(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116507683 B
(45)授权公告日 2025.03.28

(21)申请号 202280007459.7
(22)申请日 2022.09.13
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116507683 A
(43)申请公布日 2023.07.28
(30)优先权数据
2021-151098 2021.09.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/034143 2022.09.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/042811 JA 2023.03.23
(73)专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 柳生雅文 奥野贵久 新城彻也
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 吕琳 朴秀玉
(51)Int.Cl.
H01L 21/304(2006.01)
H01L 21/02(2006.01)
C11D 7/50(2006.01)
C11D 7/32(2006.01)
C11D 7/26(2006.01)
C09J 183/07(2006.01)
C09J 183/05(2006.01)
C09J 7/35(2006.01)
C09D 9/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 113302269 A,2021.08.24
WO 2020166702 A1,2020.08.20
审查员 陈龙
权利要求书3页 说明书31页

(54)发明名称

半导体基板的清洗方法、经加工的半导体基板的制造方法以及剥离和溶解用组合物

(57)摘要

本发明提供半导体基板的清洗方法、包括这样的清洗方法的经加工的半导体基板的制造方法以及用于这样的清洗方法的组合物,所述半导体基板的清洗方法能通过简便的操作从其表面具有使用例如硅氧烷系粘接剂得到的粘接层的半导体基板上在更短时间内且更干净地去除(清洗)该粘接层。一种半导体基板的清洗方法,其特征在于,其包括使用剥离和溶解用组合物来剥离并溶解半导体基板上的粘接层的工序,所述剥离和溶解用组合物包含:[I]成分:季铵盐、[II]成分:酰胺系溶剂、以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂。(式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2~5的烷基,L^3表示O或S。)L^1-L^3-L^2 (L)

CN 116507683 B

1.一种半导体基板的清洗方法,其特征在于,

包括使用剥离和溶解用组合物来膨润、剥离并溶解半导体基板上的粘接层的工序,

所述剥离和溶解用组合物包含:

I成分:季铵盐、

II成分:酰胺系溶剂、

III成分:下述式(L)所示的溶剂、以及

IV成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂,

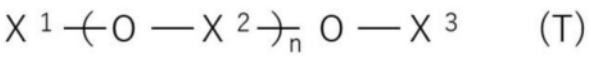
所述季铵盐为含卤素季铵盐,

所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物,

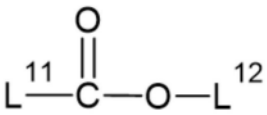
所述剥离和溶解用组合物中,非质子性溶剂100质量%中的所述II成分的酰胺系溶剂的含量为20～50质量%,

L^1-L^3-L^2　　(L)

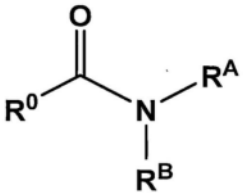
式(L)中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2～5的烷基,L^3表示O或S,

　　(T)

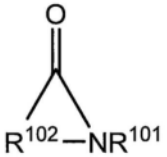
式(T)中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基X^4—C(=O)—,X^2表示亚烷基,n表示2或3,X^4表示烷基,

　　(G)

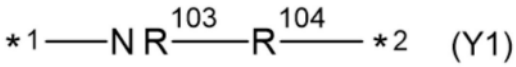
式(G)中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1～6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下,

　　(Z)

式(Z)中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1～4的烷基,

　　(Y)

式(Y)中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{102}表示碳原子数1～6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团,

　　(Y1)

式(Y1)中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{104}表示碳原子数1～5的亚烷基,*1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,*2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。

2.根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述L^1和L^2为相同基团。

3.根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述粘接层是使用包含粘接剂成分S的粘接剂组合物而得到的膜,所述粘接剂成分S包含选自硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂以及酚醛树脂系粘接剂中的至少一种。

4.根据权利要求3所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述粘接剂成分S包含硅氧烷系粘接剂。

5.根据权利要求4所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述硅氧烷系粘接剂包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分A'。

6.根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述剥离和溶解的工序包括去掉已剥离的粘接层的工序。

7.根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述剥离和溶解用组合物中,非质子性溶剂100质量%中的所述III成分的式(L)所示的溶剂的含量为30质量%以上。

8.根据权利要求7所述的半导体基板的清洗方法,其中,

所述剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂100质量%中的所述III成分的式(L)所示的溶剂与所述IV成分的式(T)或式(G)所示的溶剂相加而得到的含量为40~90质量%。

9.一种经加工的半导体基板的制造方法,其特征在于,包括:

第一工序,制造具备半导体基板、支承基板以及由粘接剂组合物得到的粘接层的层叠体;

第二工序,对所得到的层叠体的半导体基板进行加工;

第三工序,将半导体基板和粘接层从支承基板分离;以及

第四工序,使用剥离和溶解用组合物来膨润、剥离并溶解来去除半导体基板上的粘接层,

所述剥离和溶解用组合物包含:

I成分:季铵盐、

II成分:酰胺系溶剂、

III成分:下述式(L)所示的溶剂、以及

IV成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂,

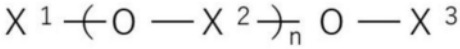
所述季铵盐为含卤素季铵盐,

所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物,

所述剥离和溶解用组合物中,非质子性溶剂100质量%中的所述II成分的酰胺系溶剂的含量为20~50质量%,

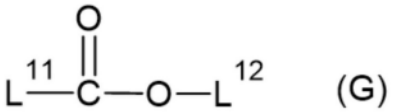
L^1-L^3-L^2 (L)

式(L)中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2~5的烷基,L^3表示O或S,



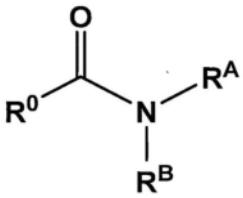
(T)

式(T)中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基X^4—C(=O)—,X^2表示亚烷基,n表示2或3,X^4表示烷基,



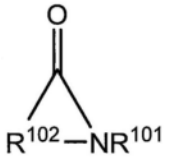
(G)

式(G)中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1～6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下,



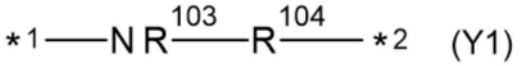
(Z)

式(Z)中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1～4的烷基,



(Y)

式(Y)中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{102}表示碳原子数1～6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团,



(Y1)

式(Y1)中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{104}表示碳原子数1～5的亚烷基,*1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,*2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。

10.根据权利要求9所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述L^1和L^2为相同基团。

11.根据权利要求9所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述粘接层是使用包含粘接剂成分S的粘接剂组合物而得到的膜,所述粘接剂成分S包含选自硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂以及酚醛树脂系粘接剂中的至少一种。

12.根据权利要求11所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述粘接剂成分S包含硅氧烷系粘接剂。

13.根据权利要求12所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述硅氧烷系粘接剂包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分A'。

14.根据权利要求9所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述剥离并溶解来去除的第四工序包括去掉已剥离的粘接层的工序。

15.根据权利要求9所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述剥离和溶解用组合物中,非质子性溶剂100质量%中的所述III成分的式(L)所示的溶剂的含量为30质量%以上。

16.根据权利要求15所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂100质量%中的所述III成分的式(L)所示的溶剂与所述IV成分的式(T)或式(G)所示的溶剂相加而得到的含量为40～90质量%。

半导体基板的清洗方法、经加工的半导体基板的制造方法以及剥离和溶解用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半导体基板的清洗方法、经加工的半导体基板的制造方法以及剥离和溶解用组合物。

背景技术

[0002] 就以往在二维平面方向上集成的半导体晶片而言,以更进一步的集成化为目的,追求将平面进一步还在三维方向上集成(层叠)的半导体集成技术。该三维层叠是通过硅贯通电极(TSV:through silicon via)一边接线一边集成为多层的技术。在集成为多层时,利用研磨使所集成的各个晶片的与所形成的电路面相反的一侧(即背面)薄化,层叠经薄化的半导体晶片。

[0003] 薄化前的半导体晶片(在此也简称为晶片)为了利用研磨装置进行研磨而粘接于支承体。此时的粘接必须在研磨后容易剥离,因此被称为临时粘接。该临时粘接必须容易从支承体拆卸,当为了拆卸施加较大的力时,有时经薄化的半导体晶片被切割或变形,为了不产生这样的情况而容易拆卸。但是,在半导体晶片的背面研磨时,由于研磨应力而脱离或偏移,这是不优选的。因此,对于临时粘接所追求的性能是:耐受研磨时的应力,在研磨后容易拆卸。例如,追求下述性能:对研磨时的平面方向具有高应力(强粘接力),对与拆卸时的平面方向交叉的方向即纵向具有低应力(弱粘接力)。此外,在加工工序中有时成为150℃以上的高温,进而也要求耐热性。

[0004] 在这样的状况下,在半导体领域中,主要使用能具备这些性能的聚硅氧烷系粘接剂作为临时粘接剂。并且,在使用了聚硅氧烷系粘接剂的聚硅氧烷系粘接中,经常在将经薄化的基板剥离后在基板表面残存粘接剂残留物,但为了避免之后工序中的不良情况,开发了用于去除该残留物,进行半导体基板表面的清洗的清洗剂组合物(例如专利文献1、2)。在专利文献1中,公开了一种包含极性非质子性溶剂和季铵氢氧化物的硅氧烷树脂的去除剂,在专利文献2中,公开了包含氟化烷基/铵的固化树脂去除剂。然而,在近来的半导体领域中,始终存在对新的清洗剂组合物的需求,始终存在对有效的清洗剂组合物、清洗方法的需求。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2014/092022号

[0008] 专利文献2:美国专利第6818608号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 上述专利文献1和2中记载的清洗剂组合物想要通过溶解基板表面上的粘接剂残留物来从基板表面上去除粘接剂残留物,但已知在想要像这样通过溶解从基材表面上去掉

粘接剂残留物时,去除需要长时间。

[0011] 再者,本发明人等对清洗剂组合物进行了研究,结果发现,若使用含有特定的成分的组合物,则能使粘接层膨润而从基板剥离粘接层。若使用含有该特定的成分的组合物,则可以在短时间内从基板去除粘接层。

[0012] 不过,从通过简便的操作从基板表面上在更短时间内且更干净地去除粘接剂残留物的观点考虑,存在改良的余地,要求更有效的清洗方法,正在开发新的清洗方法、用于该清洗方法的组合物。

[0013] 本发明是鉴于上述状况而完成的,其目的在于提供一种半导体基板的清洗方法、包括这样的清洗方法的经加工的半导体基板的制造方法、以及用于这样的清洗方法的组合物,上述半导体基板的清洗方法能通过简便的操作从其表面具有使用例如硅氧烷系粘接剂得到的粘接层的半导体基板上在更短时间内且更干净地去除(清洗)该粘接层。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而反复进行了深入研究,结果发现,通过如下方式能解决上述问题,从而完成了本发明,即,使用含有特定的成分的组合物来清洗半导体基板上的粘接层,特别是作为由包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')的硅氧烷系粘接剂而得到的固化膜的粘接层,从而通过一个清洗操作对粘接层一起进行膨润、剥离以及溶解,从半导体基板去掉粘接层。

[0016] 即,本发明包括以下的方案。

[0017] [1]一种半导体基板的清洗方法,其特征在于,包括使用剥离和溶解用组合物来剥离并溶解半导体基板上的粘接层的工序,上述剥离和溶解用组合物包含:[I]成分:季铵盐、[II]成分:酰胺系溶剂、以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂。

[0018] L^1-L^3-L^2 (L)

[0019] (式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2~5的烷基,L^3表示O或S。)

[0020] [2]根据[1]所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述剥离和溶解用组合物还包含[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

[0021] $$X^1-(O-X^2)_n-O-X^3 \quad (T)$$

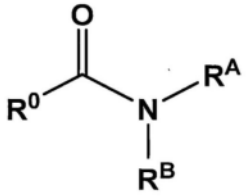
[0022] (式中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基($X^4-C(=O)-$),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。)

[0023] $$L^{11}-C(=O)-O-L^{12} \quad (G)$$

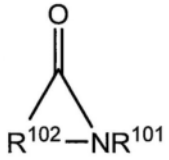
[0024] (式中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0025] [3]根据[1]或[2]所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述季铵盐为含卤素季铵盐。

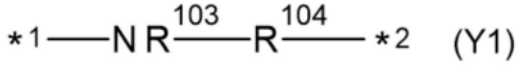
[0026] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物。

[0027]  (Z)

[0028] (式中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1～4的烷基。)

[0029]  (Y)

[0030] (式中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{102}表示碳原子数1～6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团。)

[0031]  (Y1)

[0032] (式中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,R^{104}表示碳原子数1～5的亚烷基,＊1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,＊2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。)

[0033] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述L^1和L^2为相同基团。

[0034] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述粘接层是使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物而得到的膜,上述粘接剂成分(S)包含选自硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂以及酚醛树脂系粘接剂中的至少一种。

[0035] [7]根据[6]所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述粘接剂成分(S)包含硅氧烷系粘接剂。

[0036] [8]根据[7]所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述硅氧烷系粘接剂包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

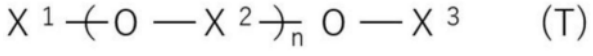
[0037] [9]根据[1]～[8]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,上述剥离和溶解的工序包括去掉已剥离的粘接层的工序。

[0038] [10]一种经加工的半导体基板的制造方法,其特征在于,包括:第一工序,制造具备半导体基板、支承基板以及由粘接剂组合物得到的粘接层的层叠体;第二工序,对所得到的层叠体的半导体基板进行加工;第三工序,将半导体基板和粘接层从支承基板分离;以及第四工序,使用剥离和溶解用组合物剥离并溶解来去除半导体基板上的粘接层,上述剥离和溶解用组合物包含:[I]成分:季铵盐、[II]成分:酰胺系溶剂、以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂。

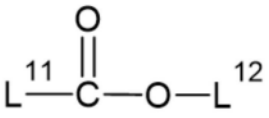
[0039] L^1-L^3-L^2 (L)

[0040] (式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2～5的烷基,L^3表示O或S。)

[0041] [11]根据[10]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述剥离和溶解用组合物还包含[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

[0042]  (T)

[0043] (式中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基(X^4—C(=O)—),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。)

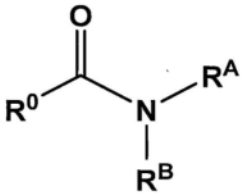
[0044] 

(G)

[0045] (式中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

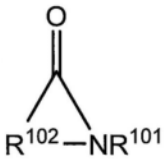
[0046] [12]根据[10]或[11]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述季铵盐为含卤素季铵盐。

[0047] [13]根据[10]~[12]中任一项所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物。

[0048] 

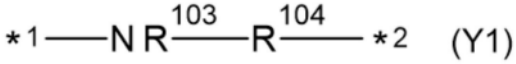
(Z)

[0049] (式中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。)

[0050] 

(Y)

[0051] (式中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{102}表示碳原子数1~6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团。)

[0052] 

(Y1)

[0053] (式中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{104}表示碳原子数1~5的亚烷基,*1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,*2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。)

[0054] [14]根据[10]~[13]中任一项所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述L^1和L^2为相同基团。

[0055] [15]根据[10]~[14]中任一项所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述粘接层是使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物而得到的膜,上述粘接剂成分(S)包含选自硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂以及酚醛树脂系粘接剂中的至少一种。

[0056] [16]根据[15]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述粘接剂成分(S)包含硅氧烷系粘接剂。

[0057] [17]根据[16]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述硅氧烷系粘接剂包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

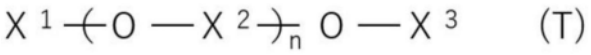
[0058] [18]根据[10]~[17]中任一项所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,上述剥离并溶解来去除的第四工序包括去掉已剥离的粘接层的工序。

[0059] [19]一种剥离和溶解用组合物,其特征在于,用于在对半导体基板进行清洗时剥离并溶解来去除上述半导体基板上的粘接层,上述剥离和溶解用组合物包含[I]成分:季铵盐、[II]成分:酰胺系溶剂、以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂,上述剥离和溶解用组合物中,非质子性溶剂100质量%中的上述[III]成分的含量为30质量%以上。

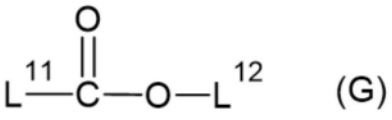
[0060] L^1-L^3-L^2 (L)

[0061] (式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2~5的烷基,L^3表示O或S。)

[0062] [20]根据[19]所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述剥离和溶解用组合物还包含[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

[0063] 

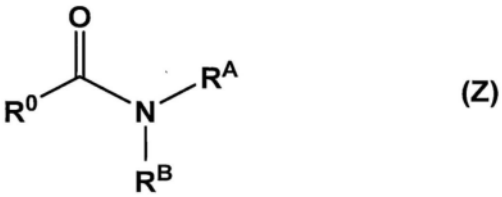
[0064] (式中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基(X^4—C(=O)—),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。)

[0065] 

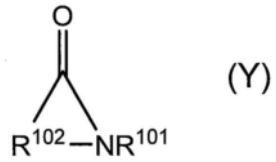
[0066] (式中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0067] [21]根据[19]或[20]所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述季铵盐为含卤素季铵盐。

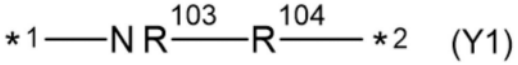
[0068] [22]根据[19]~[21]中任一项所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物。

[0069] 

[0070] (式中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。)

[0071] 

[0072] (式中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{102}表示碳原子数1~6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团。)

[0073] 

[0074] (式中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{104}表示碳原子数1~5的亚烷基,*1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,*2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。)

[0075] [23]根据[19]~[22]中任一项所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述L^1和L^2为相同基团。

[0076] [24]根据[19]~[23]中任一项所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述粘接层是

使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物而得到的膜,上述粘接剂成分(S)包含选自硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂以及酚醛树脂系粘接剂中的至少一种。

[0077] [25]根据[24]所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述粘接剂成分(S)包含硅氧烷系粘接剂。

[0078] [26]根据[25]所述的剥离和溶解用组合物,其中,上述硅氧烷系粘接剂包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

[0079] 发明效果

[0080] 根据本发明,能提供半导体基板的清洗方法、包括这样的清洗方法的经加工的半导体基板的制造方法、以及用于这样的清洗方法的组合物,上述半导体基板的清洗方法能通过简便的操作从其表面具有粘接层的半导体基板上在更短时间内且更干净地去除(清洗)该粘接层。

具体实施方式

[0081] 以下,对本发明详细地进行说明。需要说明的是,以下所记载的构成要素的说明是用于对本发明进行说明的示例,本发明并不限定于这些内容。

[0082] (半导体基板的清洗方法)

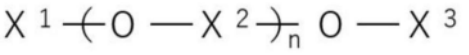
[0083] 本发明的半导体基板的清洗方法包括使用剥离和溶解用组合物剥离并溶解半导体基板上的粘接层的工序。

[0084] 剥离和溶解用组合物包含:[I]成分:季铵盐、[II]成分:酰胺系溶剂、以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂。

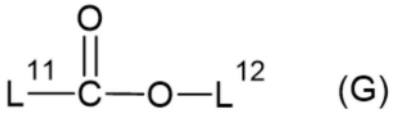
[0085] L^1-L^3-L^2 (L)

[0086] (式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2~5的烷基,L^3表示O或S。)

[0087] 剥离和溶解用组合物还可以包含[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

[0088] 

[0089] (式中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基(X^4—C(=O)—),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。)

[0090] 

[0091] (式中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1~6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0092] <半导体基板>

[0093] 作为构成半导体基板整体的主要材质,只要是用于这种用途的材质就没有特别限定,例如可列举出硅、碳化硅、化合物半导体等。

[0094] 半导体基板的形状没有特别限定,例如为圆盘状。需要说明的是,圆盘状的半导体基板的面的形状不需要为完整的圆形,例如,半导体基板的外周可以具有被称为定向平面的直线部,也可以具有被称为凹槽(notch)的切口。

[0095] 圆盘状的半导体基板的厚度根据半导体基板的使用目的等适当决定即可,没有特

别限定,例如为500μm～1000μm。

[0096] 作为圆盘状的半导体基板的直径,只要根据半导体基板的使用目的等适当决定即可,没有特别限定,例如可列举出100mm～1000mm。

[0097] 半导体基板例如为晶片,作为其具体例子,可列举出直径300mm、厚度770μm左右的硅晶片等,但并不限定于此。

[0098] ＜粘接层＞

[0099] 半导体基板上的粘接层例如为由包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物得到的膜。

[0100] 这样的粘接剂成分(S)只要是用于这种用途的粘接剂成分就不特别限定,例如,可列举出硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂、酚醛树脂系粘接剂等。

[0101] 其中,从晶片等的加工时示出适当的粘接能力、加工后能适当地剥离、而且耐热性也优异的方面考虑,作为粘接剂成分(S),优选为硅氧烷系粘接剂。

[0102] ＜＜粘接剂组合物＞＞

[0103] 在优选的方案中,在本发明中使用的粘接剂组合物包含通过氢化硅烷化反应而固化的成分(A)作为粘接剂成分。

[0104] 此外,本发明中使用的粘接剂组合物在优选的方案中含有聚有机硅氧烷。

[0105] 成分(A)可以为通过氢化硅烷化反应而固化的成分,也可以为通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

[0106] 在另一优选的方案中,成分(A)例如含有作为成分(A')的一个例子的、具有与硅原子键合的碳原子数2～40的烯基的聚有机硅氧烷(a1)、具有Si－H基的聚有机硅氧烷(a2)、以及铂族金属系催化剂(A2)。在此,碳原子数2～40的烯基任选地被取代。作为取代基,例如可列举出卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0107] 在另一优选的方案中,通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')包含聚硅氧烷(A1)和铂族金属系催化剂(A2),上述聚硅氧烷(A1)包含选自由SiO_2所示的硅氧烷单元(Q单元)、$R^1R^2R^3SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元(M单元)、$R^4R^5SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D单元)以及$R^6SiO_{3/2}$所示的硅氧烷单元(T单元)构成的组中的一种或两种以上的单元,聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2'),上述聚有机硅氧烷(a1')包含选自由SiO_2所示的硅氧烷单元(Q'单元)、$R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元(M'单元)、$R^{4'}R^{5'}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D'单元)以及$R^{6'}SiO_{3/2}$所示的硅氧烷单元(T'单元)构成的组中的一种或两种以上的单元,并且包含选自由M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种,上述聚有机硅氧烷(a2')含有选自由SiO_2所示的硅氧烷单元(Q"单元)、$R^{1"}R^{2"}R^{3"}SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元(M"单元)、$R^{4"}R^{5"}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D"单元)以及$R^{6"}SiO_{3/2}$所示的硅氧烷单元(T"单元)构成的组中的一种或两种以上的单元,并且含有选自由M"单元、D"单元以及T"单元构成的组中的至少一种。

[0108] 需要说明的是,(a1')为(a1)的一个例子,(a2')为(a2)的一个例子。

[0109] R^1～R^6为与硅原子键合的基团或原子,各自独立地表示任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或氢原子。作为取代基,例如,可列举出卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0110] $R^{1'}$～$R^{6'}$为与硅原子键合的基团,各自独立地表示任选地被取代的烷基或任选地

被取代的烯基，但$R^{1'}$～$R^{6'}$中的至少一个为任选地被取代的烯基。作为取代基，例如可列举出卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0111] $R^{1''}$～$R^{6''}$为与硅原子键合的基团或原子，各自独立地表示任选地被取代的烷基或氢原子，但$R^{1''}$～$R^{6''}$中的至少一个为氢原子。作为取代基，例如可列举出卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0112] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一种，但优选直链状或支链状烷基，其碳原子数没有特别限定，但通常为1～40，优选为30以下，更优选为20以下，更进一步优选为10以下。

[0113] 作为任选地被取代的直链状或支链状烷基的具体例子，可列举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1－甲基正丁基、2－甲基正丁基、3－甲基正丁基、1,1－二甲基正丙基、1,2－二甲基正丙基、2,2－二甲基正丙基、1－乙基正丙基、正己基、1－甲基正戊基、2－甲基正戊基、3－甲基正戊基、4－甲基正戊基、1,1－二甲基正丁基、1,2－二甲基正丁基、1,3－二甲基正丁基、2,2－二甲基正丁基、2,3－二甲基正丁基、3,3－二甲基正丁基、1－乙基正丁基、2－乙基正丁基、1,1,2－三甲基正丙基、1,2,2－三甲基正丙基、1－乙基－1－甲基正丙基、1－乙基－2－甲基正丙基等，但并不限定于此，其碳原子数通常为1～14，优选为1～10，更优选为1～6。其中特别优选为甲基。

[0114] 作为任选地被取代的环状烷基的具体例子，可列举出：环丙基、环丁基、1－甲基环丙基、2－甲基环丙基、环戊基、1－甲基环丁基、2－甲基环丁基、3－甲基环丁基、1,2－二甲基环丙基、2,3－二甲基环丙基、1－乙基环丙基、2－乙基环丙基、环己基、1－甲基环戊基、2－甲基环戊基、3－甲基环戊基、1－乙基环丁基、2－乙基环丁基、3－乙基环丁基、1,2－二甲基环丁基、1,3－二甲基环丁基、2,2－二甲基环丁基、2,3－二甲基环丁基、2,4－二甲基环丁基、3,3－二甲基环丁基、1－正丙基环丙基、2－正丙基环丙基、1－异丙基环丙基、2－异丙基环丙基、1,2,2－三甲基环丙基、1,2,3－三甲基环丙基、2,2,3－三甲基环丙基、1－乙基－2－甲基环丙基、2－乙基－1－甲基环丙基、2－乙基－2－甲基环丙基、2－乙基－3－甲基环丙基等环烷基、二环丁基、二环戊基、二环己基、二环庚基、二环辛基、二环壬基、二环癸基等二环烷基等，但并不限定于此，其碳原子数通常为3～14，优选为4～10，更优选为5～6。

[0115] 烯基可以为直链状、支链状中的任一种，其碳原子数并不特别限定，但通常为2～40，优选为30以下，更优选为20以下，更进一步优选为10以下。

[0116] 作为任选地被取代的直链状或支链状烯基的具体例子，可列举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但并不限定于此，其碳原子数通常为2～14，优选为2～10，更优选为1～6。其中，特别优选为乙烯基、2－丙烯基。

[0117] 作为任选地被取代的环状烯基的具体例子，可列举出环戊烯基、环己烯基等，但并不限定于此，其碳原子数通常为4～14，优选为5～10，更优选为5～6。

[0118] 如上所述，聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2')，聚有机硅氧烷(a1')所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2')所含的氢原子(Si－H基)通过基于铂族金属系催化剂(A2)的氢化硅烷化反应而形成交联结构并固化。其结果是形成固化膜。

[0119] 聚有机硅氧烷(a1')包含选自由Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的一种或两种以上单元，并且包含选自由M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种。

作为聚有机硅氧烷(a1')，也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0120] 作为选自由Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的两种以上的优选组合，可列举出：(Q'单元和M'单元)、(D'单元和M'单元)、(T'单元和M'单元)、(Q'单元、T'单元以及M'单元)，但并不限定于此。

[0121] 此外，在包含两种以上聚有机硅氧烷(a1')所包含的聚有机硅氧烷的情况下，优选(Q'单元和M'单元)与(D'单元和M'单元)的组合、(T'单元和M'单元)与(D'单元和M'单元)的组合、(Q'单元、T'单元以及M'单元)与(T'单元和M'单元)的组合，但并不限定于此。

[0122] 聚有机硅氧烷(a2')包含选自由Q"单元、M"单元、D"单元以及T"单元构成的组中的一种或两种以上的单元，并且包含选自由M"单元、D"单元以及T"单元构成的组中的至少一种。作为聚有机硅氧烷(a2')，也可以组合两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷来使用。

[0123] 作为选自由Q"单元、M"单元、D"单元以及T"单元构成的组中的两种以上的优选组合，可列举出(M"单元和D"单元)、(Q"单元和M"单元)、(Q"单元、T"单元以及M"单元)，但并不限定于此。

[0124] 聚有机硅氧烷(a1')由烷基和/或烯基与其硅原子键合而成的硅氧烷单元构成，但$R^{1'}$～$R^{6'}$所示的全部取代基中的烯基的比例优选为0.1摩尔%～50.0摩尔%，更优选为0.5摩尔%～30.0摩尔%，其余$R^{1'}$～$R^{6'}$可以设为烷基。

[0125] 聚有机硅氧烷(a2')由烷基和/或氢原子与其硅原子键合而成的硅氧烷单元构成，但$R^{1"}$～$R^{6"}$所示的全部取代基和取代原子中的氢原子的比例优选为0.1摩尔%～50.0摩尔%，更优选为10.0摩尔%～40.0摩尔%，其余$R^{1"}$～$R^{6"}$可以设为烷基。

[0126] 在成分(A)包含(a1)和(a2)的情况下，在本发明的优选的方案中，聚有机硅氧烷(a1)所含的烯基与构成聚有机硅氧烷(a2)所含的Si—H键的氢原子的摩尔比为1.0∶0.5～1.0∶0.66的范围。

[0127] 聚有机硅氧烷(a1)、聚有机硅氧烷(a2)等聚硅氧烷的重均分子量没有特别限定，但通常分别为500～1000000，从再现性良好地实现本发明效果的观点考虑，优选为5000～50000。

[0128] 需要说明的是，在本发明中，聚有机硅氧烷的重均分子量和数均分子量以及分散度例如可以使用GPC装置(Tosoh(株)制EcoSEC，HLC—8320GPC)和GPC色谱柱(Tosoh(株)TSKgel SuperMultiporeHZ—N，TSKgel SuperMultiporeHZ—H)，将色谱柱温度设为40℃，将四氢呋喃用作洗脱液(溶出溶剂)，将流量(流速)设为0.35mL/分钟，将聚苯乙烯(昭和电工(株)制，Shodex)用作标准试样来测定。

[0129] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度没有特别限定，但通常分别为10～1000000(mPa·s)，从再现性良好地实现本发明效果的观点考虑，优选为50～20000(mPa·s)。需要说明的是，聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度是在25℃下用E型旋转粘度计测定出的值。

[0130] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)通过氢化硅烷化反应彼此反应而成为膜。因此，其固化的机理例如与经由硅烷醇基的机理不同，因此，任意硅氧烷均无需包含硅烷醇基、如烷基氧基那样的通过水解形成硅烷醇基的官能团。

[0131] 在本发明的优选的方案中，粘接剂组合物一并包含聚有机硅氧烷成分(A')和铂族

金属系催化剂(A2)。

[0132] 这样的铂系的金属催化剂为用于促进聚有机硅氧烷(a1)的烯基与聚有机硅氧烷(a2)的Si—H基的氢化硅烷化反应的催化剂。

[0133] 作为铂系的金属催化剂的具体例子,可列举出:铂黑、四氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双(乙酰乙酸)铂等铂系催化剂,但并不限定于此。

[0134] 作为铂与烯烃类的络合物,例如,可列举出二乙烯基四甲基二硅氧烷与铂的络合物,但并不限定于此。

[0135] 铂族金属系催化剂(A2)的量没有特别限定,通常相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量为1.0ppm～50.0ppm的范围。

[0136] 聚有机硅氧烷成分(A')也可以出于抑制氢化硅烷化反应的进行的目的而包含聚合抑制剂(A3)。

[0137] 聚合抑制剂只要能抑制氢化硅烷化反应的进行就没有特别限定,作为其具体例子,可列举出1—乙炔基—1—环己醇、1,1—二苯基—2—丙炔—1—醇等炔基醇等。

[0138] 聚合抑制剂的量没有特别限定,相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量,通常从得到其效果的观点考虑为1000.0ppm以上,从防止氢化硅烷化反应的过度抑制的观点考虑为10000.0ppm以下。

[0139] 本发明中使用的粘接剂组合物也可以包含剥离剂成分(B)。通过在本发明中使用的粘接剂组合物中包含这样的剥离剂成分(B),能再现性良好地适当剥离所得到的粘接层。

[0140] 作为这样的剥离剂成分(B),典型而言,可列举出聚有机硅氧烷。在一个优选的方案中,作为其具体例子,可列举出:含环氧基的聚有机硅氧烷、含甲基的聚有机硅氧烷、含苯基的聚有机硅氧烷等,但并不限定于此。

[0141] 此外,在另一优选的方案中,作为剥离剂成分(B),可列举出聚二甲基硅氧烷,该聚二甲基硅氧烷任选地被改性。作为任选地被改性的聚二甲基硅氧烷,例如可列举出含环氧基的聚二甲基硅氧烷、无改性的聚二甲基硅氧烷、含苯基的聚二甲基硅氧烷等,但并不限定于此。

[0142] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷的重均分子量虽然没有特别限定,但通常为100000～2000000,从再现性良好地实现本发明效果的观点考虑,优选为200000～1200000,更优选为300000～900000。此外,其分散度虽然没有特别限定,但通常为1.0～10.0,从再现性良好地实现适当的剥离的观点等考虑,优选为1.5～5.0,更优选为2.0～3.0。需要说明的是,重均分子量和分散度可以通过与聚硅氧烷相关的上述的方法来测定。

[0143] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷的复数黏度可以在25℃下使用流变仪(例如,Anton Paar(株)制Rheometer MCR—302)来测定。

[0144] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含$R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D^{10}单元)的聚有机硅氧烷。

[0145] R^{11}为与硅原子键合的基团,表示烷基,R^{12}为与硅原子键合的基团,表示环氧基或包含环氧基的有机基团,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0146] 包含环氧基的有机基团中的环氧基可以为不与其他环缩合而独立的环氧基,也可以为如1,2—环氧环己基那样,与其他环形成缩合环的环氧基。

[0147] 作为包含环氧基的有机基团的具体例子,可列举出:3—环氧丙氧基丙基、2—(3,4—环氧环己基)乙基,但并不限定于此。

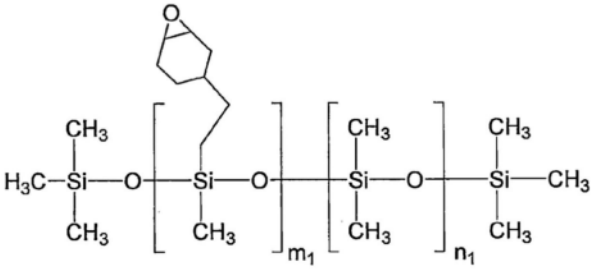
[0148] 在本发明中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出含环氧基的聚二甲基硅氧烷,但并不限定于此。

[0149] 含环氧基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{10}单元),但除了D^{10}单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

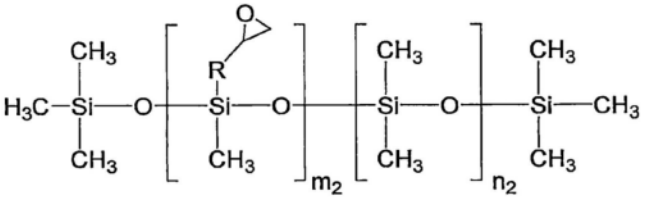
[0150] 在本发明的优选的方案中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由D^{10}单元构成的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元和Q单元的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元和M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元和T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{10}单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷等。

[0151] 含环氧基的聚有机硅氧烷优选为环氧值为0.1~5的含环氧基的聚二甲基硅氧烷。此外,其重均分子量虽然没有特别限定,但通常为1500~500000,从抑制在粘接剂中的析出的观点考虑,优选为100000以下。

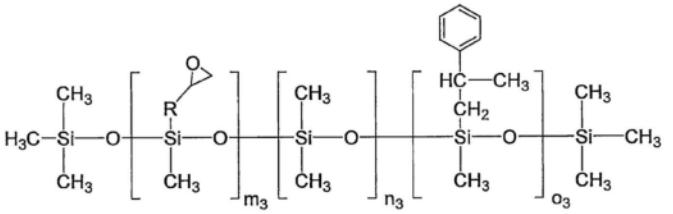
[0152] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(E1)~(E3)所示的聚有机硅氧烷,但并不限定于此。

[0153] 
(E1)

[0154] (m_1和n_1表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0155] 
(E2)

[0156] (m_2和n_2表示各重复单元的数量,为正整数,R为碳原子数1~10的亚烷基。)

[0157] 
(E3)

[0158] (m_3、n_3以及o_3表示各重复单元的数量,为正整数,R为碳原子数1~10的亚烷基。)

[0159] 作为含甲基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含$R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D^{200}单元)的聚有机硅氧烷,优选为包含$R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D^{20}单元)的聚有机硅氧烷。

[0160] R^{210}和R^{220}为与硅原子键合的基团,各自独立地表示烷基,但至少一方为甲基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0161] R^{21}为与硅原子键合的基团,表示烷基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。其中,作为R^{21},优选为甲基。

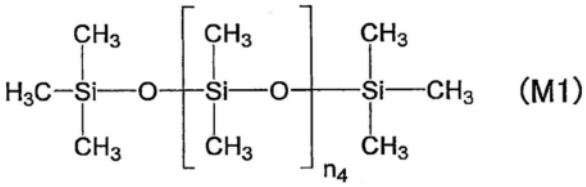
[0162] 在本发明中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出聚二甲基硅氧烷,但并不限定于此。

[0163] 含甲基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{200}单元或D^{20}单元),但除了D^{200}单元和D^{20}单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0164] 在本发明的一个方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出仅由D^{200}单元构成的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元和Q单元的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元和M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元和T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{200}单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0165] 在本发明的优选的方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出仅由D^{20}单元构成的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元和Q单元的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元和M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元和T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元、Q单元、M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{20}单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0166] 作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(M1)所示的聚有机硅氧烷,但并不限定于此。

[0167] 
(M1)

[0168] (n_4表示重复单元的数量,为正整数。)

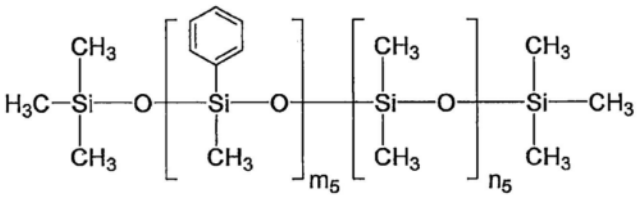
[0169] 作为含苯基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含$R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(D^{30}单元)的聚有机硅氧烷。

[0170] R^{31}为与硅原子键合的基团,表示苯基或烷基,R^{32}为与硅原子键合的基团,表示苯基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例,但优选为甲基。

[0171] 含苯基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{30}单元),但除了D^{30}单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

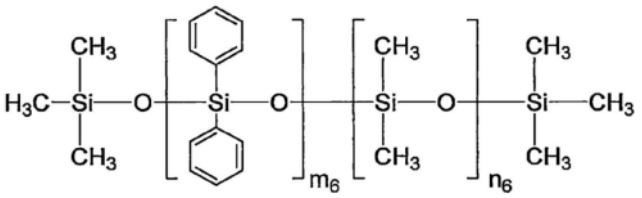
[0172] 在本发明的优选的方案中,作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出仅由D^{30}单元构成的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元和Q单元的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元和M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元和T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷、包含D^{30}单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0173] 作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(P1)或(P2)所示的聚有机硅氧烷,但并不限定于此。

[0174] 

(P1)

[0175] (m_5和n_5表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0176] 

(P2)

[0177] (m_6和n_6表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0178] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷可以为市售品,也可以为合成的聚有机硅氧烷。

[0179] 作为聚有机硅氧烷的市售品,例如可列举出:作为Wacker Chemie公司制的制品的WACKERSILICONE FLUID AK系列(AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)或GENIOPLAST GUM、信越化学工业(株)制二甲基硅油(KF－96L、KF－96A、KF－96、KF－96H、KF－69、KF－965、KF－968)、环状二甲基硅油(KF－995);Gelest公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(商品名CMS－227、ECMS－327)、信越化学工业(株)制含环氧基的聚有机硅氧烷(KF－101、KF－1001、KF－1005、X－22－343)、Dow Corning公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(BY16－839);Gelest公司制含苯基的聚有机硅氧烷(PMM－1043、PMM－1025、PDM－0421、PDM－0821)、信越化学工业(株)制含苯基的聚有机硅氧烷(KF50－3000CS)、MOMENTIVE公司制含苯基的聚有机硅氧烷(TSF431、TSF433)等,但并不限定于此。

[0180] 在本发明中使用的粘接剂组合物一并包含固化的成分(A)和剥离剂成分(B),在更优选的方案中,作为剥离剂成分(B),包含聚有机硅氧烷。

[0181] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以按任意的比率包含固化的成分(A)和剥离剂成分(B),但若考虑粘接性与剥离性的平衡,则固化的成分(A)与剥离剂成分(B)的比率以质量比〔(A):(B)〕计优选为99.995:0.005～30:70,更优选为99.9:0.1～75:25。

[0182] 即,在包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')的情况下,成分(A')与剥离剂成分(B)的比率以质量比〔(A'):(B)〕计优选为99.995:0.005～30:70,更优选为99.9:0.1～75:25。

[0183] 本发明中使用的粘接剂组合物也可以出于粘度的调整等目的而包含溶剂,作为其具体例子,可列举出脂肪族烃、芳香族烃、酮等,但并不限定于此。

[0184] 更具体而言,作为溶剂,可列举出:己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、异十二烷、薄荷烷、柠檬烯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、异丙苯、MIBK(甲基异丁基酮)、乙酸丁酯、二异丁基酮、2－辛酮、2－壬酮、5－壬酮等,但并不限定于此。这样的溶剂可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0185] 在本发明中使用的粘接剂组合物包含溶剂的情况下,其含量考虑所期望的组合物的粘度、采用的涂布方法、制作的薄膜的厚度等来适当设定,但相对于组合物整体为10质

量%～90质量%左右的范围。

[0186] 本发明中使用的粘接剂组合物的粘度没有特别限定,但在25℃下通常为500mPa·s～20000mPa·s,优选为1000mPa·s～5000mPa·s。本发明中使用的粘接剂组合物的粘度可以考虑使用的涂布方法、所期望的膜厚等各种要素,通过变更使用的溶剂的种类、它们的比率、膜构成成分浓度等来调整。

[0187] 在本发明中,膜构成成分是指组合物所含的溶剂以外的成分。

[0188] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以通过将成分(A)、剥离剂成分(B)、以及使用的情况下的溶剂混合来制造。

[0189] 其混合顺序没有特别限定,作为能容易且再现性良好地制造剥离用粘接剂组合物的方法的一个例子,例如可列举出:使成分(A)和剥离剂成分(B)溶解于溶剂的方法;使成分(A)和剥离剂成分(B)的一部分溶解于溶剂,使其余部分溶解于溶剂,将所得到的溶液混合的方法,但并不限定于此。需要说明的是,制备粘接剂组合物时,也可以在成分不分解或不变质的范围内适当加热。

[0190] 在本发明中,也可以出于去除异物的目的,在制造粘接剂组合物的中途或将全部成分混合后,使用过滤器等来过滤使用的溶剂、溶液等。

[0191] 粘接层的厚度没有特别限定,从用于再现性良好地得到良好的剥离效果的观点考虑,优选为10μm～100μm,更优选为20μm～50μm。

[0192] <剥离和溶解用组合物>

[0193] 剥离和溶解用组合物是为了从半导体基板去掉粘接层而用于半导体基板的清洗方法的组合物。

[0194] 剥离和溶解用组合物中包含用于使粘接层膨润而从半导体基板剥离粘接层的成分、以及用于使粘接层溶解的成分。

[0195] 具体而言,剥离和溶解用组合物包含:[I]成分:季铵盐;[II]成分:酰胺系溶剂;以及[III]成分:下述式(L)所示的溶剂。

[0196] L^1-L^3-L^2 (L)

[0197] (式中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2～5的烷基,L^3表示O或S。)

[0198] 剥离和溶解用组合物还可以包含[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

[0199] $X^1-(O-X^2)_n-O-X^3$ (T)

[0200] (式中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基(X^4—C(=O)—),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。)

[0201] $L^{11}-C(=O)-O-L^{12}$ (G)

[0202] (式中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1～6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0203] <<[I]成分:季铵盐>>

[0204] 季铵盐由季铵阳离子和阴离子构成,只要是用于这种用途的物质就没有特别限定。

[0205] 季铵盐作为用于使粘接层溶解的成分是有效的。

[0206] 作为这样的季铵阳离子,典型而言可列举出四(烃)铵阳离子。另一方面,作为与其成对的阴离子,可列举出氢氧根离子(OH^-);氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤素离子;四氟硼酸根离子(BF_4^-);六氟磷酸根离子(PF_6^-)等,但并不限定于此。

[0207] 季铵盐优选为含卤素季铵盐,更优选为含氟季铵盐。

[0208] 季铵盐中,卤素原子可以包含于阳离子,也可以包含于阴离子,但优选包含于阴离子。

[0209] 在优选的一个方案中,含氟季铵盐为氟化四(烃)铵。

[0210] 作为氟化四(烃)铵中的烃基的具体例子,可列举出碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数6~20的芳基等。

[0211] 在更优选的一个方案中,氟化四(烃)铵包含氟化四烷基铵。

[0212] 作为氟化四烷基铵的具体例子,可列举出氟化四甲基铵、氟化四乙基铵、氟化四丙基铵、氟化四丁基铵(也称为四丁基氟化铵)等,但并不限定于此。其中,优选为氟化四丁基铵。

[0213] 氟化四(烃)铵等季铵盐可以使用水合物。此外,氟化四(烃)铵等季铵盐可以单独使用一种或组合两种以上使用。

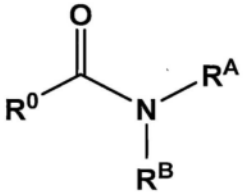
[0214] 季铵盐的量只要溶解于剥离和溶解用组合物中所含的溶剂就没有特别限制,少量含有能有效地防止后述的清洗工序中的切割带的损伤的问题,因此优选。具体而言,例如,相对于剥离和溶解用组合物通常为0.1质量%~5质量%。

[0215] <<[II]成分:酰胺系溶剂>>

[0216] 酰胺系溶剂作为用于使季铵盐良好地溶解而得到均匀性优异的剥离和溶解用组合物的成分是有效的。

[0217] 酰胺系溶剂优选为在氮原子上不具有活性氢的碳原子数4以上的N-取代酰胺化合物。

[0218] 作为酰胺系溶剂的优选的一个例子,可列举出下述式(Z)所示的酸酰胺衍生物。

[0219] 

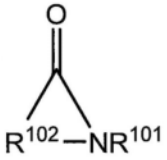
(Z)

[0220] 式中,R^0表示乙基、丙基或异丙基,优选为乙基、异丙基,更优选为乙基。R^A和R^B各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。碳原子数1~4的烷基可以为直链状、支链状、环状的任意种,具体而言可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。其中,作为R^A和R^B,优选为甲基或乙基,更优选均为甲基或乙基,更进一步优选均为甲基。

[0221] 作为式(Z)所示的酸酰胺衍生物,可列举出:N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二乙基丙酰胺、N-乙基-N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基丁酰胺、N,N-二乙基丁酰胺、N-乙基-N-甲基丁酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、N,N-二乙基异丁酰胺、N-乙基-N-甲基异丁酰胺等。其中,特别优选为N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺,更优选为N,N-二甲基丙酰胺。

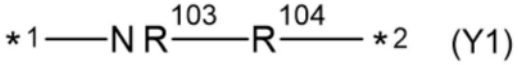
[0222] 式(Z)所示的酸酰胺衍生物可以通过对应的羧酸酯与胺的取代反应来合成,也可以使用市售品。

[0223] 作为优选的酰胺系溶剂的另一个例子,例如,可列举出包含内酰胺化合物等的式(Y)所示的化合物。

[0224] 

(Y)

[0225] 在式(Y)中,R^{101}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{102}表示碳原子数1~6的亚烷基或下述式(Y1)所示的基团。

[0226] 

(Y1)

[0227] 作为R^{102}的碳原子数1~6的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基等,作为碳原子数1~6的亚烷基的具体例子,可列举出:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等,但并不限定于此。

[0228] 在式(Y1)中,R^{103}表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R^{104}表示碳原子数1~5的亚烷基,*1表示与式(Y)中的碳原子键合的键合键,*2表示与式(Y)中的氮原子键合的键合键。

[0229] 作为式(Y)所示的内酰胺化合物的具体例子,可列举出:α-内酰胺化合物、β-内酰胺化合物、γ-内酰胺化合物、δ-内酰胺化合物等,它们可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0230] 在优选的一个方案中,式(Y)所示的内酰胺化合物包含1-烷基-2-吡咯烷酮(N-烷基-γ-丁内酰胺),在更优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N-乙基吡咯烷酮(NEP),在更进一步优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0231] 此外,作为式(Y)所示的化合物的优选的一个方案,例如还可列举出1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0232] [II]成分中,若考虑基于与对化学物质的使用相关的限制的作业上的制约,则更优选使用式(Z)所示的酸酰胺衍生物。

[0233] 作为剥离和溶解用组合物中的酰胺系溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,可以设为70质量%以下。

[0234] 此外,在将非质子性溶剂设为100质量%时,酰胺系溶剂的含量优选为10质量%~55质量%,更优选为20质量%~50质量%,进一步优选为20质量%~45质量%,特别优选为20质量%~40质量%。

[0235] 需要说明的是,在本发明中,混合的溶剂的含量以将作为不具有羟基(-OH)的溶剂的非质子性溶剂设为100质量%时的比例来规定。

[0236] 由此,水、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇等质子性溶剂不包含于含有比例的基准中。

[0237] 在本发明中,非质子性溶剂是指例如N,N-二甲基丙酰胺、二丁基醚、二丙二醇二甲基醚、乙酸丁酯等,可以基于它们的合计量求出混合比例。

[0238] <<[III]成分:式(L)所示的溶剂>>

[0239] 下述式(L)所示的溶剂作为用于使粘接层膨润、使粘接层从半导体基板剥离的成

分是有效的。

[0240] L^1-L^3-L^2 (L)

[0241] 上述式(L)中,L^1和L^2各自独立地表示碳原子数2～5的烷基,L^3表示0或S。

[0242] L^1和L^2可以为相同的基团,也可以为不同的基团,但从获取性的观点考虑,优选为相同的基团。

[0243] 碳原子数2～5的烷基可以为直链状、支链状、环状中任意种,从再现性良好地实现在短时间内的粘接层的剥离的观点等考虑,优选为直链状或支链状烷基,更优选为直链状。

[0244] 作为直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等,但并不限定于此。

[0245] 作为环状烷基的具体例子,可列举出:环丙基、环丁基、1－甲基－环丙基、2－甲基－环丙基、环戊基等,但并不限定于此。

[0246] 从再现性良好地实现在短时间内的粘接层的剥离考虑,碳原子数2～5的烷基优选为乙基、正丙基、正丁基、正戊基,更优选为乙基、正丙基或正丁基。

[0247] 从再现性良好地实现在更短时间内的粘接层的剥离的观点、化合物的获取容易性的观点等考虑,L^1和L^2优选为相同的基团。

[0248] 从再现性良好地实现在更短时间内的粘接层的剥离的观点、化合物的获取容易性的观点等考虑,作为式(L)所示的有机溶剂的优选的例子,可列举出:二(正丁基)醚、二乙基醚、二(正戊基)醚、二(正丙基)硫醚等。

[0249] 作为剥离和溶解用组合物中的式(L)所示的溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,可以设为30质量%以上。

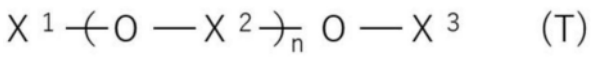
[0250] 作为剥离和溶解用组合物中的式(L)所示的溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,优选为30质量%以上,更优选为31质量%以上,进一步优选为40质量%以上,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意组合。因此,作为式(L)所示的溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,优选为30质量%～90质量%,更优选为40质量%～80质量%。

[0251] 需要说明的是,可以在剥离和溶解用组合物中含有任意量的下述式(T)或下述式(G)所示的[IV]成分的溶剂,与式(L)所示的[III]成分的溶剂混合,在该情况下,将非质子性溶剂设为100质量%时,将[III]成分与[IV]成分相加而得到的含量优选为30质量%～90质量%。

[0252] 此外,在剥离和溶解用组合物中含有下述式(T)或下述式(G)所示的[IV]成分的溶剂的情况下,特别是在[IV]成分为式(G)所示的成分时,除了由含有[IV]成分实现的提高[II]成分与[III]成分的相容性的效果以外,还能进一步提高粘接剂的剥离效果,因此如果剥离和溶解用组合物中含有30质量%以上的作为[III]成分的式(L)所示的成分,则包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及式(G)所示的[IV]成分的剥离和溶解用组合物成为良好地显示本发明效果的组合物。

[0253] ＜＜[IV]成分:式(T)或式(G)所示的溶剂＞＞

[0254] 下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂在含有作为上述[I]成分的季铵盐的剥离和溶解用组合物中,作为用于提高作为上述[II]成分的酰胺系溶剂与作为上述[III]成分的上述式(L)所示的溶剂的相容性的调整成分是有效的。

[0255] 

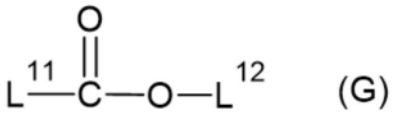
[0256] 式(T)中,X^1和X^3各自独立地表示烷基、或酰基(X^4—C(=O)—),X^2表示亚烷基,n表示2或3。X^4表示烷基。

[0257] 作为X_1和X_3所示的烷基,例如,可列举出碳原子数1～4的烷基,更具体而言,可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0258] 作为X_2所示的亚烷基,例如可列举出:亚甲基、1,2—亚乙基、1,3—亚丙基、1,2—亚丙基等。

[0259] 作为X_4所示的烷基,例如可列举出碳原子数1～4的烷基,可列举出与X_1、X_3相同的烷基。

[0260] 作为式(T)所示的溶剂的优选的例子,可列举出:二丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚等。

[0261] 

[0262] 式(G)中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1～6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。

[0263] 上述式(G)中,L^{11}和L^{12}各自独立地表示碳原子数1～6的烷基,L^{11}的烷基的碳原子数与L^{12}的烷基的碳原子数的合计为7以下。通过设为这样的碳原子数,能再现性良好地实现在短时间内的粘接层的剥离。

[0264] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,优选为直链状或支链状烷基,更优选为直链状烷基。

[0265] 作为直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1—甲基正丁基、2—甲基正丁基、3—甲基正丁基、1,1—二甲基正丙基、1,2—二甲基正丙基、2,2—二甲基正丙基、1—乙基正丙基、正己基、1—甲基正戊基、2—甲基正戊基、3—甲基正戊基、4—甲基正戊基、1,1—二甲基正丁基、1,2—二甲基正丁基、1,3—二甲基正丁基、2,2—二甲基正丁基、2,3—二甲基正丁基、3,3—二甲基正丁基、1—乙基正丁基、2—乙基正丁基、1,1,2—三甲基正丙基、1,2,2—三甲基正丙基、1—乙基—1—甲基正丙基、1—乙基—2—甲基正丙基等,但并不限定于此。

[0266] 作为环状烷基的具体例子,可列举出:环丙基、环丁基、1—甲基—环丙基、2—甲基—环丙基、环戊基、1—甲基—环丁基、2—甲基—环丁基、3—甲基—环丁基、1,2—二甲基—环丙基、2,3—二甲基—环丙基、1—乙基—环丙基、2—乙基—环丙基、环己基、1—甲基—环戊基、2—甲基—环戊基、3—甲基—环戊基、1—乙基—环丁基、2—乙基—环丁基、3—乙基—环丁基、1,2—二甲基—环丁基、1,3—二甲基—环丁基、2,2—二甲基—环丁基、2,3—二甲基—环丁基、2,4—二甲基—环丁基、3,3—二甲基—环丁基、1—正丙基—环丙基、2—正丙基—环丙基、1—异丙基—环丙基、2—异丙基—环丙基、1,2,2—三甲基—环丙基、1,2,3—三甲基—环丙基、2,2,3—三甲基—环丙基、1—乙基—2—甲基—环丙基、2—乙基—1—甲基—环丙基、2—乙基—2—甲基—环丙基、2—乙基—3—甲基—环丙基等环烷基等,但并不限定于此。

[0267] 从再现性良好地实现在更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,上述L^{11}优选为甲

基,此外,上述L^{12}优选为丁基或戊基。

[0268] 从再现性良好地实现在更短时间内的粘接层的剥离的观点、化合物的获取容易性的观点等考虑,作为式(G)所示的有机溶剂的优选的例子,可列举出乙酸丁酯、乙酸戊酯等。

[0269] 作为剥离和溶解用组合物中的式(T)或式(G)所示的溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,优选为0.1质量%~60质量%,更优选为5质量%~40质量%,进一步优选为5质量%~35质量%,更进一步优选为5质量%~31质量%以下,特别优选为5质量%~30质量%以下。

[0270] 需要说明的是,在剥离和溶解用组合物含有式(T)或式(G)所示的[IV]成分的情况下,将非质子性溶剂设为100质量%时,[III]成分与[IV]成分相加而得到的含量如上所述优选为30质量%~90质量%,若进一步说明,更优选为40质量%~90质量%,进一步优选为45质量%~90质量%,更进一步优选为50质量%~80质量%,特别优选为55质量%~80质量%,更优选优选为60质量%~80质量%。

[0271] <<剥离和溶解的工序>>

[0272] 在本发明中,使剥离和溶解用组合物持续地与半导体基板上的粘接层接触。通过进行该清洗操作,一起进行使该粘接层膨润而剥离的操作和使该粘接层溶解的操作。通过一个使用清洗用组合物的清洗操作,一起进行粘接层的膨润和剥离及溶解,由此能通过简单的清洗操作在更短时间内且更干净地从半导体基板去除(清洗)粘接层。

[0273] 需要说明的是,在本发明中,去除(清洗)是指从半导体基板去掉粘接层,粘接层发生膨润从半导体基板剥离的情况、粘接层发生溶解而溶于溶液中并从半导体基板消失的情况均包括在“去除(清洗)”中。

[0274] 就使半导体基板上的粘接层与剥离和溶解用组合物持续接触的方法而言,只要半导体基板上的粘接层与剥离和溶解用组合物以具有时间上的持续性的方式接触就不特别限定,该时间上的持续性不仅包括粘接层始终与剥离和溶解用组合物接触的情况,例如也包括在进行了一定时间的粘接层与有机溶剂的接触后,暂时停止该接触,并再次进行该接触的情况或重复上述情况的情况,此外,不仅包括半导体基板上的粘接层整体与剥离和溶解用组合物接触的情况,也包括粘接层的一部分与剥离和溶解用组合物接触的情况,但从再现性良好地实现更有效的清洗的观点考虑,优选半导体基板上的粘接层始终与剥离和溶解用组合物接触的方案,此外,优选半导体基板上的粘接层整体与剥离和溶解用组合物接触的方案。

[0275] 因此,在本发明的优选的方案中,通过将上述粘接层浸渍于剥离和溶解用组合物来使半导体基板上的粘接层膨润并溶解,从半导体基板去除半导体基板上的粘接层,或通过在上述粘接层上持续供给剥离和溶解用组合物来使半导体基板上的粘接层膨润并溶解,从半导体基板去除半导体基板上的粘接层。

[0276] 为了将半导体基板上的粘接层浸渍于剥离和溶解用组合物,例如将带有粘接层的半导体基板浸渍于剥离和溶解用组合物即可。

[0277] 浸渍时间设为直到引起粘接层的膨润和溶解、粘接层从半导体基板剥离为止的时间,没有特别限定,从再现性良好地实现更有效的清洗的观点考虑,为5秒以上,从工艺上的吞吐量(thruput)的观点考虑,为5分钟以下。

[0278] 在将半导体基板上的粘接层浸渍于剥离和溶解用组合物时,可以通过在剥离和溶

解用组合物中移动带有粘接层的半导体基板、使剥离和溶解用组合物对流、利用超声波来使剥离和溶解用组合物振动等来促进粘接层的去除(清洗)。

[0279] 为了在剥离和溶解用组合物中移动带有粘接层的半导体基板,例如使用摆动清洗机、桨叶式清洗机等即可,如果使用这样的清洗机,则通过使承载有带有粘接层的半导体基板的台上下或者左右移动或旋转,使半导体基板上的粘接层相对地受到对流,或使半导体基板上的粘接层受到因其运动或旋转而产生的对流,不仅促进半导体基板上的粘接层的膨润和溶解,还促进粘接层从半导体基板剥离和溶解。

[0280] 为了使剥离和溶解用组合物对流,除了上述的摆动清洗机、桨叶式清洗机以外,例如,典型而言,使用下述对流清洗机即可:在带有粘接层的半导体基板被固定于台等的状态下,能实现通过搅拌机使其周围的剥离和溶解用组合物对流的状态的对流清洗机。

[0281] 为了利用超声波使剥离和溶解用组合物振动,使用超声波清洗机、超声波探头即可,其条件通常为20kHz～5MHz。

[0282] 为了在半导体基板上的粘接层上持续地供给剥离和溶解用组合物,只要向半导体基板上的粘接层持续地触碰剥离和溶解用组合物即可。列举一个例子,如果在半导体基板上的粘接层朝上的情况下,例如从半导体基板上的粘接层的上方(包括斜上方),通过清洗装置的喷嘴等将棒状或雾状的、优选为棒状的剥离和溶解用组合物以具有时间上的持续性的方式供给至半导体基板上的粘接层上。该情况下的时间上的持续性也不仅包括始终在半导体基板上的粘接层上供给剥离和溶解用组合物的情况,例如也包括在进行了一定时间的剥离和溶解用组合物的供给后,暂时停止该供给,并再次进行该供给的情况或重复上述情况的情况,从再现性良好地实现更有效的清洗的观点考虑,优选始终在半导体基板上的粘接层上供给剥离和溶解用组合物。

[0283] 在半导体基板上的粘接层上以棒状供给剥离和溶解用组合物时,其流量通常为200～500mL/分钟。

[0284] 在本发明的一个方案中,为了实现始终与剥离和溶解用组合物接触的状态,例如可以使用蒸气清洗机来使半导体基板上的粘接层与剥离和溶解用组合物的蒸气接触。

[0285] 若使用本发明的半导体的清洗方法,则如上所述,通过一起进行粘接层的膨润和剥离及溶解,能通过简单的清洗操作在更短时间内且更干净地从半导体基板去除(清洗)粘接层。但是,除了此效果以外,若使用本发明的半导体的清洗方法,则能防止清洗工序中的切割带的损伤。

[0286] 例如,在半导体晶片被研磨、薄化后,该薄化后的半导体晶片被安装于切割带,之后半导体晶片与支承体被分离(剥离)。在支承体被分离(剥离)后,为了从半导体晶片上去掉残存于半导体晶片侧的粘接层,通过清洗剂组合物清洗该粘接层。此时,作为清洗剂组合物,若使用如上述专利文献1和2的清洗剂组合物那样的、采用溶解、去掉粘接剂残留物的类型的清洗剂组合物,则切割带的表面发生变化,切割带受到损伤(参照下述实施例栏中记载的[比较例2－1]的结果)。

[0287] 但是,若使用本发明的剥离和溶解用组合物清洗带有粘接层的半导体基板,则能在短时间内剥离粘接层的大半,剥离后少量残留的粘接层也被剥离和溶解用组合物中的溶解成分溶解,由此去掉粘接层的整体的去除(清洗)时间短即可,能有效地防止清洗工序中的切割带的损伤。此外,在本发明的剥离和溶解用组合物中,不仅包含用于使粘接层溶解的

成分,也包含用于使粘接层膨润、剥离的成分,由此,组合物中的溶解成分、即[I]成分(季铵盐)所占的比例少即可,这也有效地有助于不产生切割带的损伤。

[0288] 若使用本发明的剥离和溶解用组合物进行粘接层的去除工序,则能有效地防止切割带的损伤(参照下述实施例的栏中记载的[实施例3—1]的结果)。

[0289] 本发明的半导体基板的清洗方法也可以包括去掉经剥离的粘接层的工序。

[0290] 去掉经剥离的粘接层的方法只要从半导体基板上去除经剥离的粘接层就没有特别限定,在将带有粘接层的半导体基板浸渍于剥离和溶解用组合物的情况下,可以在不从剥离和溶解用组合物中取出半导体基板的情况下去掉存在于剥离和溶解用组合物中的已剥离的粘接层。或者,可以通过从剥离和溶解用组合物中取出半导体基板,从经剥离的粘接层使半导体基板分离来去掉经剥离的粘接层。此时,有时通过仅从剥离和溶解用组合物中取出半导体基板,便能使经剥离的粘接层自然地留在剥离和溶解用组合物中,并将其大部分去掉。

[0291] 作为去掉经剥离的粘接层的方法的具体例子,例如可列举出:使用装置吸附或吸引来去掉、利用气枪等的气体吹走来去掉、利用使半导体基板上下或左右移动或旋转而产生的离心力等来去掉等方法,但并不限定于此。

[0292] 从半导体基板去除了经剥离的粘接层后,根据需要,按照常规方法来进行半导体基板的干燥等。

[0293] (剥离和溶解用组合物)

[0294] 本发明的半导体基板的清洗方法中使用的剥离和溶解用组合物也是本发明的对象。

[0295] 本发明的剥离和溶解用组合物用于将半导体基板上的粘接层从该半导体基板去除(清洗),关于优选的方案、各种条件如上所述。就本发明的剥离和溶解用组合物而言,如果有需要,可以通过将构成该组合物的溶剂以任意顺序混合来制造。此时,如果有需要,也可以进行过滤等。

[0296] 本发明的剥离和溶解用组合物中的式(L)所示的溶剂的含量的特征在于,将非质子性溶剂设为100质量%时,为30质量%以上。

[0297] 像这样在剥离和溶解用组合物中,有助于使粘接层膨润、剥离的、[III]成分(式(L)所示的溶剂)的含有比例高,由此使本发明的剥离和溶解用组合物与粘接层接触时,一起进行使粘接层膨润、剥离以及使粘接层溶解。

[0298] 例如,国际公开第2020/080060号(以下称为公报A)中,记载了清洗半导体基板上的粘接剂的方法、以及该清洗方法中使用的清洗剂组合物。但是,公报A中记载的粘接剂不是能够利用本发明中作为对象的清洗用的组合物而膨润、剥离那样的种类的粘接剂。因此,在公报A中,作为粘接剂的去除手段,原本就没有使粘接层膨润、剥离这样的想法,公报A中记载的清洗剂组合物仅意图使粘接层溶解而去除粘接层。实际上,通过公报A的实施例中记载的溶剂比例制作出清洗用的组合物(参照下述实施例的栏中记载的[比较例1—1~1—6]的清洗用组合液),结果可知,若不含有一定量以上的[III]成分(式(L)所示的溶剂),则粘接层不会被剥离(参照下述实施例的栏中记载的[4]剥离时间的测量结果)。

[0299] 本发明的剥离和溶解用组合物中,[III]成分(式(L)所示的溶剂)的含有比例高,[II]成分和[III]成分所占的比例(在含有[IV]成分的情况下,为[II]成分、[III]成分以及

[IV]成分所占的比例)高,因此在剥离和溶解用组合物中,[I]成分(季铵盐)所占的含量比较少。通过抑制[I]成分的含量,能减少清洗工序中的切割带的损伤。

[0300] 作为本发明的剥离和溶解用组合物的优选的一个实施方案,可列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分以及[III]成分(任选地包含或不包含[IV]成分)的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含35质量%以上的组合物。

[0301] 此外,作为本发明的剥离和溶解用组合物的优选的另一实施方案,可列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分以及[III]成分(任选地包含或不包含[IV]成分)的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含40质量%以上的组合物。

[0302] 此外,作为本发明的剥离和溶解用组合物的优选的另一实施方案,可列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及[IV]成分的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含30质量%以上、或者[IV]成分包含31质量%以下的组合物;或[III]成分包含30质量%以上且[IV]成分包含31质量%以下的组合物。

[0303] 此外,作为本发明的剥离和溶解用组合物的优选的另一实施方案,可列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及[IV]成分的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含35质量%以上或者[IV]成分包含35质量%以下的组合物;或[III]成分包含35质量%以上且[IV]成分包含35质量%以下的组合物。

[0304] 特别是,可优选地列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及[IV]成分的情况下,在[IV]成分为式(G)所示的溶剂的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含30质量%以上的组合物。

[0305] 此外,可优选地列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及[IV]成分的情况下,在[IV]成分为式(G)所示的溶剂的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含30质量%以上或[IV]成分包含35质量%以下、或者31质量%以下、或者30质量%以下的组合物。

[0306] 或者,可优选地列举出:在剥离和溶解用组合物包含[I]成分、[II]成分、[III]成分以及[IV]成分的情况下,在[IV]成分为式(G)所示的溶剂的情况下,设为非质子性溶剂100质量%时,[III]成分包含30质量%以上且[IV]成分包含35质量%以下、或者31质量%以下、或者30质量%以下的组合物。

[0307] (经加工的半导体基板的制造方法)

[0308] 通过使用上述说明的本发明的半导体基板的清洗方法,能高效地去掉半导体基板的基板上的粘接层、特别是作为由包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')的硅氧烷系粘接剂得到的固化膜的粘接层,能期待高效率且良好的半导体元件的制造。

[0309] 就本发明的经加工的半导体基板的制造方法而言,例如,半导体晶片被研磨、薄化后,从经加工的该薄化后的半导体晶片分离(剥离)支承体后,使用本发明的半导体基板的清洗方法去除(清洗)残存于半导体晶片侧的粘接层,由此能制造无残存的粘接层的表面干净的经加工的半导体基板。

[0310] 作为像这样半导体工艺中的本发明的半导体基板的清洗方法的使用例子,可列举出:TSV等半导体封装技术所使用的经薄化等加工的半导体基板的制造方法中的使用。

[0311] 作为本发明的清洗方法的清洗对象的半导体基板除了上述的硅晶片等硅半导体

基板以外,例如也包括锗基板、镓－砷基板、镓－磷基板、镓－砷－铝基板、镀铝硅基板、镀铜硅基板、镀银硅基板、镀金硅基板、镀钛硅基板、形成氮化硅膜的硅基板、形成氧化硅膜的硅基板、形成聚酰亚胺膜的硅基板、玻璃基板、石英基板、液晶基板、有机EL基板等各种基板。

[0312] 作为本发明的经加工的半导体基板的制造方法的优选的实施方案,可列举出如下经加工的半导体基板的制造方法,其包括:第一工序:制造具备半导体基板、支承基板以及由粘接剂组合物得到的粘接层的层叠体的工序;第二工序:对所得到的层叠体的半导体基板进行加工的工序;第三工序:将半导体基板和粘接层从支承基板分离的工序;以及第四工序:使用剥离和溶解用组合物剥离并溶解来去除半导体基板上的粘接层的工序。

[0313] 在此,剥离和溶解用组合物如上述＜剥离和溶解用组合物＞栏中说明的那样。

[0314] 在上述第四工序中,使用本发明的半导体基板的清洗方法。

[0315] 以下,对各工序详细地进行说明。

[0316] ＜第一工序＞

[0317] 作为在第一工序中用于形成粘接层的粘接剂组合物,可以使用上述的各种粘接剂,但本发明的半导体基板的清洗方法有效地用于将由聚硅氧烷系粘接剂得到的粘接层去掉,更有效地用于将由包含通过氢化硅烷化反应而固化的成分(A)的聚硅氧烷系粘接剂得到的粘接层去掉。

[0318] 因此,以下,对使用聚硅氧烷系粘接剂(粘接剂组合物)而得到的粘接层,使用该粘接层制造经加工的半导体基板时,通过本发明的清洗方法将该粘接层去掉的例子进行说明,但本发明并不限定于此。

[0319] 对制造具备半导体基板、支承基板以及由粘接剂组合物得到的粘接层的层叠体的第一工序进行以下说明。

[0320] 在某个方案中,上述第一工序包括:将粘接剂组合物涂布于半导体基板或支承基板的表面,形成粘接剂涂布层的工序;以及将半导体基板与支承基板借助粘接剂涂布层叠合,一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向上的载荷使其密合,之后实施后加热处理,由此制成层叠体的工序。

[0321] 在另一方案中,上述第一工序例如包括:将粘接剂组合物涂布于半导体基板的晶片的电路面,将其加热而形成粘接剂涂布层的工序;将剥离剂组合物涂布于支承基板的表面,将其加热而形成剥离剂涂布层的工序;以及对半导体基板的粘接剂涂布层和支承基板的剥离剂涂布层一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向上的载荷使其密合,之后实施后加热处理,由此制成层叠体的工序。需要说明的是,分别将粘接剂组合物涂布于半导体基板,将剥离剂组合物涂布于支承基板,进行加热,也可以在任一方基板分别依次进行粘接剂组合物和剥离剂组合物的涂布和加热。

[0322] 在上述各方案中,采用加热处理、减压处理、两者并用中的哪一种处理条件在考虑到粘接剂组合物的种类、剥离剂组合物的具体组成、由两组合物得到的膜的相容性、膜厚、要求的粘接强度等各种状况的基础上来决定。

[0323] 在此,例如,半导体基板为晶片,支承基板为支承体。涂布粘接剂组合物的对象可以为半导体基板和支承基板的任一方或双方。

[0324] 作为晶片,例如可列举出直径300mm、厚度770μm左右的硅晶片、玻璃晶片,但并不

限定于此。

[0325] 特别是,本发明的半导体基板的清洗方法对带有凸块的半导体基板也能有效地清洗基板。

[0326] 作为这样的带有凸块的半导体基板的具体例子,可列举出具有球凸块、印刷凸块、柱形凸块、镀敷凸块等凸块的硅晶片,通常,从凸块高度1μm～200μm左右、凸块直径1μm～200μm、凸块间距1μm～500μm的条件中适当选择。

[0327] 作为镀敷凸块的具体例子,可列举出SnAg凸块、SnBi凸块、Sn凸块、AuSn凸块等以Sn为主体的合金镀敷等,但并不限定于此。

[0328] 支承体(载体)没有特别限定,例如可列举出直径300mm、厚度700μm左右的硅晶片,但并不限定于此。

[0329] 作为剥离剂组合物,可列举出包含用于这种用途的剥离剂成分的组合物。

[0330] 涂布方法没有特别限定,通常为旋涂法。需要说明的是,可以采用另行通过旋涂法等形成涂布膜,粘贴片状的涂布膜的方法,这也称为涂布或涂布膜。

[0331] 涂布后的粘接剂组合物的加热温度根据粘接剂组合物所含的粘接剂成分的种类、量、是否包含溶剂、所期望的粘接层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,但加热温度通常为80℃～150℃,其加热时间通常为30秒～5分钟。

[0332] 涂布后的剥离剂组合物的加热温度根据交联剂、产酸剂、酸等的种类、量、是否包含溶剂、所期望的剥离层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,但从实现适当的固化的观点考虑,加热温度为120℃以上,从防止过度固化的观点考虑,加热温度优选为260℃以下,其加热时间通常为1分钟～10分钟。

[0333] 加热可以使用加热板、烘箱等来进行。

[0334] 涂布粘接剂组合物,将其加热而得到的粘接剂涂布层的膜厚通常为5μm～500μm。

[0335] 涂布剥离剂组合物,将其加热而得到的剥离剂涂布层的膜厚通常为5μm～500μm。

[0336] 考虑使粘接剂涂布层软化而实现与剥离剂涂布层适当贴合的观点、实现剥离剂涂布层的适当固化的观点等,加热处理通常从20℃～150℃的范围内适当决定。特别是,从抑制/避免粘接剂成分、剥离剂成分的过度固化、不需要的变质的观点考虑,加热处理优选为130℃以下,更优选为90℃以下,从可靠地体现粘接能力、剥离能力的观点考虑,其加热时间通常为30秒以上,优选为1分钟以上,从抑制粘接层、其他构件的变质的观点考虑,其加热时间通常为10分钟以下,优选为5分钟以下。

[0337] 减压处理只要将半导体基板、粘接剂涂布层以及支承基板或将半导体基板、粘接剂涂布层、剥离剂涂布层以及支承基板暴露于10Pa～10000Pa的气压下即可。减压处理的时间通常为1分钟～30分钟。

[0338] 在本发明的优选的方案中,基板与涂布层之间或涂布层彼此优选通过减压处理,更优选通过加热处理和减压处理的并用而贴合。

[0339] 半导体基板和支承基板的厚度方向上的载荷只要是不对半导体基板和支承基板以及它们之间的层造成不良影响,并且能将它们牢固密合的载荷就没有特别限定,通常为10N～1000N的范围内。

[0340] 从得到充分的固化速度的观点考虑,后加热温度优选为120℃以上,从防止基板、粘接剂成分、剥离剂成分等的变质的观点考虑,后加热温度优选为260℃以下。从实现基于

固化的晶片的适当接合的观点考虑,加热时间通常为1分钟以上,进而从粘接剂的物性稳定化的观点等考虑,加热时间优选为5分钟以上,从避免由过度的加热对粘接层造成的不良影响等观点考虑,加热时间通常为180分钟以下,优选为120分钟以下。加热可以使用加热板、烘箱等来进行。

[0341] 需要说明的是,后加热处理的目的之一在于,使粘接剂成分(S)更适当地固化。

[0342] ＜第二工序＞

[0343] 接着,就对利用以上说明的方法得到的层叠体的半导体基板进行加工的第二工序进行说明。

[0344] 作为对本发明中使用的层叠体实施的加工的一个例子,可列举出半导体基板的与表面的电路面相反的背面的加工,典型而言,可列举出由晶片背面的研磨实现的晶片的薄化。使用这样的经薄化的晶片,进行硅贯通电极(TSV)等的形成,接着从支承体剥离薄化晶片而形成晶片的层叠体,进行三维安装。此外,在三维安装前后也进行了晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中在粘接于支承体的状态下附加250℃～350℃的热,在本发明中使用的层叠体所含的粘接层具有对该热的耐热性。

[0345] 例如,直径300mm、厚度770μm左右的晶片能对与表面的电路面相反的背面进行研磨而薄化至厚度80μm～4μm左右。

[0346] ＜第三工序＞

[0347] 对将经加工的半导体基板和粘接层与支承基板分离的第三工序进行说明。

[0348] 在第三工序中,将经加工的半导体基板和粘接层与支承基板分离。此时,在层叠体包含剥离层的情况下,通常,也将剥离层与支承基板一并去掉。

[0349] 将经加工的半导体基板和粘接层与半导体基板分离的方法只要在粘接层和与其相接的剥离层或支承基板之间剥离即可,作为这样的剥离方法,可列举出:激光剥离、利用具有尖锐部的机械材料的机械剥离、利用人工撕揭的剥离等,但并不限定于此。

[0350] ＜第四工序＞

[0351] 接着,对将经加工的半导体基板上的粘接层去除并对经加工的半导体基板进行清洗的第四工序进行说明。

[0352] 第四工序是将半导体基板上的粘接层通过本发明的半导体基板的清洗方法去掉的工序,具体而言,例如,将薄化基板上的粘接层通过本发明的清洗方法在短时间内干净地去掉。此时的各条件如上所述。

[0353] 如上所述,仅使用本发明的剥离和溶解用组合物进行清洗操作,膨润和溶解同时作用于粘接层,因此在第四工序中,能在短时间内且更干净地去除半导体基板上的粘接层。

[0354] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法具备上述的第一工序至第四工序,但也可以包括这些工序以外的工序。此外,关于与第一工序至第四工序相关的上述构成要素和方法要素,只要在不脱离本发明的主旨的范围内也可以进行各种变更。

[0355] [实施例]

[0356] 以下,通过实施例对本发明的内容和效果进一步详细地进行说明,但本发明并不限定于此。需要说明的是,使用的装置如下所述。

[0357] [装置]

[0358] (1)搅拌机A:(株)THINKY制自转公转搅拌机ARE－500。

[0359] (2)搅拌机B:AS ONE(株)制Mix Rotor VMR－5R。

[0360] (3)粘度计:东机产业(株)制旋转粘度计TVE－22H。

[0361] (4)光学显微镜:Olympus(株)制半导体/FPD检查显微镜MX61L。

[0362] [1]粘接剂组合物1的制备

[0363] [实施例1]

[0364] 向搅拌机A专用的600mL搅拌容器中加入作为上述的成分(a1)的具有聚硅氧烷骨架和乙烯基的MQ树脂(Wacker Chemie公司制)的对薄荷烷溶液(浓度80.6质量%)99.12g、作为上述的成分(B)的上述的式(M1)所示的聚有机硅氧烷(复数黏度6000Pa·s,重均分子量642000(分散度2.6),Wacker Chemie公司制,商品名GENIOPLAST GUM)22.12g、对薄荷烷(NIPPON TERPENE CHEMICALS(株)制)48.89g以及正癸烷(三协化学(株)制)5.43g,以中途停止片刻的方式重复共计8次利用搅拌机A的5分钟的搅拌,得到了混合物(I)(搅拌时间合计40分钟)。

[0365] 向所得到的混合物(I)中加入作为上述的成分(a2)的粘度100mPa·s的含SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)15.98g、以及作为上述的成分(a1)的粘度200mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)23.35g,得到了混合物(II)。

[0366] 利用搅拌机B对作为上述的成分(A3)的1,1－二苯基－2－丙炔－1－醇(东京化成工业(株)制)0.31g、作为上述的成分(A3)的1－乙炔基－1－环己醇(Wacker Chemie公司制)0.31g、以及对薄荷烷(NIPPON TERPENE CHEMICALS(株)制)0.61g搅拌60分钟,得到了混合物(III)。

[0367] 将所得到的混合物(III)中的1.23g加入至混合物(II)中,利用搅拌机A搅拌5分钟,得到了混合物(IV)。

[0368] 利用搅拌机A对作为上述的成分(A2)的铂催化剂(Wacker Chemie公司制)0.074g、作为上述的成分(a1)的粘度1000mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)7.37g搅拌5分钟,得到了混合物(V)。

[0369] 将所得到的混合物(V)中的3.72g加入至混合物(IV)中,利用搅拌机A搅拌5分钟,得到了混合物(VI)。

[0370] 最后,利用尼龙过滤器300目过滤所得到的混合物(VI),得到了粘接剂组合物。需要说明的是,所得到的粘接剂组合物的粘度为2700mPa·s。

[0371] [2]清洗用组合物的制备

[0372] [实施例2－1]

[0373] 向四丁基氟化铵三水合物(关东化学制)0.59g中加入N－甲基－2－吡咯烷酮8.08g、二丁基醚8.50g、二丙二醇二甲基醚2.55g,进行搅拌,得到了清洗用组合物。

[0374] [实施例2－2]～[实施例2－12]、[实施例2－26]、[比较例1－1]～[比较例1－6]

[0375] 调整成为表1～表3(也将表1～3总称为表1等)的组成,除此以外,按与实施例2－1相同的顺序得到了清洗用组合物。

[0376] [实施例2－13]～[实施例2－17]

[0377] 作为第II成分的N－取代酰胺化合物,使用N－乙基－2－吡咯烷酮代替N－甲基－2－吡咯烷酮,调整成为表1等的组成,除此以外,按与实施例2－1相同的顺序得到了清洗用

组合物。

[0378] [实施例2－18]～[实施例2－20]

[0379] 作为第II成分的N－取代酰胺化合物,使用N,N－二甲基丙酰胺代替N－甲基－2－吡咯烷酮,调整成为表1等的组成,除此以外,按与实施例2－1相同的顺序得到了清洗用组合物。

[0380] [实施例2－21]～[实施例2－22]

[0381] 作为第II成分的N－取代酰胺化合物,使用1,3－二甲基－2－咪唑啉酮代替N－甲基－2－吡咯烷酮,调整成为表1等的组成,除此以外,按与实施例2－1相同的顺序得到了清洗用组合物。

[0382] [实施例2－23]～[实施例2－25]

[0383] 作为第IV成分,使用乙酸丁酯代替二丙二醇二甲基醚,调整成为表1等的组成,除此以外,按与实施例2－1相同的顺序得到了清洗用组合物。

[0384] [比较例1－7]

[0385] 向四丁基氟化铵三水合物(关东化学制)1.3g中加入N,N－二甲基丙酰胺24.70g,进行搅拌,得到了清洗用组合物。

[0386] [3]评价用基板的制作

[0387] [制造例1]

[0388] 通过旋涂将实施例1中得到的粘接剂组合物涂布于作为器件侧的晶片的4cm×4cm的硅晶片(厚度775μm),在110℃下进行加热(进行前加热处理)1.5分钟,由此去除晶片上的残留溶剂,在晶片上形成厚度约40μm的薄膜,得到了带有粘接层的晶片。

[0389] [4]剥离时间的测量

[0390] 将制造例1中制作出的带有粘接层的晶片浸渍于实施例2－1～实施例2－26、比较例1－1～比较例1－7中得到的各清洗用组合物7mL中。将粘接层从晶片上完全剥离为止的时间设为剥离时间。将结果示于下述表1～下述表3。

[0391] [5]剥离后的有无残渣的确认

[0392] 将制造例1中制作出的带有粘接层的晶片浸渍于实施例2－1～实施例2－26、比较例1－1～比较例1－7中得到的各清洗用组合物7mL中。浸渍于清洗用组合物后,粘接层在1分钟以内剥离的情况下,用镊子去除了经剥离的粘接层。从浸渍开始放置1分钟后,利用异丙醇、超纯水清洗基板,利用光学显微镜确认了基板上有无残渣。将结果示于下述表1～下述表3。需要说明的是,比较例1－1～1－7在上述[4]的试验中,300秒后也未剥离,因此未进行[5]的试验(表中记为“N.A.”)。

[0393] [6]带损伤的确认

[0394] [实施例3－1]

[0395] 作为切割带,将DU－300(日东电工制)切割为4cm×4cm,浸渍于实施例2－1的清洗用组合液7mL中,放置5分钟后,利用异丙醇和超纯水清洗切割带,利用光学显微镜观察带表面。其结果是,在浸渍前后在带表面上未观察到变化。

[0396] 此外,将实施例2－1的清洗用组合液分别变更为实施例2－2～2－5的清洗用组合液,进行了相同的实验,与使用了实施例2－1的清洗用组合液的情况的结果同样地,在浸渍前后在带表面上未观察到变化。

[0397] [比较例2－1]

[0398] 作为切割带,将DU－300(日东电工制)切割为4cm×4cm,浸渍于比较例1－7的清洗用组合液7mL中,放置5分钟后,利用异丙醇和超纯水清洗切割带,利用光学显微镜观察带表面。其结果是,在浸渍后的基板中,在带表面上观察到凹凸的形状,确认到带损伤。

[0399] 可知,若使用本发明的剥离和溶解用组合物对带有粘接层的半导体基板进行清洗,则如实施例2－1～实施例2－26所示,能在短时间内从半导体基板去除(清洗)粘接层。在本发明中,能在短时间内剥离粘接层的大半,因此即使在剥离后残留少量的粘接层,该粘接剂残渣也会被剥离和溶解用组合物中的溶解成分溶解而被干净地去掉。该事实也由实施例2－1～实施例2－26的结果示出,如实施例2－1～实施例2－26所示,仅使半导体基板在本发明的剥离和溶解用组合物中浸渍1分钟这样短的时间,就能干净地去掉半导体基板上的粘接层。

[0400] 就是说,若使用本发明的半导体基板的清洗方法,则能通过简便的操作从其表面具有粘接层的半导体基板上在更短时间内且更干净地去除(清洗)该粘接层。

[0401] 此外,若使用本发明的半导体基板的清洗方法,则如[实施例3－1]所示,在粘接层的去除工序中不会产生切割带的损伤。

[0402] [表1]

[0403]

组成										剥离时间（秒）	剥离后残渣
	第II成分：N－取代酰胺化合物（%）				第III成分：醚（%）	第IV成分（%）		TBAF（相对于溶剂总量的phr）			
	N－甲基－2－吡咯烷酮	N－乙基－2－吡咯烷酮	N，N－二甲基丙酰胺	1，3－二甲基－2－咪唑啉酮	二丁基醚	二丙二醇二甲基醚	乙酸丁酯				
实施例2－1	42.2				44.4	13.3		3		22	无
实施例2－2	30.8				46.2	23.1				18	无
实施例2－3	23.0				46.0	31.0				17	无
实施例2－4	30.8				54.2	15.0				14	无
实施例2－5	30.8				64.2	5.0				13	无
实施例2－6	30				30	40				29	无
实施例2－7	30				35	35				25	无
实施例2－8	30				40	30				19	无
实施例2－9	40				30	30				44	无
实施例2－10	40				40	20				24	无
实施例2－11	50				40	10				25	无
实施例2－12	60				40					29	无
实施例2－13		23			46	31				16	无

[0404] [表2]

[0405]

	组成									
	第II成分：N－取代酰胺化合物（%）				第III成分：醚（%）	第IV成分（%）		TBAF（相对于溶剂总量的phr）	剥离时间（秒）	剥离后残渣
	N－甲基－2－吡咯烷酮	N－乙基－2－吡咯烷酮	N，N－二甲基丙酰胺	1，3－二甲基－2－咪唑啉酮	二丁基醚	二丙二醇二甲基醚	乙酸丁酯			
实施例2－14		30.8			46.2	23.1		3	17	无
实施例2－15		30.8			54.2	15.0			14	无
实施例2－16		42.2			51.8	6.0			16	无
实施例2－17		42.2			57.8				13	无
实施例2－18			30		40	30			22	无
实施例2－19			30		60	10			13	无
实施例2－20			50		40	10			36	无
实施例2－21				30	40	30			22	无
实施例2－22				50	40	10			23	无
实施例2－23	40				40		20		19	无
实施例2－24	40				30		30		33	无
实施例2－25	30.8				46.2		23.1		14	无
实施例2－26	40				40	20		5	24	无

[0406] [表3]

[0407]

	组成							剥离时间（秒）	剥离后残渣
	第II成分：N－取代酰胺化合物（%）				第III成分：醚（%）	第IV成分（%）	TBAF（相对于溶剂总量的phr）		
	N－甲基－2－吡咯烷酮	N－乙基－2－吡咯烷酮	N，N－二甲基丙酰胺	1，3－二甲基－2－咪唑啉酮	二丁基醚	二丙二醇二甲基醚			
比较例1－1	60.0				20.0	20.0	3	300<	N.A.
比较例1－2	40.0				20.0	40.0		300<	N.A.
比较例1－3	30.0				20.0	50.0		300<	N.A.
比较例1－4	70.0				10.0	20.0		300<	N.A.
比较例1－5	50.0				10.0	40.0		300<	N.A.
比较例1－6	30.0				10.0	60.0		300<	N.A.
比较例1－7			100				5	300<	N.A.