



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118742997 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380022785.X

(22) 申请日 2023.05.25

(30) 优先权数据

2022-087164 2022.05.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/019445 2023.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/228996 JA 2023.11.30

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本

(72) 发明人 山田晃平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

C11D 1/82 (2006.01)

C11D 3/18 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/28 (2006.01)

C11D 3/43 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

粘接剂用清洗剂组合物

(57) 摘要

在一个方式中,本发明提供一种粘接剂的去除性优异的粘接剂用清洗剂组合物。在一个方式中,本发明涉及一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

1. 一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,所述清洗剂组合物含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,成分A包含选自二醇醚、烃及吡咯烷酮化合物中的至少1种。
3. 根据权利要求2所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,二醇醚包含由下式(I)所表示的化合物,
$$R-O-(AO)_n-H(I)$$
上式(I)中,R表示碳数1以上且6以下的烃基,AO表示亚乙氧基(EO)或亚丙氧基(PO),n为AO的加成摩尔数且为1以上且3以下的数。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,所述硅酮系表面活性剂的HLB为2以上且8以下。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,不含水,或水的含量为10质量%以下。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,碱性化合物的含量为1质量%以下。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的粘接剂用清洗剂组合物,其中,所述粘接剂是三维集成电路的制造工序中使用的粘接剂。
8. 一种粘接剂去除剂,其用于去除残留于晶圆的粘接剂,所述粘接剂去除剂含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。
9. 一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:
 - (1) 通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;
 - (2) 对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;
 - (3) 对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;
 - (4) 将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及
 - (5) 通过清洗剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序,所述清洗剂含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。
10. 一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:
 - (1) 通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;
 - (2) 对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;
 - (3) 对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;
 - (4) 将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及

(5) 通过粘接剂去除剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序,

所述粘接剂去除剂含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

11. 一种清洗方法,其包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过清洗剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序,

所述清洗剂含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

12. 根据权利要求11所述的清洗方法,其中,通过粘接剂固定于固定构件的晶圆经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。

13. 一种粘接剂去除方法,其包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过粘接剂去除剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序,

所述粘接剂去除剂含有有机溶剂即成分A、及表面活性剂即成分B,成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

粘接剂用清洗剂组合物

技术领域

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

背景技术

[0002] 近年来,半导体装置的高度集成化获得飞跃性进展,三维集成电路(3DIC, Three-dimensional Integrated Circuit)技术受到关注。3DIC技术是将晶圆通过硅穿孔电极(TSV, Through-silicon Via)等一边接线一边层叠为多层的技术。在将晶圆层叠为多层时,需要通过研磨使形成有电路的晶圆的背面(未形成电路的面)薄型化,进而在背面进行电极形成等加工。

[0003] 薄型化前的晶圆通过粘接剂粘接(暂时粘接)于固定构件(支承体),在经过研磨、电极形成等加工后,晶圆从固定构件分离。从固定构件分离的晶圆上大多会残留粘接剂,有在后续工序中产生缺陷的情况。因此,进行用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗工序。

[0004] 已开发有各种用于去除这种粘接剂等残留物的组合物。

[0005] 例如,W02016/021646号(专利文献1)中公开有一种再处理溶剂,其对附着于剥离的半导体电路形成基板或支承基板的粘接剂层进行清洗,至少含有胺系溶剂、及特定的二醇醚系溶剂。

[0006] 另外,关于用于去除除了粘接剂以外的残留物的组合物,例如W02019/187868号(专利文献2)中提出有一种半导体装置用处理液作为去除干式蚀刻残渣的处理液,该半导体装置用处理液含有选自羟胺及羟胺盐中的至少1种羟基烯丙基胺化合物、有机碱性化合物、醇系溶剂、及表面活性剂。在该文献的实施例中,公开有一种处理液,其例如含有60质量%的二乙二醇单丁醚作为醇系溶剂,并含有0.1质量%的溴化十六烷基三甲铵作为表面活性剂。

[0007] 日本特表2017-527838号公报(专利文献3)中,作为光致抗蚀剂去除用剥离剂组合物,提出有如下的光致抗蚀剂去除用剥离剂组合物,其含有重均分子量95g/mol以上的链状胺化合物、重均分子量90g/mol以下的链状胺化合物、环状胺化合物、碳数1~5的直链或支链烷基被氮单取代或二取代的酰胺系化合物、及极性有机溶剂。在该文献的实施例中,公开有一种剥离剂去除用组合物,其含有二55.5质量%的乙二醇单甲醚、20.0质量%的二乙二醇单甲醚作为极性有机溶剂,并含有0.01质量%的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷作为表面活性剂。

发明内容

[0008] 在一个方式中,本发明涉及一种粘接剂用清洗剂组合物,其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0009] 在一个方式中,本发明涉及一种粘接剂去除剂,其用于去除残留于晶圆的粘接剂,含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0010] 在一个方式中,本发明涉及一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:(1)通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;(2)对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;(3)对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;(4)将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及(5)通过清洗剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序,上述清洗剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0011] 在一个方式中,本发明涉及一种半导体基板的制造方法,其包括如下工序:(1)通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;(2)对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;(3)对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;(4)将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及(5)通过粘接剂去除剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序,上述粘接剂去除剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0012] 在一个方式中,本发明涉及一种清洗方法,其包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过清洗剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序,上述清洗剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0013] 在一个方式中,本发明涉及一种粘接剂去除方法,其包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过粘接剂去除剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序,上述粘接剂去除剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

附图说明

[0014] 图1是示出本发明的半导体基板的制造方法的各工序的流程图。

[0015] 图2是用于说明本发明的半导体基板的制造方法的一个实施方式中的各工序的概略图。

具体实施方式

[0016] 在三维集成电路(3DIC)的制造过程中,对通过粘接剂粘接(暂时粘接)于固定构件(支承体)的晶圆进行研磨后,有时在150°C以上的高温下进行电极形成等加工,若粘接剂因加热而变质,则有不易去除的倾向。对清洗时组合物要求对这种粘接剂的去除性(清洗性)优异。

[0017] 然而,如专利文献1~3中提出的组合物对粘接剂的去除了并不充分。

[0018] 因此,本发明提供一种粘接剂的去除了优异的粘接剂用清洗剂组合物、及使用其的半导体基板的制造方法及清洗方法。

[0019] 根据本发明,可提供一种粘接剂的去除了优异的粘接剂用清洗剂组合物、及使用其的半导体基板的制造方法及清洗方法。

[0020] 本发明基于如下见解:通过使用分别含有规定量的有机溶剂及特定的表面活性剂的清洗剂组合物,可有效率地去除粘接剂。

[0021] 在一个方式中,本发明涉及一种粘接剂用清洗剂组合物(以下也称为“本发明的清洗剂组合物”),其是用于去除残留于晶圆的粘接剂的清洗剂组合物,含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。

[0022] 根据本发明,可提供一种粘接剂的去除了优异的清洗剂组合物。并且通过使用本发明的清洗剂组合物,能够以高的产率获得高质量的半导体基板。

[0023] 本发明的效果表现的作用机制的详情尚有不明确之处,但推定如下。

[0024] 认为本发明的清洗剂组合物中,有机溶剂(成分A)渗透至残留于晶圆的粘接剂内,使其溶胀而对粘接剂的粘接面产生应力从而促进粘接剂的剥离。此外,认为通过并用特定的表面活性剂(成分B)使适当量的有机溶剂(成分A)吸附于粘接剂表面,使得清洗剂组合物易于渗透至粘接剂内从而促进粘接剂的剥离。就使适当量的有机溶剂(成分A)吸附于粘接剂表面的观点而言,认为特定的表面活性剂(成分B)的并用量存在适当的量。

[0025] 然而,本发明可不限定于该机制来解释。

[0026] [有机溶剂(成分A)]

[0027] 作为本发明的清洗剂组合物中所包含的有机溶剂(以下也称为“成分A”),例如可举出包含选自二醇醚(成分A1)、烃(成分A2)及吡咯烷酮化合物(成分A3)中的至少1种的有机溶剂。成分A可为1种,也可为2种以上的组合。成分A中的二醇醚(成分A1)、烃(成分A2)及吡咯烷酮化合物(成分A3)的合计含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0028] <二醇醚(成分A1)>

[0029] 在一或多个实施方式中,就提高粘接剂的去除了性的观点而言,作为二醇醚(以下也称为“成分A1”),可举出包含由下式(I)所表示的化合物的情况。成分A1中的由下式(I)所表示的化合物的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0030] $R-O-(A0)_n-H(I)$

[0031] 在上式(I)中,R表示碳数1以上且6以下的烷基,A0表示亚乙氧基(E0)或亚丙氧基(P0),n为A0的加成摩尔数且为1以上且3以下的数。

[0032] 在上式(I)中,就提高粘接剂的去除了性的观点而言,R优选为苯基或碳数1以上且6以下的烷基,更优选为碳数1以上且6以下的烷基,进一步优选为碳数1以上且4以下的烷基。就同样的观点而言,A0优选为亚乙氧基(E0)。就同样的观点而言,n优选为1以上且3以下,更优选为1或2。

[0033] 作为由上式(I)所表示的化合物,例如可举出:乙二醇单苯醚、二乙二醇单苯醚、三乙二醇单苯醚等单苯醚;具有碳数1以上且6以下的烷基的、乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚等单烷基醚等。其中,作为由上式(I)所表示的化合物,就提高粘接剂的去除性的观点而言,优选为具有碳数1以上且6以下的烷基的、乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚等单烷基醚。作为由上式(I)所表示的化合物,例如可举出选自乙二醇单丁醚(乙二醇丁醚)、二乙二醇单乙醚(二乙二醇乙醚)、二乙二醇单己醚(二乙二醇己醚)、及二乙二醇单丁醚(BDG)中的至少1种。

[0034] <烃(成分A2)>

[0035] 在一或多个实施方式中,就提高粘接剂的去除性的观点而言,作为烃(以下也称为“成分A2”),例如可举出脂环式烃、芳香族烃等有机溶剂。作为脂环式烃,例如可举出环己烷等环烷烃。作为芳香族烃,例如可举出甲苯、乙基苯、二甲苯、均三甲苯(1,3,5-三甲苯)。

[0036] 就提高粘接剂的去除性的观点而言,成分A2的碳数优选为5以上,更优选为6以上,并且就同样的观点而言,优选为14以下,更优选为12以下,进一步优选为10以下,进一步优选为9以下。

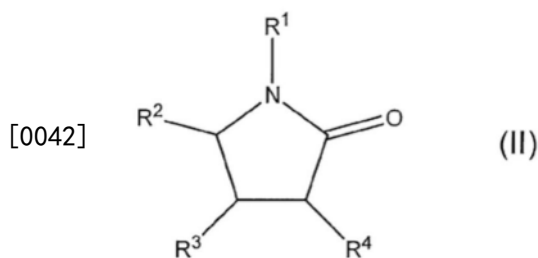
[0037] 在成分A2为脂环式烃的情况下,就同样的观点而言,成分A2的碳数优选为5以上,并且优选为14以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。

[0038] 在成分A2为芳香族烃的情况下,就同样的观点而言,成分A2的碳数优选为5以上,更优选为6以上,进一步优选为7以上,并且优选为14以下,更优选为12以下,进一步优选为10以下。

[0039] <吡咯烷酮化合物(成分A3)>

[0040] 在一或多个实施方式中,就提高粘接剂的去除性的观点而言,作为吡咯烷酮化合物(以下也称为“成分A3”),可举出由下式(II)所表示的化合物。

[0041] [化学式1]



[0043] 在上式(II)中,就提高粘接剂的去除性的观点而言,优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立地为氢原子、碳数1以上且8以下的烃基、碳数1以上且3以下的羟烷基或羟基,更优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中的任一者为碳数1以上且8以下的烃基,进一步优选为碳数1以上且6以下的烃基,进一步优选为甲基、乙基、乙烯基中的任一者。

[0044] 作为由上式(II)所表示的化合物,例如可举出2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-吡咯烷酮、1-环己基-2-吡咯烷酮、1-辛基-2-吡咯烷酮、3-羟丙基-2-吡咯烷酮、4-羟基-2-吡咯烷酮、4-苯基-2-吡咯烷酮及5-甲基-2-吡咯烷酮等。作为由上式(II)所表示的化合物,就提高粘接剂的去除性的观点而言,优选为选自2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-吡咯烷酮、1-环己基-2-吡咯烷酮、1-辛基-2-吡咯烷酮及5-甲基-2-吡咯烷酮

中的至少1种,更优选为选自1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮及1-乙基-2-吡咯烷酮中的至少1种,进一步优选为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0045] 作为成分A,就提高粘接剂的去除性的观点而言,可举出选自乙二醇单丁醚(乙二醇丁醚)、二乙二醇单乙醚(二乙二醇乙醚)、二乙二醇单己醚(二乙二醇己醚)、二乙二醇单丁醚(BDG)、环己烷、及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的至少1种。

[0046] 就提高粘接剂的去除性的观点而言,成分A优选为单独的成分A1、或者成分A1与成分A2的组合。

[0047] 就粘接剂的去除性的提高、作为清洗剂组合物的稳定性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A的含量为90质量%以上,优选为94质量%以上,进一步优选为95质量%以上,并且,就粘接剂的去除性的提高、作为清洗剂组合物的稳定性的观点而言,为99.97质量%以下,优选为99.5质量%以下,更优选为99.3质量%以下,进一步优选为99.1质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,优选为90质量%以上且99.5质量%以下,更优选为90质量%以上且99.3质量%以下,进一步优选为95质量%以上且99.1质量%以下。在成分A为2种以上的组合的情况下,成分A的含量是指它们的合计含量。

[0048] 在本发明中,“清洗剂组合物中的各成分的含量”可设为清洗时、即清洗剂组合物开始用于清洗的时间点的各成分的含量。

[0049] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物中的各成分的含量可视为本发明的清洗剂组合物中的各成分的配合量。

[0050] [表面活性剂(成分B)]

[0051] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物中所包含的表面活性剂(以下也称为“成分B”)是选自氟系表面活性剂(成分B1)及硅酮系表面活性剂(成分B2)中的至少1种。成分B可为1种,也可为2种以上的组合。

[0052] <氟系表面活性剂(成分B1)>

[0053] 作为氟系表面活性剂(以下也称为“成分B1”),就提高粘接剂的去除性的观点而言,可举出具有全氟烷基的表面活性剂。作为氟系表面活性剂,可使用市售品。作为氟系表面活性剂的市售品,例如可举出AGC Seimi Chemical株式会社的Surflon(注册商标)S661、S647、S651等。

[0054] <硅酮系表面活性剂(成分B2)>

[0055] 作为硅酮系表面活性剂(以下也称为“成分B2”),就提高粘接剂的去除性的观点而言,可举出聚醚改性硅酮。作为聚醚改性硅酮,可举出直链型聚醚改性硅酮、直链型烷基共改性聚醚改性硅酮、支链型聚醚改性硅酮、支链型烷基共改性聚醚改性硅酮等。其中,就提高粘接剂的去除性的观点而言,优选为直链型聚醚改性硅酮,例如可举出PEG-12聚二甲基硅氧烷等聚氧乙烯-甲基聚硅氧烷共聚物。

[0056] 就提高粘接剂的去除性的观点而言,成分B2的HLB优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,并且优选为8以下,更优选为7以下,进一步优选为6以下。更具体而言,成分B的HLB优选为2以上且8以下,更优选为3以上且7以下,进一步优选为4以上且6以下。在本发明中,表面活性剂的HLB是通过格里芬法求出的值。

[0057] 就提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分B的含量为

0.03质量%以上,优选为0.075质量%以上,更优选为0.25质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,进一步优选为0.75质量%以上,并且,就粘接剂的去除性的提高、作为清洗剂组合物的稳定性的观点而言,为5质量%以下,优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下,优选为0.075质量%以上且4质量%以下,更优选为0.25质量%以上且3质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且2质量%以下,进一步优选为0.75质量%以上且2质量%以下。在成分B为2种以上的组合的情况下,成分B的含量指它们的合计含量。

[0058] [水(成分C)]

[0059] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可举出不含水、或水的含量为10质量%以下的情况。在一或多个实施方式中,作为水(以下也称为“成分C”),可举出离子交换水、RO(Reverses Osmosis,逆渗透)水、蒸馏水、纯水、超纯水等。

[0060] 在本发明的清洗剂组合物含有水(成分C)的情况下,本发明的清洗剂组合物中的成分C的含量可为除成分A、成分B及后述的任意成分以外的残余。具体而言,就提高粘接剂的去除性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分C的含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,进一步优选为0质量%(即不含)。

[0061] [其他成分]

[0062] 本发明的清洗剂组合物除了上述成分A~B以外,可根据需要还含有水(成分C)或其他成分。作为其他成分,可举出通常的清洗剂中可使用的成分,例如可举出除成分A以外的溶剂、碱剂、胺、除成分B以外的表面活性剂、螯合剂、增稠剂、分散剂、防锈剂、高分子化合物、助溶剂、抗氧化剂、防腐剂、消泡剂、抗菌剂等。

[0063] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含选自羟胺及羟胺盐中的至少1种羟胺化合物。例如,本发明的清洗剂组合物中的羟胺化合物的含量优选小于1质量%,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0064] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗时组合物优选实质上不含碱性化合物。例如,本发明的清洗剂组合物中的碱性化合物的含量优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.01质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0065] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含重均分子量95g/mol以上的链状胺化合物。例如,本发明的清洗剂组合物中的重均分子量95g/mol以上的链状胺化合物的含量优选小于0.1质量%,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0066] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含重均分子量90g/mol以下的链状胺化合物。例如,本发明的清洗剂组合物中的重均分子量90g/mol以下的链状胺化合物的含量优选小于0.5质量%,更优选为0.1质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0067] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含环状胺化合物。例如,本发明的清洗剂组合物中的环状胺化合物的含量优选小于0.1质量%,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0068] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含1,1,1,3,3-五氟丁烷。例如,本发明的清洗剂组合物中的1,1,1,3,3-五氟丁烷的含量优选小于70质量%,更优

选为50质量%以下,进一步优选为10质量%以下,进一步优选为1质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0069] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含选自异丙醇胺、单乙醇胺及N-取代乙醇胺中的至少1种溶剂。例如,本发明的清洗剂组合物中的上述溶剂的含量优选小于3质量%,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0070] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可实质上不含蚀刻剂。例如,本发明的清洗剂组合物中的蚀刻剂的含量优选小于0.1质量%,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0071] [清洗剂组合物的制造方法]

[0072] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可通过使用公知的方法配合上述成分A~B及根据需要的上述任意成分(成分C、其他成分)来制造。例如,本发明的清洗剂组合物可至少配合上述成分A~B而成。因此,本发明涉及一种清洗剂组合物的制造方法,其包括至少配合上述成分A~B的工序。在本发明中,“配合”包括将成分A~B及根据需要的上述任意成分(成分C、其他成分)同时或以任意顺序混合。在本发明的清洗剂组合物的制造方法中,各成分的优选配合量可与上述的本发明的清洗剂组合物的各成分的优选含量相同。

[0073] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可用于在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,去除残留于晶圆的粘接剂。即,在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物是粘接剂去除剂(以下也称为“本发明的粘接剂去除剂”)。

[0074] [被清洗物]

[0075] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物或本发明的粘接剂去除剂用于从附着有粘接剂的基板(晶圆)去除粘接剂。即,在一方式中,本发明涉及一种本发明的清洗剂组合物或本发明的粘接剂去除剂的用途,其用于从附着有粘接剂的基板去除粘接剂。

[0076] 作为被清洗物,例如可举出附着有粘接剂的基板(晶圆)。在一或多个实施方式中,作为基板,可举出半导体基板。作为半导体基板,例如可举出硅晶圆、锗晶圆、砷化镓晶圆、磷化镓晶圆、砷化铝镓晶圆等晶圆。另外,在一或多个实施方式中,作为基板,可举出具有作为供接合、安装的地方的焊垫和/或焊盘的基板。作为焊垫及焊盘的构件,例如可举出金或铜等金属。

[0077] 在一或多个实施方式中,作为附着有粘接剂的基板(晶圆),可举出将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后的晶圆等。在一或多个实施方式中,从固定构件分离后的晶圆是具有金属焊垫并且于金属焊垫上附着有粘接剂的基板。因此,在一方式中,本发明涉及一种本发明的清洗剂组合物的作为清洗剂的用途,其用于在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,去除残留于晶圆的粘接剂。在另一方式中,本发明涉及一种本发明的粘接剂去除剂的作为去除剂的用途,其用于在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,去除残留于晶圆的粘接剂。在一或多个实施方式中,通过粘接剂固定于固定构件的晶圆经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。在一或多个实施方式中,上述加热处理可举出后述的加工工序中的加热处理。

[0078] 在一或多个实施方式中,作为附着有粘接剂的基板(晶圆),可举出三维集成电路(3DIC)的制造工序中使用的附着有粘接剂的基板。因此,在一方式中,本发明涉及一种本发

明的清洗剂组合物的作为清洗剂的用途,其用于去除三维集成电路的制造工序中使用的粘接剂。在另一方式中,本发明涉及一种本发明的粘接剂去除剂的作为去除剂的用途,其用于去除三维集成电路的制造工序中使用的粘接剂。

[0079] 在一或多个实施方式中,附着有粘接剂的基板(晶圆)经过了230°C以上的温度条件下的加热处理。在一或多个实施方式中,上述加热处理可举出后述的加工工序中的加热处理。

[0080] [半导体基板的制造方法]

[0081] 在一个方式中,本发明涉及一种半导体基板的制造方法(以下也称为“本发明的半导体基板制造方法”),其包括如下工序:(1)通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;(2)对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;(3)对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;(4)将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及(5)通过清洗剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序,上述清洗剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。在一或多个实施方式中,工序(5)中使用的上述清洗剂是上述的本发明的清洗剂组合物。

[0082] 使用图1及图2对本发明的半导体基板的制造方法进行说明。图1是示出本发明的半导体基板的制造方法的各工序的流程图。图2是用于说明本发明的半导体基板的制造方法的一个实施方式中的各工序的概略图。

[0083] <工序(1):粘接工序>

[0084] 工序(1)是通过粘接剂2将晶圆3粘接于固定构件1的工序(粘接工序)(工序S1)。在一或多个实施方式中,工序(1)包括如下工序:于晶圆或固定构件的表面涂布粘接剂而形成粘接剂层的工序(1-1);经由粘接剂层将晶圆与固定构件贴合,并进行加热处理而接合的工序(1-2)。

[0085] 作为工序(1)中使用的晶圆,例如可举出直径100~500mm、厚度50~2,000 μm 的硅晶圆或玻璃晶圆等。在一或多个实施方式中,工序(1)中使用的晶圆是具有金属焊垫的基板。

[0086] 作为工序(1)中使用的固定构件,并无特别限定,例如可举出直径100~500mm、厚度50~20,000 μm 的硅晶圆、玻璃板等基板。

[0087] 作为工序(1)中使用的粘接剂,只要可将基板与固定构件接合,并具有可承受研磨工序及加工工序的耐久性,并且在分离工序中可容易地将基板从固定构件分离即可,并无特别限定,例如可举出3DIC的制造工序中使用的粘接剂。作为3DIC的制造工序中使用的粘接剂,例如可举出聚硅氧烷系、丙烯酸系、或甲基丙烯酸系的粘接剂(粘接剂组合物)。具体而言,可举出日本特开2021-161196号公报中记载的粘接剂组合物。

[0088] 在一或多个实施方式中,工序(1)中使用的粘接剂组合物可举出包含聚硅氧烷、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯作为粘接剂成分的粘接剂组合物,此外可为包含铂族金属催化剂、剥离剂成分、溶剂等的粘接剂组合物。

[0089] 工序(1)中使用的粘接剂组合物的粘度可视涂布方法、膜厚等,适当变更含有成分A的浓度等来调节。

[0090] 在工序(1-1)中,作为粘接剂(粘接剂组合物)的涂布方法,并无特别限定,例如可

举出旋转涂布法等。

[0091] 粘接剂(粘接剂组合物)的涂布层(粘接剂层)的膜厚例如可举出5~500 μm 。

[0092] 在一或多个实施方式中,工序(1-1)包括通过粘接剂将晶圆的具有金属焊垫的面与固定构件粘接。

[0093] 在工序(1-2)中,加热处理的温度例如可举出80 $^{\circ}\text{C}$ 以上,就抑制粘接剂过度固化的观点而言,优选为150 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0094] 加热处理的时间例如可举出30秒以上,就抑制粘接剂层或其他构件的变质的观点而言,优选为10分钟以下。

[0095] 加热可使用加热板、烘箱等来进行。

[0096] 作为加热处理后的粘接剂层的膜厚,例如可举出5 μm 以上且100 μm 以下。

[0097] <工序(2):研磨工序>

[0098] 工序(2)是对晶圆3的与固定构件1的粘接面的相反侧的面(背面)3a进行研磨的工序(研磨工序)(工序S2)。

[0099] 作为研磨方法,例如可举出利用研磨粒等所进行的机械研磨、化学机械研磨等研磨方法。

[0100] 在工序(2)中,研磨后的晶圆(薄型化的晶圆)的厚度优选为200 μm 以下,例如可举出50 μm ~200 μm 。

[0101] <工序(3):加工工序>

[0102] 工序(3)是对晶圆3的经研磨的面(薄型化的晶圆的背面)3a进行加工的工序(加工工序)(工序S3)。

[0103] 在一或多个实施方式中,作为工序(3),可举出电极形成工序、金属布线形成工序、保护膜形成工序等。例如可举出用于电极等的形成的金属溅镀、湿式蚀刻、抗蚀剂涂布、图案形成、抗蚀剂剥离、干式蚀刻、金属镀覆形成、用于形成硅穿孔电极(TSV)的硅蚀刻、硅表面的氧化膜形成等以往公知的加工工序。

[0104] 在一或多个实施方式中,在工序(3)中,上述加工在150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下进行。在进行TSV等的电极形成的情况下,例如存在进行250 $^{\circ}\text{C}$ 以上且350 $^{\circ}\text{C}$ 以下的加热处理的情况。

[0105] <工序(4):分离工序>

[0106] 工序(4)是将经加工的晶圆3与固定构件1分离的工序(分离工序)(工序S4)。

[0107] 作为分离方法,例如可举出溶剂剥离、激光剥离、机械剥离等。

[0108] <工序(5):清洗工序>

[0109] 工序(5)是通过清洗剂去除残留于分离的晶圆3的粘接剂(粘接剂残渣)2a的工序(清洗工序)(工序S5)。在一或多个实施方式中,分离的晶圆为附着有粘接剂的基板(上述被清洗物),例如可举出于金属焊垫上附着有粘接剂的基板。

[0110] 作为工序(5)中使用的清洗剂,可举出上述的本发明的清洗剂组合物。

[0111] 作为粘接剂的去除方法,例如可举出浸渍清洗。作为浸渍清洗的浸渍条件,例如清洗剂的温度优选40 $^{\circ}\text{C}$ 以上且70 $^{\circ}\text{C}$ 以下,浸渍时间优选1分钟以上且60分钟以下。优选对清洗剂赋予超声波振动,例如优选25~50kHz,就抑制对基板的损伤的观点而言,更优选35~45kHz。

[0112] 清洗后的基板也可进行水洗或利用醇进行冲洗,并进行干燥。

[0113] 在一或多个实施方式中,工序(5)是通过粘接剂去除剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序。作为工序(5)中使用的粘接剂去除剂,可举出上述的本发明的粘接剂去除剂。

[0114] 即,在一或多个实施方式中,本发明的半导体基板的制造方法包括如下工序:(1)通过粘接剂将晶圆粘接于固定构件的工序;(2)对晶圆的与固定构件的粘接面的相反侧的面进行研磨的工序;(3)对晶圆的经研磨的面进行加工的工序;(4)将经加工的晶圆与固定构件分离的工序;及(5)通过粘接剂去除剂去除残留于分离的晶圆的粘接剂的工序。

[0115] [清洗方法]

[0116] 在一个方式中,本发明涉及一种清洗方法(以下也称为“本发明的清洗方法”),其包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过清洗剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序(清洗工序),上述清洗剂含有有机溶剂(成分A)及表面活性剂(成分B),成分B是选自氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂中的至少1种表面活性剂,成分A的含量为90质量%以上且99.97质量%以下,成分B的含量为0.03质量%以上且5质量%以下。在一或多个实施方式中,上述清洗剂是上述的本发明的清洗剂组合物。

[0117] 在本发明的清洗方法中,粘接剂的去除方法可举出与上述的本发明的半导体基板制造方法中的工序(5)的去除方法相同的方法。

[0118] 在本发明的清洗方法中,在一或多个实施方式中,通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆优选经过了230°C以上、更优选为270°C以上的温度条件下的加热处理。作为230°C以上的温度的加热处理,例如可举出用于使用焊料或金属微粒子将形成有半导体芯片等装置及其他电路的基板等接合于形成有电路的基板的加热处理。加热处理的工序可举出于工序(3)的加工工序后、工序(4)前进行的情况。

[0119] 在一或多个实施方式中,作为本发明的清洗方法中的被清洗物,可举出经过本发明的半导体基板制造方法中的工序(1)~(4)后的晶圆。

[0120] 在一或多个实施方式中,本发明的清洗方法中的清洗工序是在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过粘接剂去除剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序(去除工序)。作为上述去除工序中的粘接剂去除剂,可举出上述的本发明的粘接剂去除剂。

[0121] 即,在一或多个实施方式中,本发明的清洗方法是包括在将通过粘接剂粘接于固定构件的晶圆从固定构件分离后,通过本发明的粘接剂去除剂去除残留于晶圆的粘接剂的工序的粘接剂去除方法。

[0122] [套组]

[0123] 在一个方式中,本发明涉及一种用于本发明的清洗方法及本发明的半导体基板制造方法中的任一者的套组(以下也称为“本发明的套组”)。在一或多个实施方式中,本发明的套组是用于制造本发明的清洗剂组合物的套组。根据本发明的套组,可获得粘接剂的去除性优异的清洗剂组合物。

[0124] 在一或多个实施方式中,作为本发明的套组,可举出以互不混合的状态包含含有成分A的溶液(第1液)、及含有成分B的溶液(第2液),并且第1液与第2液在使用时被混合的套组(2液型清洗剂组合物)。在第1液与第2液被混合后,可根据需要用成分C(水)进行稀释。第1液及第2液各自可根据需要含有上述任意成分。

[0125] 实施例

[0126] 以下通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0127] 1. 实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物的制备

[0128] 以表1中记载的配合量(质量%、有效成分)配合表1所示的各成分,将其搅拌并混合,由此制备实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物。

[0129] 在实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物的制备中,使用下述的物质。

[0130] (成分A)

[0131] BDG(二乙二醇丁醚)[日本乳化剂株式会社制造,(成分A1)]

[0132] 环己烷[富士胶片和光纯药株式会社制造,(成分A2)]

[0133] N-甲基吡咯烷酮(NMP)[富士胶片和光纯药株式会社制造,(成分A3)]

[0134] 乙二醇丁醚[日本乳化剂株式会社制造,(成分A1)]

[0135] 二乙二醇乙醚[富士胶片和光纯药株式会社制造,(成分A1)]

[0136] 二乙二醇己醚[日本乳化剂株式会社制造,(成分A1)]

[0137] (成分B)

[0138] 氟系表面活性剂1[AGC Seimi Chemical株式会社制造,Surflon S-611]

[0139] 氟系表面活性剂2[AGC Seimi Chemical株式会社制造,Surflon S-647]

[0140] 氟系表面活性剂3[AGC Seimi Chemical株式会社制造,Surflon S-651]

[0141] 硅酮系表面活性剂(PEG12-聚二甲基硅氧烷)[聚氧乙烯-甲基聚硅氧烷共聚物,陶氏化学株式会社制造,DOWSIL SH 3775M FLUID,HLB=5]

[0142] (非成分B)

[0143] 聚氧乙烯(9)月桂醚[花王株式会社制造,Emulgen 109P]

[0144] (成分C)

[0145] 水[通过Organo株式会社制造的纯水装置G-10DSTSET而制造的 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的纯水]

[0146] 2. 实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物的评价

[0147] 对所制备的实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物进行下述评价。

[0148] [清洗性(粘接剂的去除性)的评价]

[0149] 向200mL烧杯中添加200mL实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物并加温至60°C,一边用超声波清洗器(AS ONE株式会社制造,ASU-20M)施加超声波(40kHz,360W),一边使在金属焊垫上附着有粘接剂残渣的试验片浸渍于60°C的清洗剂组合物中30分钟。接下来,将试验片从清洗剂组合物中取出,在室温下用乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制造,特级)冲洗约20秒后,在室温下静置干燥。

[0150] 用目视确认试验片上是否有残存粘接剂后,使用光学显微镜“数字显微镜VHX-2000”(基恩士株式会社制造)放大至20倍并目视观察清洗试验后的试样上是否有残存粘接剂,基于去除了粘接剂的金属焊垫的个数,根据下式计算清洗率,并基于下述评价标准对清洗性(粘接剂的去除性)进行评价。将结果示于表1。

[0151] 清洗率 = (清洗前存在有粘接剂的焊垫数 - 清洗后存在有粘接剂的焊垫数) / (清洗前存在有粘接剂的焊垫数) × 100

[0152] <评价标准>

[0153] A: 清洗率90%以上

[0154] B:清洗率80%以上且小于90%

[0155] C:清洗率70%以上且小于80%

[0156] D:清洗率小于70%

[0157] 需要说明的是,试验片是使用具有金属焊垫并且在金属焊垫上存在有粘接剂的试验片。试验片为15mm×15mm的尺寸,并于以间距900 μm 排列的直径450 μm 的金属焊垫整面存在有粘接剂(粘接剂层)。具体而言,以直径450 μm 的金制成的金属焊垫以间距450 μm 配置为格子点状。粘接剂使用丙烯酸系粘接剂。粘接剂层通过在金属焊垫整面涂布粘接剂后,进行260 $^{\circ}\text{C}$ 、20分钟的加热处理而形成。加热处理后的粘接剂层的膜厚为50 μm 。

[0158] [A1电极损伤的评价]

[0159] 向100mL烧杯中添加100mL实施例1~12及比较例1~5的清洗剂组合物并加温至60 $^{\circ}\text{C}$,一边用超声波清洗器(AS ONE株式会社制造,ASU-20M)施加超声波(40kHz,360W),一边使试验片浸渍于60 $^{\circ}\text{C}$ 的清洗剂组合物中60分钟。接下来,将试验片从清洗剂组合物中取出,在室温下用乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制造,特级)冲洗约20秒后,在室温下静置干燥。

[0160] 使用光学显微镜“数字显微镜VHX-2000”(基恩士株式会社制造)放大至100倍并用目视确认清洗试验后的试验片,基于下述评价标准评价对A1电极的损伤性。将结果示于表1。

[0161] 需要说明的是,试验片为15mm×15mm的尺寸,并在硅晶圆上无间隙地具有3mm×2.5mm的尺寸的A1电极。

[0162] <评价标准>

[0163] A:电极未见变色

[0164] B:电极未见变色,但光泽略有减少

[0165] C:电极未见变色,但光泽减少

[0166] D:电极可见变色[表1]

[0167]

成分A	实施例												比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
BDG(成分A1)	99	99	99	99	99.5	99.9	99.95	94	69			33	100	99	99.99	69	80
环己烷(成分A2)									30								
NMP(成分A3)																	
乙二醇醚(成分A1)									99								
二乙醇醚(成分A1)											33						
二乙醇醚(成分A1)											33						
氟系表面活性剂1 (Surflon S611)	1																
氟系表面活性剂2 (Surflon S647)		1															
氟系表面活性剂3 (Surflon S651)			1														
硅酮系表面活性剂 (PEG12-聚二甲基硅氧烷, HLB=5)				1	0.5	0.1	0.05	1	1	1	1	1			0.01		20
非成分B 成分C	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
合计(质量%)																	
清洗性(粘接剂的去除性)	A	A	A	A	A	C	C	A	A	B	A	A	D	D	D	B	D
清洗性(粘接剂的去除性)(清洗率%)	93	94	95	94	93	75	74	92	99	82	88	91	49	51	60	88	58
对Al电极的损伤	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	D	A

[0168] 如表1所示,可知实施例1~12的清洗剂组合物与不含成分B的比较例1、使用聚氧乙烯月桂醚(非成分B)作为表面活性剂的比较例2、成分B的含量小于0.03质量%的比较例

3、成分A的含量小于90质量%的比较例4~5相比,粘接剂的去除性优异。另外,还可知实施例1~12的清洗剂组合物可抑制对Al电极的损伤。

[0169] 产业上的可利用性

[0170] 根据本发明,可提供一种粘接剂的去除性优异的清洗剂组合物。并且,通过使用本发明的清洗剂组合物,可提高半导体基板的生产性。

[0171] 附图标记说明

[0172] 1:固定构件;

[0173] 2:粘接剂;

[0174] 2a:粘接剂残渣;

[0175] 3:晶圆;

[0176] 3a:晶圆的研磨、加工面。

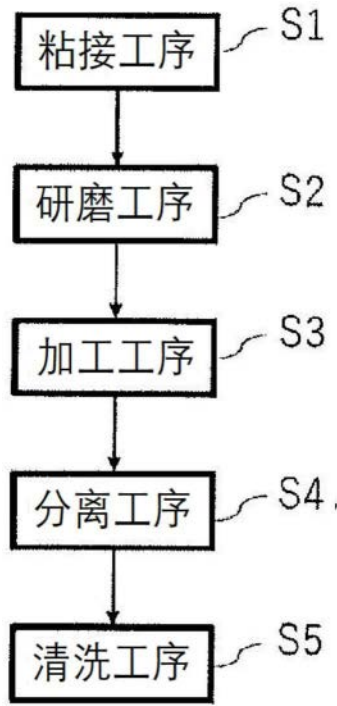


图1

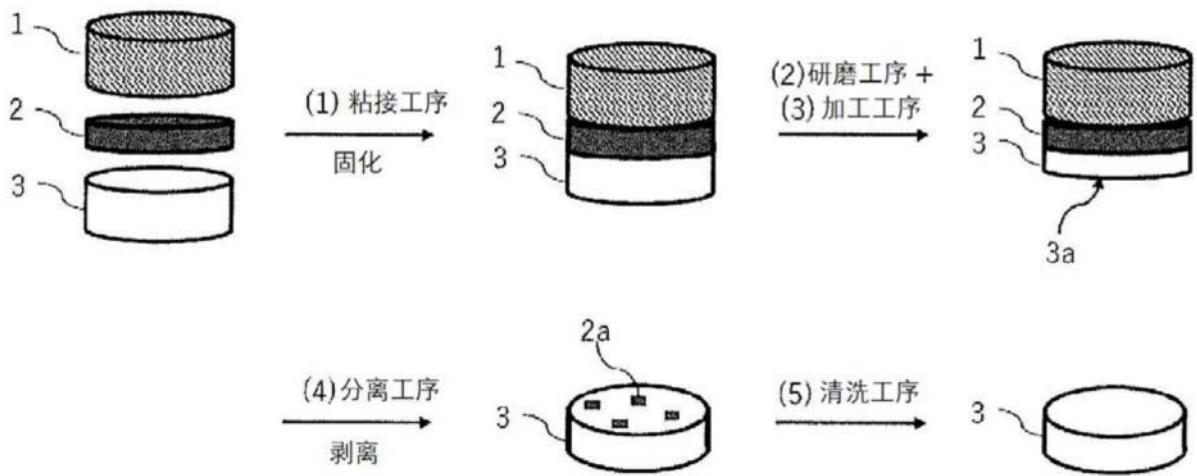


图2