μm排列之直徑450

μm 之金屬焊墊整面存在有接著劑(接著劑層)。具體而言，以直徑 $450\ \mu\text{m}$ 之金製成之金屬焊墊以間距 $450\ \mu\text{m}$ 配置為格子點狀。接著劑係使用丙烯酸系接著劑。接著劑層係藉由於金屬焊墊整面塗佈接著劑後，進行 260°C 、20分鐘之加熱處理而形成。加熱處理後之接著劑層之膜厚為 $50\ \mu\text{m}$ 。

【0065】 [Al電極損傷之評估]

向 $100\ \text{mL}$ 燒杯中添加 $100\ \text{mL}$ 實施例1~12及比較例1~5之清潔劑組合物並加溫至 60°C ，一面用超音波清潔器(AS ONE股份有限公司製造，ASU-20M)照射超音波($40\ \text{kHz}$ ， $360\ \text{W}$)，一面使試片浸漬於 60°C 之清潔劑組合物中60分鐘。接著，將試片自清潔劑組合物中取出，於室溫下用乙醇(富士膠片和光純藥股份有限公司製造，特級)沖洗約20秒後，於室溫下靜置乾燥。

使用光學顯微鏡「數位顯微鏡VHX-2000」(基恩士股份有限公司製造)放大至100倍並用目視確認清潔試驗後之試片，基於下述評估標準評估對Al電極之損傷性。將結果示於表1。

再者，試片為 $15\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}$ 之尺寸，並於矽晶圓上無間隙地具有 $3\ \text{mm}\times 2.5\ \text{mm}$ 之尺寸之Al電極。

<評估標準>

- A：電極未見變色
- B：電極未見變色，但光澤略有減少
- C：電極未見變色，但光澤減少
- D：電極可見變色

【0066】 [表1]

表1		實施例											比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
成分A	BDG(成分A1)	99	99	99	99	99.5	99.9	99.95	94	69			33	100	99	99.99	69	80
	環己烷(成分A2)									30								
	NMP(成分A3)										99							
	乙二醇丁醚(成分A1)											99						
	二乙二醇乙醚(成分A1)												33					
	二乙二醇己醚(成分A1)													33				
成分B	氟系界面活性劑1(Surflon S611)	1															1	
	氟系界面活性劑2(Surflon S647)		1															
	氟系界面活性劑3(Surflon S651)			1														
	矽酮系界面活性劑(PEG12-矽靈, HLB=5)				1	0.5	0.1	0.05	1	1	1	1	1			0.01		20
非成分B	聚氧乙烯(9)月桂醚														1			
成分C	水	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
清潔性(接著劑之去除性)		A	A	A	A	A	C	C	A	A	B	B	A	D	D	D	B	D
清潔性(接著劑之去除性)(清潔率%)		93	94	95	94	93	75	74	92	99	82	88	91	49	51	60	88	68
對Al電極之損傷		A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	D	A

【0067】 如表1所示，可知實施例1~12之清潔劑組合物與不含成分B之比較例1、使用聚氧乙烯月桂醚(非成分B)作為界面活性劑之比較例2、成分B之含量未達0.03質量%之比較例3、成分A之含量未達90質量%之比較例4~5相比，接著劑之去除性優異。又，亦可知實施例1~12之清潔劑組合物可抑制對Al電極之損傷。

[產業上之可利用性]

【0068】 根據本發明，可提供一種接著劑之去除性優異之清潔劑組合物。並且，藉由使用本發明之清潔劑組合物，可提高半導體基板之生產性。

【符號說明】

【0069】

1:固定構件

2:接著劑

2a:接著劑殘渣

3:晶圓

3a:晶圓之研磨、加工面

S1:接著步驟

S2:研磨步驟

S3:加工步驟

S4:分離步驟

S5:清潔步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種接著劑用清潔劑組合物，其係用於去除殘留於晶圓之接著劑之清潔劑組合物，

並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，

成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，

成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，

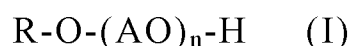
成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【請求項2】

如請求項1之接著劑用清潔劑組合物，其中成分A包含選自二醇醚、烴及吡咯啉酮化合物中之至少1種。

【請求項3】

如請求項2之接著劑用清潔劑組合物，其中二醇醚包含由下式(I)所表示之化合物，



上式(I)中，R表示碳數1以上6以下之烴基，AO表示伸乙氧基(EO)或伸丙氧基(PO)，n為AO之加成莫耳數且為1以上3以下之數。

【請求項4】

如請求項1之接著劑用清潔劑組合物，其中上述矽酮系界面活性劑之HLB為2以上8以下。

【請求項5】

如請求項1之接著劑用清潔劑組合物，其中不含水，或水之含量為10

質量%以下。

【請求項6】

如請求項1之接著劑用清潔劑組合物，其中鹼性化合物之含量為1質量%以下。

【請求項7】

如請求項1之接著劑用清潔劑組合物，其中上述接著劑係三維積體電路之製造步驟中使用之接著劑。

【請求項8】

一種接著劑去除劑，其用於去除殘留於晶圓之接著劑，

並且含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，

成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，

成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，

成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【請求項9】

一種半導體基板之製造方法，其包括如下步驟：

- (1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；
- (2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；
- (3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；
- (4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及
- (5)藉由清潔劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟，

上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1

種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【請求項10】

一種半導體基板之製造方法，其包括如下步驟：

- (1)藉由接著劑將晶圓接著於固定構件之步驟；
- (2)對晶圓之與固定構件之接著面之相反側之面進行研磨之步驟；
- (3)對晶圓之經研磨之面進行加工之步驟；
- (4)將經加工之晶圓與固定構件分離之步驟；及
- (5)藉由接著劑去除劑去除殘留於分離之晶圓之接著劑之步驟，

上述接著劑去除劑係如下者：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【請求項11】

一種清潔方法，其包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由清潔劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟，

上述清潔劑係如下清潔劑組合物：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

【請求項12】

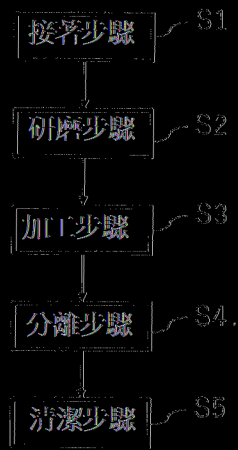
如請求項11之清潔方法，其中藉由接著劑固定於固定構件之晶圓經過230°C以上之溫度之加熱處理。

【請求項13】

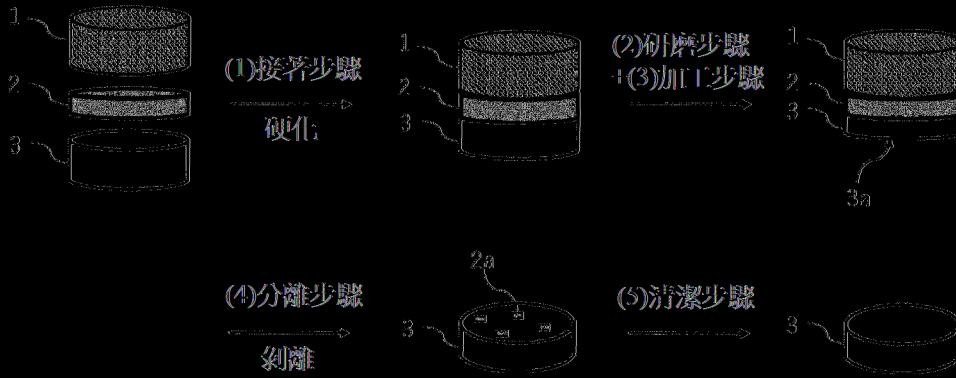
一種接著劑去除方法，其包括在將藉由接著劑接著於固定構件之晶圓自固定構件分離後，藉由接著劑去除劑去除殘留於晶圓之接著劑之步驟，

上述接著劑去除劑係如下者：含有有機溶劑(成分A)及界面活性劑(成分B)，成分B係選自氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑中之至少1種界面活性劑，成分A之含量為90質量%以上99.97質量%以下，成分B之含量為0.03質量%以上5質量%以下。

(發明圖式)



(圖1)



(圖2)