

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



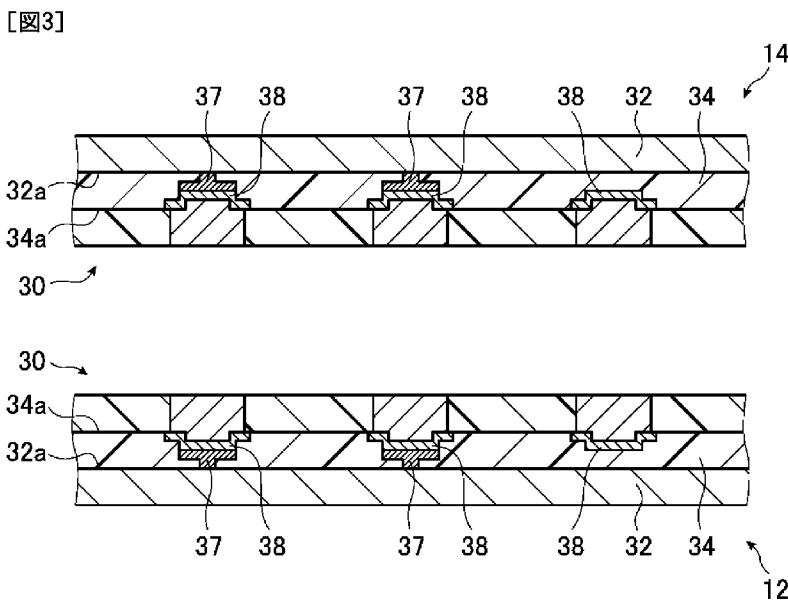
(10) 国際公開番号

WO 2024/202901 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/60 (2006.01) *H01L 25/07* (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 25/18* (2023.01)
H01L 25/065 (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007535
- (22) 国際出願日: 2024年2月29日(29.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-055033 2023年3月30日(30.03.2023) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋江 俊之 (SAIE Toshiyuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: JOINED BODY MANUFACTURING METHOD, PROCESSING LIQUID, AND PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: 接合体の製造方法、処理液および処理方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a joined body having excellent joint strength. The present invention also addresses the problem of providing: a processing liquid, which is used in the joined body manufacturing method; and a joining member processing method. A joined body joining method of the present invention includes: a preparation step for preparing a joining member a surface of which has a maximum height R_{max} of 50 nm or less; a pre-processing step for bringing a processing liquid into contact with the surface of the joining member; and a joining step for joining a processed joining member which has undergone the pre-processing step to another joining member. A metal-containing conducting section and an insulating section are each exposed at the surfaces



WO 2024/202901 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the joining members. The processing liquid includes a reducing agent. The content of a metal corrosion inhibitor in the processing liquid is 0.01 mass% or less of the total mass of the processing liquid.

(57) 要約 : 本発明は、接合強度が優れる接合体の製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、接合体の製造方法に用いられる処理液、および、接合部材の処理方法を提供することを課題とする。本発明の接合体の接合方法は、表面の最大高さ R_{max} が 50 nm 以下である接合部材を準備する準備工程と、上記接合部材の上記表面に処理液を接触させる前処理工程と、上記前処理工程が施された処理済み接合部材と、他の接合部材とを接合する接合工程とを有し、上記接合部材の上記表面には、金属を含む導電部および絶縁部がそれぞれ露出しており、上記処理液が還元剤を含み、上記処理液に含まれる金属防食剤の含有量が上記処理液の全質量に対して 0.01 質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：接合体の製造方法、処理液および処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合体の製造方法、接合体の製造方法に用いられる処理液、および、接合部材の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスのダウンサイジング化、高性能化および消費電力低減等の観点から、半導体素子同士を接続する技術として、半導体素子同士を貼り合わせ、各半導体素子の表面に露出した電極等を直接接合して電氣的に接続する、ダイレクト接合と称される技術が知られている。上記ダイレクト接合では、半導体素子の表面を平坦化して電極等が露出した接合面を形成した後、電極等が対向するように半導体素子同士を貼り合わせることが多い。

[0003] 例えば、特許文献1には、所定の面に金属で形成された電極を形成し、前記所定の面に絶縁膜により非金属領域を形成し、前記電極および前記非金属領域を含む、前記所定の面の最表面に絶縁膜を形成し、前記電極を囲むように、前記金属の前記非金属領域での拡散を防止する構造の基板を形成し、前記基板を、前記所定の面を前記電極が対向するように2枚貼り合わす半導体装置の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-181531号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが特許文献1に記載の技術を参照して、半導体素子の表面を平坦化した後、平坦化された表面を接合面として半導体素子同士を接合するダイレクト接合について検討したところ、得られる接合体の接合強度について更なる改善の余地があることを見出した。

[0006] 本発明は、上記実情を鑑みて、接合強度が優れる接合体の製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、接合体の製造方法に用いられる処理液、および、接合部材の処理方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008]〔1〕表面の最大高さ R_{max} が 50nm 以下である接合部材を準備する準備工程と、上記接合部材の上記表面に処理液を接触させる前処理工程と、上記前処理工程が施された処理済み接合部材と、他の接合部材とを接合する接合工程とを有する、接合体の製造方法であって、上記接合部材の上記表面には、金属を含む導電部および絶縁部がそれぞれ露出しており、上記処理液が還元剤を含み、上記処理液に含まれる金属防食剤の含有量が上記処理液の全質量に対して 0.01 質量%以下である、接合体の製造方法。

〔2〕上記前処理工程において、上記処理液をストレートノズルから吐出することにより上記接合部材の上記表面に供給する、〔1〕に記載の接合体の製造方法。

〔3〕上記準備工程の後であって、かつ、上記前処理工程よりも前に、上記接合部材の上記表面を洗浄する洗浄工程を更に有する、〔1〕または〔2〕に記載の接合体の製造方法。

〔4〕上記洗浄工程が完了した後、上記前処理工程を開始するまでの経過時間が、1分間以上である、〔3〕に記載の接合体の製造方法。

〔5〕上記還元剤が、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤、および、糖類からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔6〕上記接合部材の上記表面の最大高さ R_{max} が 10nm 以下である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔7〕上記接合部材の上記表面の表面粗さ R_a が 1nm 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔8〕上記接合部材の上記表面のうち、上記絶縁部が露出している表面領域の水による接触角が30度以下である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔9〕上記接合部材が、複数の素子領域を備え、上記準備工程の後、上記接合部材を上記素子領域毎に個片化する個片化工程を更に有する、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔10〕上記還元剤が、無機酸系還元剤を含む、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔11〕上記無機酸系還元剤が、亜硝酸およびその塩、亜硫酸およびその塩、並びに、チオ硫酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔10〕に記載の接合体の製造方法。

〔12〕上記還元剤が、有機酸系還元剤を含む、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔13〕上記有機酸系還元剤が、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔12〕に記載の接合体の製造方法。

〔14〕上記処理液が、抗菌剤を更に含む、〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔15〕上記抗菌剤が、分子内に少なくとも1つの第4級アンモニウムカチオン基を有する化合物またはその塩である、〔14〕に記載の接合体の製造方法。

〔16〕上記導電部が、銅または銅合金で構成される、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の接合体の製造方法。

〔17〕接合部材の表面に接触させる処理に用いられる処理液であって、還元剤を含み、金属防食剤の含有量が上記処理液の全質量に対して0.01質量%以下であり、上記接合部材が、上記処理を施すことにより得られる処理済み接合部材と、他の接合部材とを接合して接合体を製造するために用いられる接合部材であり、上記接合部材の上記表面には、金属を含む導電部およ

び絶縁部が露出しており、上記接合部材の上記表面の最大高さ R_{max} が 50 nm 以下である、処理液。

〔18〕上記還元剤が、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤、および、糖類からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔17〕に記載の処理液。

〔19〕上記無機酸系還元剤が、亜硝酸およびその塩、亜硫酸およびその塩、並びに、チオ硫酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔18〕に記載の処理液。

〔20〕上記有機酸系還元剤が、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、〔18〕または〔19〕に記載の処理液。

〔21〕抗菌剤を更に含む、〔17〕～〔20〕のいずれかに記載の処理液。

〔22〕上記抗菌剤が、分子内に少なくとも1つの第4級アンモニウムカチオン基を有する化合物またはその塩である、〔21〕に記載の処理液。

〔23〕接合体を製造するために用いられる、接合部材の処理方法であって、上記接合部材は、金属を含む導電部および絶縁部が露出し、かつ、最大高さ R_{max} が 50 nm 以下である表面を有し、還元剤を含み、かつ、金属防食剤の含有量が全質量に対して 0.01 質量%以下である処理液を、上記接合部材の上記表面に接触させる、処理方法。

〔24〕上記処理液をストレートノズルから吐出することにより上記接合部材の上記表面に供給する、〔23〕に記載の処理方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、接合強度が優れる接合体の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、接合体の製造方法に用いられる処理液、および、接合部材の処理方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の接合体の製造方法により製造される接合体の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の接合体の製造方法に用いられる半導体素子の一例を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の接合体の製造方法が有する接合工程の一例を示す模式的断面図である。

[図4]図3に示す接合工程により得られる接合体の一例を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の接合体の製造方法、仮固定部材、および積層体を詳細に説明する。

なお、以下に説明する図は、本発明を説明するための例示的なものであり、以下に示す図に本発明が限定されない。

なお、以下において数値範囲を示す「～」とは両側に記載された数値を含む。例えば、 ε_1 が数値 α_1 ～数値 β_1 とは、 ε_1 の範囲は数値 α_1 と数値 β_1 を含む範囲であり、数学記号で示せば $\alpha_1 \leq \varepsilon_1 \leq \beta_1$ である。

本明細書において、ある成分が2種以上存在する場合、その成分の「含有量」は、それら2種以上の成分の合計含有量を意味する。

温度および圧力については、該当する技術分野で一般的に許容される誤差範囲を含む。なお、温度については、特に明細書中で指定しない限り23℃である。

また、「同一」とは、該当する技術分野で一般的に許容される誤差範囲を含む。また、「全部」および「全面」等は、該当する技術分野で一般的に許容される誤差範囲を含む。

[0012] [接合体の製造方法]

本発明に係る接合体の製造方法（以下、「本製造方法」ともいう。）は、表面の最大高さ R_{max} が50nm以下である接合部材を準備する準備工程と、接合部材の表面に処理液を接触させる前処理工程と、前処理工程が施された処理済み接合部材と他の接合部材とを接合する接合工程とを有する。

ここで、本製造方法の前処理工程に用いる処理液は、還元剤を含み、かつ

、処理液に含まれる金属防食剤の含有量が処理液の全質量に対して0.01質量%以下である。

[0013] 本製造方法により本発明の効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、本発明者らは以下のように推測している。

接合部材の表面に導電部が露出している表面である場合、導電部に含まれる金属の酸化物からなる酸化金属膜がその露出した導電部に形成されることがある。酸化金属膜は金属膜等の他の部材と接合し難いことから、接合を行う前に接合部材の表面から酸化金属膜をウェットエッチング等により除去する処理が行われている。しかしながら、酸化金属膜に対してウェットエッチングによる除去処理を適用すると、処理後の表面の荒れが大きくなり、結果として、他の接合部材と接合して得られる接合体の接合強度が低下してしまうと推測される。

それに対して、本発明の製造方法では、最大高さ R_{max} が50nm以下である接合部材の表面に、還元剤を含む処理液を接触させることを特徴とする。これにより、導電部の表面から酸化金属膜を除去することなく、即ち、接合部材の表面を荒らすことなく、金属膜を表面に露出させることができる。このように金属膜が露出した状態で他の接合部材と接合することにより、接合強度がより向上した接合体が得られるものと推測される。

また、本発明の製造方法では、金属防食剤の含有量が0.01質量%以下である処理液を用いることを特徴とする。これにより、金属膜の表面近傍における接合を阻害し得る成分の存在量が抑制されるため、接合強度がより向上した接合体が得られるものと推測される。

[0014] 本明細書において、接合体とは、少なくとも2つの接合部材が、互いに電氣的に接続され、導通可能な状態に接合されてなる部材を意味する。

本明細書において、接合部材とは、半導体デバイスを構成する部材であり、例えば、単体で特定の機能を発揮する半導体素子等が挙げられるが、複数の素子が集まって特定の機能を発揮する部材も、接合部材に含まれる。また、接合部材には、配線部材等の電気信号を伝達する機能のみを有する部材も

含まれる。

なお、本明細書において、「処理済み接合部材」は上記の特定の処理液を用いて処理された接合部材を意味する。また、処理済み接合部材を含むいずれの段階の接合部材も区別せず、単に「接合部材」と記載することがある。

[0015] 図1は、本製造方法により製造される接合体の構成の一例を示す模式図である。

図1に示す積層デバイス（接合体）10は、例えば、半導体素子12と半導体素子14とが、積層方向Dsにて積層され、接合された部材であり、半導体素子12と半導体素子14とは直接電氣的に接続されている。

本明細書において、積層デバイスとは、少なくとも2つの接合部材が接合してなる接合体の一例であって、単体で特定の機能を発揮する部材を意味する。

[0016] [接合部材]

まず、本製造方法において用いられる接合部材について、接合部材の一種である半導体素子を例に挙げて、より詳しく説明する。

図2は、接合部材の一種である半導体素子の構成の一例を示す模式的断面図である。図2に示す半導体素子（接合部材）12および14は、それぞれ、半導体層32と、再配線層34と、パッシベーション層36と、複数の端子30と、を有する。

[0017] 半導体層32は、半導体により構成される層である。半導体層32を構成する半導体の種類としては、特に限定されないが、例えば、シリコン、炭化ケイ素、ゲルマニウム、ガリウムヒ素および窒化ガリウムが挙げられる。

半導体層32の表面32aには、複数の端子30が設けられている。また、半導体層32の表面32aには、特定の機能を発揮する回路等が形成された素子領域（図示せず）が設けられている。

[0018] 半導体素子および半導体ウエハ（後述）は、素子領域を有する。

素子領域とは、電子素子として機能するための、コンデンサ、抵抗およびコイル等の各種の素子構成回路等が形成された領域である。素子領域として

は、例えば、フラッシュメモリ等のようなメモリ回路、マイクロプロセッサおよびFPGA (field-programmable gate array) 等のような論理回路が形成された領域、無線タグ等の通信モジュール並びに配線が形成された領域がある。素子領域には、上記領域以外に、発信回路またはMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) が形成されてもよい。MEMSとは、例えば、センサー、アクチュエーターおよびアンテナ等である。センサーには、例えば、加速度、音および光等の各種のセンサーが含まれる。

[0019] 再配線層34は、半導体層32の表面32aに設けられ、電氣的に絶縁された絶縁層である。再配線層34を構成する絶縁性材料としては、例えば、ポリイミドが挙げられる。

再配線層34には、半導体層32の素子領域に電氣的に接続される配線37が設けられている。配線37には、パッド38が設けられており、配線37とパッド38とは互いに電氣的に接続している。また、再配線層34の一部には、配線37が設けられておらず、パッド38のみが設けられている。

配線37およびパッド38は、導電性を有する材料で構成される部材であり、例えば、銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金等で構成される。

[0020] パッシベーション層36は、再配線層34の表面34aに設けられ、電氣的に絶縁された絶縁層である。パッシベーション層36を構成する絶縁性材料としては、例えば、窒化珪素 (SiN) およびポリイミドが挙げられる。

パッシベーション層36には、再配線層34の配線37およびパッド38が設けられた位置に端子30aが設けられている。端子30aは、配線37およびパッド38を介して素子領域と電氣的に接続し、素子領域との信号の授受、および、素子領域への電圧等の供給が可能となる。

また、パッシベーション層36において、再配線層34のパッド38のみが設けられた位置には、端子30bが設けられている。この端子30bは、端子30aとは異なり、半導体層32と電氣的に接続されていない。

[0021] 端子30aおよび端子30bの構成材料としては、配線37およびパッド

38と同様に導電性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、金属および合金が挙げられ、また、半導体素子分野において端子または電極パッドと呼ばれる部材に用いられる材料が適宜利用できる。

[0022] 図示するように、半導体素子12および14の表面には、導電部である端子30aおよび30bが露出してなる端面30cと、絶縁部であるパッシベーション層36が露出してなる端面36aが存在している。

このように接合部材は、金属を含む導電部と、電気的な絶縁性を有する絶縁部とを有する。後述するように、接合部材は、金属を含む導電部および絶縁部がそれぞれ露出しており、かつ、最大高さ R_{max} が50nm以下である表面を少なくとも有する。本製造方法では、その表面に対して、特定の処理液を接触させる処理が行われる。

[0023] 接合部材の導電部を構成する金属および合金としては、例えば、銅、銅合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金が挙げられる。導電部は銅または銅合金で構成されることが好ましい。導電部が銅または銅合金で構成されている場合、上記酸化金属膜は銅または銅合金の酸化物を含む。

[0024] 本製造方法において接合部材として用いる半導体素子は、図2に示す半導体素子12および14に限定されず、目的とする積層デバイスによって適宜選択される。

半導体素子としては、特に限定されず、例えば、ロジックLSI (Large Scale Integration) (例えば、ASIC (Application Specific Integrated Circuit)、FPGA (Field Programmable Gate Array)、ASSP (Application Specific Standard Product) 等)、マイクロプロセッサ (例えば、CPU (Central Processing Unit)、GPU (Graphics Processing Unit) 等)、メモリ (例えば、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、HMC (Hybrid Memory Cube)、MRAM (Magnetic RAM: 磁気メモリ) とPCM (Phase-Change Memory: 相変化メモリ)、ReRAM (Resistive RAM: 抵抗変化型メモリ)、FeRAM (Ferroelectric RAM: 強誘電体メモリ)、フラッシュメモリ (NAND (Not AND) フラッシュ) 等)、LED (Light

Emitting Diode)、(例えば、携帯端末のマイクロフラッシュ、車載用、プロジェクタ光源、LCDバックライト、一般照明等)、パワー・デバイス、アナログIC(Integrated Circuit)、(例えば、DC(Direct Current)-DC(Direct Current)コンバータ、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(IGBT)等)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)(例えば、加速度センサー、圧力センサー、振動子、ジャイロセンサ等)、ワイヤレス(例えば、GPS(Global Positioning System)、FM(Frequency Modulation)、NFC(Nearfield communication)、RFEM(RF Expansion Module)、MMIC(Monolithic Microwave Integrated Circuit)、WLAN(Wireless Local Area Network)等)、ディスクリット素子、BSI(Back Side Illumination)、CIS(Contact Image Sensor)、カメラモジュール、CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)、Passiveデバイス、SAW(Surface Acoustic Wave)フィルタ、RF(Radio Frequency)フィルタ、RFIPD(Radio Frequency Integrated Passive Devices)、BB(Broadband)等が挙げられる。

半導体素子は、例えば、1つで完結した部材であり、半導体素子単体で、回路またはセンサー等の特定の機能を発揮する部材である。

なお、本製造方法において接合する複数の半導体素子の大きさおよび構成等は、同じであってもよく、異なってもよい。

[0025] 以下、本製造方法が有する各工程について、詳しく説明する。

[0026] [準備工程]

本製造方法は、金属を含む導電部および絶縁部がそれぞれ露出しており、かつ、最大高さ R_{max} が50nm以下である表面(以下、「特定表面」ともいう。)を有する接合部材を準備する準備工程を有する。

準備工程としては、例えば、接合部材の導電部および絶縁部がそれぞれ露出している表面を平坦化することにより上記特定表面を形成する平坦化工程が挙げられる。また、準備工程は、購入等により上記接合部材を調達することを含む。

[0027] 準備工程により準備される接合部材の特定表面の最大高さ R_{max} は、50 nm 以下である。接合性がより優れる点で、特定表面の最大高さ R_{max} は、10 nm 以下が好ましく、5 nm 以下がより好ましい。上記最大高さ R_{max} の下限は特に限定されず、例えば0.1 nm 以上であってよい。

接合部材の表面の最大高さ R_{max} （算術平均高さ）は、JIS B 0601 に従い、原子間力顕微鏡を用いて接合部材の表面の任意の5箇所において最大高さを測定し、得られた測定値を算術平均することにより、求められる。

[0028] 接合部材の特定表面の表面粗さ R_a は、特に限定されないが、接合性がより優れる点で、3 nm 以下が好ましく、1 nm 以下がより好ましい。表面粗さ R_a の下限は特に限定されず、例えば0.2 nm 以上であってよい。

接合部材の表面の表面粗さ R_a （算術平均高さ）は、JIS B 0601 に従い、原子間力顕微鏡を用いて接合部材の表面の任意の5箇所において表面粗さを測定し、得られた測定値を算術平均することにより、求められる。

[0029] 接合部材の特定表面のうち、絶縁部が露出している表面領域（以下、「絶縁表面領域」ともいう。）の水による接触角は、接合性がより優れる点で、35度以下が好ましく、30度以下がより好ましく、25度以下が更に好ましい。下限値は特に限定されず、例えば、5度以上であってよい。

絶縁表面領域の接触角の調整方法としては、例えば、絶縁部の構成材料の選択、および、平坦化処理による表面粗さの制御が挙げられる。

[0030] 絶縁表面領域の水による接触角は、接合部材が有する絶縁部と同じ構成材料のみからなるモデル系の表面に対して平坦化処理を行い、得られたモデル系の表面の接触角を液滴法により測定することにより、得られる。具体的には、露出した絶縁表面領域に水を滴下し、絶縁表面領域と水のなす角で水を含む側の角を測定して、接触角とする。

このような液滴法による接触角の求め方は、例えば、「ぬれ性と制御」（株式会社技術情報協会2001年1月31日発行）に記載されている。

絶縁表面領域上の液滴の接触角の測定は、公知の測定装置を使用すればよい。接触角の測定装置としては、全自動接触角計「DMo-901」（協和界面科学株式会社製）が挙げられる。

[0031] <平坦化工程>

本製造方法の準備工程としては、接合部材の表面を平坦化する平坦化工程により特定表面を形成することが好ましい。

平坦化処理により、図2に示す半導体素子12および14に示されるような、端子30aの端面30c、端子30bの端面30c、および、パッシベーション層36の表面36aが同一の平面を構成するフラットな表面状態を形成することができる。

[0032] 接合部材の表面を平坦化する平坦化処理としては、例えば、化学的機械的研磨処理（CMP：Chemical Mechanical Polishing）が挙げられる。

CMPは、例えば、研磨粒子（砥粒）を含む研磨液（研磨スラリー）を用いる化学作用と機械的研磨の複合作用で平坦化する処理である。CMPとしては、精密工学会誌 Vol. 84、No. 3、2018に記載のCMP処理が挙げられるが、これに限定されない。

[0033] CMPに用いる研磨液は、研磨粒子を含む液であれば特に限定されない。また、研磨粒子を含まない研磨液を用いてCMPを行ってもよい。

研磨粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニアおよび炭化珪素等の無機物の砥粒；ポリスチレン、ポリアクリルおよびポリ塩化ビニル等の有機物の砥粒が挙げられる。

研磨液は、水および金属防食剤を含むことが好ましく、また、過酸化水素、有機溶剤、不動態膜形成剤および界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種の添加剤を含んでいてもよい。研磨液は、研磨粒子を含むスラリーであることが好ましい。

なお、CMPに用いる研磨液としては、国際公開第2018/159530号明細書等に記載の研磨液が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0034] 〔前処理工程〕

本製造方法においては、前処理工程として、準備工程により準備された接合部材の特定表面に後述する特定の処理液を接触させる処理が行われる。

また、本発明の他の実施形態である接合部材の処理方法は、接合体を製造するために用いられる接合部材の処理方法であって、特定の処理液を接合部材の特定表面に接触させる、処理方法である。

以下、本製造方法の前処理工程と上記接合部材の処理方法とを区別せずに説明する。

[0035] 接合部材に対して上記処理を施すことにより、処理済み接合部材が得られる。このような処理済み接合部材を他の接合部材（好ましくは同様に処理された処理済み接合部材）と接合することにより、接合強度がより向上した接合体が得られる。処理済み接合部材では、接合部材の導電部表面に形成されていた酸化金属膜が処理液により還元され、接合強度がより強い金属膜が接合部材の特定表面に形成されるためと推測される。

[0036] <処理液>

前処理工程に用いる処理液は、還元剤を含み、かつ、処理液に含まれる金属防食剤の含有量が処理液の全質量に対して0.01質量%以下である。

以下、処理液に含まれる各成分について詳述する。

[0037] (還元剤)

処理液は、還元剤を含む。

還元剤は、還元機能を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤、および、糖類等の他の還元剤が挙げられる。

[0038] 無機酸系還元剤は、還元機能を有する無機酸およびその塩から選択される化合物である。

無機酸系還元剤としては、例えば、亜硝酸およびその塩、亜硫酸およびその塩、並びに、チオ硫酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つの化合物が挙げられる。中でも、亜硝酸およびその塩、並びに、チオ硫

酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、接合体の接合強度がより優れる点で、チオ硫酸またはその塩がより好ましい。

無機酸系還元剤が塩の形態である場合の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が挙げられる。

[0039] 有機酸系還元剤は、還元機能を有する有機酸、有機酸誘導体およびそれらの塩から選択される化合物である。有機酸誘導体としては、例えば、有機酸とアルコール化合物とのエステル、ヒドロキシ基を有する有機酸とアルコール化合物とのエーテル、並びに、ヒドロキシ基を有する有機酸とリン酸および硫酸等の無機酸とのエステルが挙げられる。

有機酸系還元剤が塩の形態である場合の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が挙げられる。

[0040] より具体的な有機酸系還元剤としては、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、それらの誘導体、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つの化合物が挙げられる。

なお、アスコルビン酸は、L-アスコルビン酸、D-アスコルビン酸およびイソアスコルビン酸のいずれをも含む。また、上記誘導体としては、例えば、アルキルグリセリルアスコルビン酸、アスコルビン酸グリセロール、アスコルビン酸アルキルエーテル、アスコルビン酸アルキルエステル、アスコルビン酸硫酸エステル、および、アスコルビン酸リン酸エステル等のアスコルビン酸誘導体が挙げられる。

有機酸系還元剤としては、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、接合体の接合強度がより優れる点で、ギ酸がより好ましい。

[0041] 無機酸系還元剤および有機酸系還元剤以外の他の還元剤としては、例えば、フルクトース、グルコースおよびリボース等の糖類、過酸化水素、還元性硫黄化合物、並びに、ヒドラジンおよびヒドラジド化合物等のヒドラジン化合物が挙げられる。

還元性硫黄化合物は、硫黄原子を含み、還元剤としての機能を有する化合物である。還元性硫黄化合物としては、例えば、メルカプトコハク酸、ジチオグリセロール、ビス（2，3-ジヒドロキシプロピルチオ）エチレン、3-（2，3-ジヒドロキシプロピルチオ）-2-メチルプロピルスルホン酸ナトリウム、1-チオグリセロール、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、および、3-メルカプト-1-プロパノールが挙げられる。

[0042] 還元剤としては、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤および糖類からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、亜硝酸、亜硫酸、チオ硫酸、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸、3，4，5-トリヒドロキシ安息香酸およびグルコース、それらの誘導体、並びに、それらの塩がより好ましく、亜硝酸塩、チオ硫酸塩、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸、3，4，5-トリヒドロキシ安息香酸、または、グルコースが更に好ましい。

[0043] 還元剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

還元剤の含有量は、接合体の接合強度がより優れる点で、処理液の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。上限は特に限定されないが、接合体の接合強度がより優れる点で、処理液の全質量に対して、10.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましい。

[0044] (金属防食剤)

処理液は、金属防食剤を含んでいてもよい。ただし、処理液が金属防食剤を含む場合、金属防食剤の含有量は、処理液の全質量に対して0.01質量%以下である。

金属防食剤は、処理対象である接合部材の導電部を構成する金属成分の腐食を防止する機能を有する化合物である。

[0045] 金属防食剤としては、例えば、複素環式化合物が挙げられる。

複素環式化合物としては、例えば、アゾール化合物、ピロール化合物、ピ

リジン化合物、ピラジン化合物、ピリミジン化合物、インドール化合物、インドリジン化合物、インダゾール化合物、キノリン化合物、および、オキサゾール化合物が挙げられる。

金属防食剤としては、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、または、ピロール化合物が好ましく、トリアゾール化合物がより好ましい。

なお、本明細書においては、アゾール化合物は、その互変異性体を包含するものとする。

[0046] アゾール化合物としては、例えば、アゾール環を構成する原子のうち1つが窒素原子であるイミダゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち2つが窒素原子であるピラゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち1つが窒素原子であり、他の1つが硫黄原子であるチアゾール化合物、アゾール環を構成する原子のうち3つが窒素原子であるトリアゾール化合物、および、アゾール環を構成する原子のうち4つが窒素原子であるテトラゾール化合物が挙げられ、トリアゾール化合物またはテトラゾール化合物が好ましい。

[0047] トリアゾール化合物としては、トリアゾール環上において隣接する2個の置換基が互いに結合してベンゼン環を形成してなるベンゾトリアゾール化合物が挙げられる。

ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール (CAS登録番号: 136-85-6)、トリルトリアゾール (CAS登録番号: 29385-43-1)、5-アミノベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾアトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノエチル]ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール、2,2'-{[(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル

] イミノ} ビスエタノール、および、カルボキシベンゾトリアゾールが挙げられる。

ベンゾトリアゾール化合物以外のトリアゾール化合物としては、例えば、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、および、1-メチル-1, 2, 3-トリアゾールが挙げられる。

[0048] テトラゾール化合物としては、例えば、1H-テトラゾール(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、5-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、および1-(2-ジメチルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

[0049] 金属防食剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

接合体の接合強度がより優れる点で、処理液に含まれる金属防食剤の含有量は、処理液の全質量に対して0.01質量%以下が好ましく、処理液が金属防食剤を実質的に含まないことが好ましい。

ここで、ある成分を「実質的に含まない」とは、その成分の含有量が処理液の全質量に対して0.001質量%以下であることを意味する。

[0050] (水)

処理液は、水を含んでいてもよく、水を含むことが好ましい。

処理液に使用される水の種類は、半導体基板に悪影響を及ぼさないものであればよく、蒸留水、脱イオン(DI: Deionize)水、および、純水(超純水)が使用できる。不純物をほとんど含まず、半導体基板の製造工程における半導体基板への影響がより少ない点から、純水(超純水)が好ましい。

水の含有量は、還元剤、金属防食剤、抗菌剤及び後述する他の成分の残部であればよく、処理液の全質量に対して、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。上限は、処理

液の全質量に対して、99.99質量%以下が好ましく、99.9質量%以下がより好ましく、99質量%以下が更に好ましい。

また、処理液において、還元剤、金属防食剤、任意に添加される抗菌剤、および、意図せずに混入する不純物を除く残部が水であることが好ましく、還元剤、任意に添加される抗菌剤、および、意図せずに混入する不純物を除く残部が水であることがより好ましい。

[0051] (抗菌剤)

処理液は、抗菌剤を含んでいてもよい。

抗菌剤は、細菌に対する抗菌作用を有する化合物であり、処理液の還元作用を阻害しない化合物であれば適宜使用できる。

抗菌剤は、塩（例えば、公知の塩等）の形態であってもよい。

[0052] 抗菌剤としては、例えば、第4級アンモニウム化合物、アルコール系抗菌剤、フェノール系抗菌剤、アルデヒド系抗菌剤、カルボン酸系抗菌剤、エステル系抗菌剤、エーテル系抗菌剤、ニトリル系抗菌剤、過酸化物系抗菌剤、ハロゲン系抗菌剤、ピリジン系抗菌剤、トリアジン系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤、イミダゾール系抗菌剤、アニリド系抗菌剤、ピグアナイド系抗菌剤、ジスルフィド系抗菌剤、チオカーバメート系抗菌剤、糖質系抗菌剤、トロポロン系抗菌剤、界面活性剤系抗菌剤、および、有機金属系化合物が挙げられる。

中でも、第4級アンモニウム化合物、フェノール系抗菌剤、カルボン酸系抗菌剤、イソチアゾリン系抗菌剤、または、ピグアナイド系抗菌剤が好ましく、第4級アンモニウム化合物がより好ましい。

[0053] 第4級アンモニウム化合物としては、分子内に少なくとも1つの第4級アンモニウムカチオン基を有する化合物またはその塩であって、殺菌作用を有する化合物が挙げられる。

中でも、ハロゲン化物イオン等のハロゲン原子を含むアニオンとの塩が好ましく、第4級アンモニウム塩化物、第4級アンモニウムフッ化物、または、第4級アンモニウム臭化物がより好ましい。

第4級アンモニウム化合物の好適な具体例としては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン、メチルトリプロピルアンモニウムカチオン、メチルトリブチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ジメチルジエチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオン、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムカチオン、および、スピロ(1, 1')-ビピロリジニウムカチオンからなる群より選択される第4級アンモニウムカチオンと上記アニオンとの塩が挙げられる。

第4級アンモニウム化合物の他の好適な具体例としては、塩化ベンザルコニウム、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド (DDAC)、ヘキサデシルピリジニウムクロライド (CPC)、3, 3'-(2, 7-ジオキサオクタン)ビス(1-ドデシルピリジニウムブロマイド) (ハイジェリア)、塩化ベンゼトニウム、および、臭化ドミフェンが挙げられる。

第4級アンモニウム化合物としては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオンおよびテトラプロピルアンモニウムカチオンからなる群より選択されるカチオンと、塩化物イオン、フッ化物イオンおよび臭化物イオンからなる群より選択されるアニオンとの塩が好ましく、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミドまたはテトラプロピルアンモニウムブロミドがより好ましい。

[0054] フェノール系抗菌剤としては、例えば、クレゾール、クロロチモール、ジクロロキシレノールおよびヘキサクロロフェンが挙げられる。

カルボン酸系抗菌剤としては、例えば、ソルビン酸等の不飽和カルボン酸、並びに、安息香酸およびサリチル酸等の芳香族カルボン酸が挙げられ、ソルビン酸、安息香酸またはサリチル酸が好ましい。

イソチアゾリン系抗菌剤としては、例えば、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2-メチル-4-イソチアゾリン-3-

オンが挙げられる。

ビグアニド系抗菌剤としては、例えば、1, 1' -ヘキサメチレンビス [5 - (p -クロロフェニル) ビグアニド] ・ 2 塩酸塩 (クロルヘキシジン 塩酸塩)、ビス (p -クロロフェニルジグアニド) ヘキサンジグルコネート (グルコン酸クロルヘキシジン)、及び、ポリ (ヘキサメチレンビグアニド) ハイドロクロライド (塩酸ヘキサメチレンビグアニジン) が挙げられる。

[0055] 抗菌剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

処理液が抗菌剤を含む場合、抗菌剤の含有量は、処理液の全質量に対して、0.01 ~ 0.1 質量%が好ましく、0.02 ~ 0.08 質量%がより好ましい。

[0056] (他の成分)

処理液は、還元剤、金属防食剤、水および抗菌剤以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、界面活性剤、pH調整剤、錯化剤、および、有機溶剤が挙げられる。

接合体の接合強度がより優れる点で、処理液における還元剤、金属防食剤、水および抗菌剤以外の他の成分の含有量は、処理液の全質量に対して10 質量%以下が好ましく、処理液が還元剤、金属防食剤、水および抗菌剤以外の他の成分を実質的に含まないことがより好ましい。

また、接合体の接合強度がより優れる点で、処理液における還元剤、水および抗菌剤以外の成分の含有量は、処理液の全質量に対して5 質量%以下が好ましく、処理液が還元剤、水および抗菌剤以外の成分を実質的に含まないことがより好ましい。

以下、他の成分について説明する。

[0057] -界面活性剤-

界面活性剤は、1 分子中に、親水基と、疎水基 (親油基) とを有する化合物である。界面活性剤としては、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン

性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

なお、界面活性剤は、上記金属防食剤とは異なる化合物である。

[0058] 界面活性剤は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、および、これらの組み合わせた基からなる群から選択される少なくとも1つの疎水基を有する場合が多い。疎水基が芳香族炭化水素基を含む場合、界面活性剤が有する疎水基の炭素数は、6以上が好ましく、10以上がより好ましい。界面活性剤全体の炭素数は、16～100が好ましい。

界面活性剤としては、例えば、国際公開第2022/044893号の段落[0126]に例示される化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0059] - pH調整剤 -

処理液は、処理液のpHを調整および維持するためにpH調整剤を含んでいてもよい。

pH調整剤は、処理液に含まれ得る上記成分とは異なる、塩基性化合物および酸性化合物である。ただし、上記各成分の添加量を調整することで、処理液のpHを調整させることは許容される。

[0060] 塩基性化合物とは、水溶液中でアルカリ性（pHが7.0超）を示す化合物である。

塩基性化合物としては、塩基性無機化合物が挙げられ、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、並びに、アルカリ土類金属水酸化物が挙げられる。

酸性化合物とは、水溶液中で酸性（pHが7.0未満）を示す化合物である。

酸性化合物としては、還元機能を有さない無機酸が挙げられ、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、および、ホウ酸が挙げられる。

[0061] なお、処理液における上記の各成分の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）法、液体クロマトグラフィー質量分析（LC-MS：Liquid Chromatography-Mas

s Spectrometry) 法およびイオン交換クロマトグラフィー (IC : (Ion-exchange Chromatography) 法等の公知の方法によって測定できる。

[0062] (pH)

処理液は、アルカリ性および酸性のいずれであってもよい。

処理液の pH は、5～9 が好ましく、6～8 がより好ましい。

なお、処理液の pH は、公知の pH メーターを用いて、JIS Z 8802-1984 に準拠した方法により測定できる。pH の測定温度は 25℃ とする。

[0063] (処理液の調製方法)

処理液は、例えば、上記各成分を混合することにより調製できる。

処理液の調製方法としては、例えば、精製した純水を入れた容器に、還元剤と、必要に応じて抗菌剤および金属防食剤等の任意成分を添加した後、攪拌して混合することにより、処理液を調製する方法が挙げられる。各成分を容器に添加する場合、一括して添加してもよいし、複数回にわたって分割して添加してもよい。また、各成分を添加する順序は適宜選択できる。

[0064] 処理液の調製に使用する攪拌装置および攪拌方法は、攪拌機または分散機として公知の装置を使用すればよい。攪拌機としては、例えば、工業用ミキサー、可搬型攪拌器、メカニカルスターラー、および、マグネチックスターラーが挙げられる。分散機としては、例えば、工業用分散器、ホモジナイザー、超音波分散器、および、ビーズミルが挙げられる。

[0065] 処理液の調製工程における各成分の混合および後述する精製処理、並びに、製造された処理液の保管は、5～40℃で行うことが好ましい。上記の温度範囲で処理液の調製、処理および／または保管を行うことにより、長期間安定に性能を維持できる。

[0066] 処理液を調製するための原料のいずれか 1 種以上に対して、事前に精製処理を行うことが好ましい。精製処理としては、例えば、蒸留、イオン交換、および、ろ過 (フィルタリング) 等の公知の方法が挙げられる。

精製の程度は、原料の純度が 99 質量%以上となるまで精製することが好

ましく、原液の純度が99.9質量%以上となるまで精製することがより好ましい。上限としては、例えば、99.9999質量%以下が挙げられる。

[0067] 精製処理の方法としては、例えば、原料をイオン交換樹脂またはRO膜 (Reverse Osmosis Membrane) 等に通液する方法、原料の蒸留、および、フィルタリングが挙げられる。

精製処理として、上記精製方法を複数組み合わせる実施してもよい。例えば、原料に対して、RO膜に通液する1次精製を行った後、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、または、混床型イオン交換樹脂からなる精製装置に通液する2次精製を実施してもよい。

また、精製処理は、複数回実施してもよい。

フィルタリングに用いるフィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリアリルスルホン (PAS)、並びに、ポリエチレンおよびポリプロピレン (PP) 等のポリオレフィン樹脂 (高密度または超高分子量を含む) からなるフィルタが挙げられる。

[0068] (希釈)

前処理工程に用いる処理液は、使用前に少なくとも還元剤を含む原液を希釈して得られる希釈液であってもよい。

原液の希釈率は、原液に含まれる成分の種類及び含有量等に応じて適宜調整すればよいが、例えば、原液に対する処理液 (希釈液) の比率は、体積比で10~1000倍が好ましく、15~500倍がより好ましく、20~100倍が更に好ましい。

[0069] 希釈処理においては、原液を水で希釈することが好ましい。

希釈処理に用いる水に対して、事前に精製処理を行うことが好ましい。精製処理としては、特に限定されず、上述した処理液に対する精製処理として記載した、イオン交換樹脂またはRO膜等を用いたイオン成分低減処理及び

フィルタリングを用いた異物除去が挙げられ、これらのうちいずれかの処理を行うことが好ましい。

[0070] 希釈前の原液における金属防食剤の含有量は、希釈後の洗浄液における金属防食剤の含有量が0.01質量%以下になる量である限り特に限定されず、例えば、原液の全質量に対して0.1質量%以下であってよく、0.01質量%以下が好ましい。下限値は特に限定されず、原液が金属防食剤を実質的に含まないことが好ましい。

原液における還元剤の含有量は、特に限定されないが、原液の全質量に対して、0.1～5質量%が好ましく、0.2～2質量%がより好ましい。

抗菌剤を含む処理液を前処理工程に用いる場合、原液に含まれる抗菌剤の含有量は、原液の全質量に対して、0.1～5質量%が好ましく、0.2～2質量%がより好ましい。

原液における還元剤、金属防食剤、水および抗菌剤以外の他の成分の含有量は、原液の全質量に対して10質量%以下が好ましく、原液が還元剤、金属防食剤、水および抗菌剤以外の他の成分を実質的に含まないことがより好ましい。

[0071] 原液のpHは、25℃において、5～9が好ましく、6～8がより好ましい。

希釈前後におけるpHの変化（希釈前の原液のpHと希釈後の処理液のpHとの差分）は、1.0以下が好ましく、0.5以下が更に好ましい。

[0072] 原液を希釈する希釈処理の具体的方法は、特に限定されず、上記の処理液の調製方法に準じて行えばよい。希釈工程で使用する攪拌装置及び攪拌方法もまた、特に限定されず、上記の処理液の調製方法において挙げた公知の攪拌装置を使用して行えばよい。

[0073] (容器)

処理液および希釈処理前の原液は、腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬および使用できる。

容器としては、半導体用途向けに、容器内のクリーン度が高く、容器の収

容部の内壁から各液への不純物の溶出が抑制された容器が好ましい。そのような容器としては、半導体処理液用容器として市販されている各種容器が挙げられ、例えば、アイセロ化学社製の「クリーンボトル」シリーズおよびコダマ樹脂工業製の「ピュアボトル」等が挙げられ、これらに限定されない。

また、容器としては、国際公開第2022/004217号の段落[0121]～[0124]に例示される容器も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0074] <処理方法>

処理液を用いる前処理の方法としては、被対象物である接合部材の特定表面と処理液とを接触させる方法であれば特に限定されず、公知の方法で実施できる。

接合部材の特定表面と処理液とを接触させる方法としては、例えば、容器に入れた処理液に接合部材を一定時間浸漬する方法、吐出ノズルを用いて接合部材の特定表面に処理液を連続供給する方法、および、これらの組み合わせが挙げられる。

処理液の供給に用いる吐出ノズルの種類は特に限定されず、例えば、ストレートノズル、シャワーノズル、および、スプレーノズルが挙げられる。中でも、接合体の接合強度がより優れる点で、接合部材の特定表面に対して、ストレートノズルから処理液を吐出することが好ましい。ストレートノズルから処理液を吐出することにより、処理液の金属成分を還元する機能の低減を抑制できるためと推測される。

また、上記の噴霧または吐出による前処理では、接合部材を回転させながら処理液を適用してもよい。浸漬による前処理では、処理液に浸漬された接合部材に対して超音波処理を施すことが好ましい。

[0075] 前処理工程に用いる処理液の温度は、特に限定されないが、10～60℃が好ましく、15～50℃がより好ましい。

接合部材と処理液との接触時間は、処理液に含まれる各成分の種類及び含有量に応じて適宜変更できるが、実用的には、10～120秒間が好ましく

、20～90秒間がより好ましい。

処理液を吐出する場合の供給量（供給速度）としては、50～5000 mL／分が好ましく、200～2000 mL／分がより好ましい。

[0076] 前処理工程における接合部材と処理液との接触は、1回のみ実施してもよく、2回以上実施してもよい。2回以上接触させる場合は、同じ方法を繰り返してもよいし、異なる方法を組み合わせてもよい。

[0077] なお、上記前処理の後に、接合部材を乾燥させる乾燥処理を行ってもよい。

乾燥方法としては、例えば、スピン乾燥法、接合部材の特定表面に乾性ガスを当てる方法、ホットプレートおよび赤外線ランプ等の加熱手段によって接合部材を加熱する方法、並びに、これらを任意に組み合わせた方法が挙げられる。

[0078] 前処理工程（上記乾燥処理を含む）を施すことにより得られる処理済み接合部材は、他の工程を経ずに、接合工程を行うことが好ましい。

乾燥処理を含む前処理工程が完了してから接合工程を開始するまでの間、処理済み接合部材は、窒素等の不活性ガスの雰囲気下、または、真空を含む減圧雰囲気下において保管および運搬することが好ましい。

[0079] 〔接合工程〕

接合工程は、前処理工程を施した処理済み接合部材と、前処理工程が施された処理済み接合部材と他の接合部材とを接合する工程である。接合工程により、2つの接合部材が、互いの電氣的接続が確保された状態で固着されてなる接合体が得られる。

接合工程において、処理済み接合部材と、前処理工程が施されていない接合部材とが接合されてもよいが、処理済み接合部材同士が接合されることが好ましい。即ち、接合体は、処理済み接合部材同士が接合されてなる部材であることが好ましい。

[0080] 図面を参照しながら、接合工程について説明する。

図3は、本製造方法が有する接合工程の一例を示す模式的断面図であり、

図4は、図3に示す接合工程により得られる接合体の一例を示す模式的断面図である。

図3および図4において、図1または図2に示す積層デバイス10および半導体素子12または14と同一の構成物には同一符号を付しており、その詳細な説明は省略する。ただし、図3および図4に示す半導体素子12および14は、前処理工程を施した処理済み接合部材である。

[0081] 接合工程においては、まず、図3に示すように、半導体素子12と半導体素子14とを、それぞれの端子30が対向するように配置する。より具体的には、半導体素子12および半導体素子14にそれぞれ設けられたアライメントマーク（図示せず）を用いることにより、半導体素子12と半導体素子14との端子30aと端子30bの位置を合わせる。上述の半導体素子の位置を合わせる処理を、アライメントともいう。

アライメント後、位置合わせした状態を維持しながら、半導体素子12と半導体素子14とを近づけて接触させる。

[0082] 次に、半導体素子12と半導体素子14とを接合することにより、図4に示す積層デバイス10が得られる。

図4に示す積層デバイス10においては、上記の接合工程により、互に対応する端子30a同士が直接接続され、かつ、互に対応する端子30b同士が直接接続されている。接合工程により、半導体素子12と半導体素子14とは、それぞれの端子30aにより相互に電氣的に接続され、かつ、物理的に接続される。なお、端子30bでは、半導体素子12と半導体素子14とは電氣的に接続されていない。

[0083] <接合条件>

接合工程では、予め定められた接合条件にて2つの接合部材が接合される。接合工程における雰囲気、加熱温度、圧力（荷重）および処理時間等の条件は、製造される接合体を用いる半導体素子等のデバイスに応じて、適宜選択できる。

接合工程における温度条件は、特に限定されないが、150～350℃が

好ましく、200～300℃がより好ましい。

接合工程における加圧条件は、特に限定されないが、30MPa以下が好ましく、0.1～20MPaがより好ましい。

接合工程の時間は、特に限定されないが、1秒間～60分間であることが好ましく、5秒間～10分間であることがより好ましい。

接合工程に用いる装置としては、例えば、三菱重工工作機械、ボンドテック、株式会社PMT、アユミ工業、東京エレクトロン（TEL）、EVG、ズースマイクロテック株式会社（SUSS）、ムサシノエンジニアリング等の各社のウエハ接合装置が挙げられる。

接合工程の雰囲気としては、大気下を始め、窒素雰囲気等の不活性雰囲気、および、真空雰囲気を含む減圧雰囲気から選択できる。

[0084] 加熱温度は、上述の温度範囲に特に限定されず、100～400℃の温度範囲まで種々選択可能である。また、昇温速度に関しても、加熱ステージの性能または加熱方式に従って、10℃/分～10℃/秒の範囲内で適宜選択できる。冷却温度および冷却速度に関しても同様である。またステップ状に加熱することも可能であり、数段階に分けて、順次加熱温度を上げて接合することも可能である。

圧力（荷重）に関しても、上述の範囲に特に限定されず、接合対象の強度等の物理特性等に応じて、急速に加圧する、ステップ状に加圧する等の加圧条件を適宜選択できる。

[0085] 接合工程における雰囲気、加熱および加圧それぞれの保持時間、並びに、変更時間は適宜設定できる。また、その順序についても適宜変更することができる。例えば、真空状態になった後、第1段の加圧を行い、その後加熱して昇温したところで第2段の加圧を行って、一定時間保持し、除荷すると同時に冷却を行い、一定温度以下になった段階で大気下に戻すといった手順を組むことができる。

このような手順は、様々に組み替えることができ、大気下で加圧後、真空状態にして加熱してもよいし、真空化、加圧および加熱を同時に行ってもよ

い。

接合工程において、面内の加圧分布および加熱分布を個別に制御する機構を利用してよく、このような機構の利用により接合体の歩留まりを向上することができる。

接合工程において、接合面に超音波を付加しながら接合を行うことも可能である。

[0086] 接合工程における接合部材（半導体素子）の接合、搬送およびピッキング等については、公知の半導体製造装置を用いることにより実現できる。

[0087] [他の工程]

本製造方法は、準備工程、前処理工程および接合工程以外の工程を有していてもよい。

他の工程としては、例えば、接合部材の特定表面を洗浄する洗浄工程、および、複数の素子領域を備える半導体素子を素子領域ごとに個片化する個片化工程が挙げられる。

上記洗浄工程を行う場合、準備工程の後であって、かつ、前処理工程よりも前に洗浄工程を行うことが好ましい。

[0088] <洗浄工程>

洗浄工程としては、例えば、前処理工程で用いる処理液とは異なる洗浄液を用いて、接合部材の特定表面を洗浄する方法が挙げられる。

特に、準備工程として上記平坦化工程を行う場合、接合部材の特定表面には、平坦化工程で除去された金属配線およびバリアメタル、並びに、平坦化工程で使用した研磨粒子（シリカおよびアルミナ）等の不純物が残存することがある。これらの不純物により、配線間を短絡させ、接合部材の電気的特性が低下するおそれがある。それに対して、CMP等の平坦化工程が施された接合部材に対して洗浄工程を実施することにより、接合部材の特定表面から上記の不純物を除去することができる。

[0089] 洗浄工程に用いられる洗浄液としては、CMP処理が施された半導体基板用の公知の洗浄液（pCMP洗浄液）であって、前処理工程に用いる処理液

とは組成および作用が異なり、上記不純物を除去または溶解し得る洗浄液であれば、特に限定されない。

洗浄液としては、特開2007-269918号公報等に記載の洗浄液が使用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0090] 洗浄液を用いて接合部材の特定表面を洗浄する方法としては、接合部材の特定表面と洗浄液とを接触させる方法であれば特に限定されず、公知の方法で実施できる。

接合部材の特定表面と洗浄液とを接触させる方法としては、好ましい態様も含めて、前処理工程において処理液を接合部材の特定表面に接触させる方法として挙げた方法が挙げられる。また、洗浄液を供給しながらブラシ等の洗浄部材を接合部材の特定表面に物理的に接触させるスクラブ洗浄により、接合部材の特定表面を洗浄してもよい。

[0091] 洗浄工程に用いる洗浄液の温度は、特に限定されないが、10～60℃が好ましく、15～50℃がより好ましい。

接合部材と洗浄液との接触時間は、洗浄液に含まれる各成分の種類及び含有量に応じて適宜変更できるが、実用的には、10～120秒間が好ましく、20～90秒間がより好ましい。

洗浄液を接合部材の特定表面に供給する場合の供給量（供給速度）としては、50～5000 mL／分が好ましく、200～2000 mL／分がより好ましい。

[0092] 上記洗浄を実施した後、接合部材とリンス液とを接触させるリンス処理を行ってもよい。リンス処理を実施することにより、洗浄工程で洗浄された接合部材をリンス液で洗浄し、不純物を効率的に除去できる。

リンス処理は、リンス液を用いて接合部材の特定表面をすすぐ処理であり、上記洗浄の後に連続して行うことが好ましい。リンス処理は、上記機械的攪拌方法を用いて行ってもよい。

[0093] リンス液としては、例えば、水（好ましくは脱イオン水）、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、N-メチルピロリジノン

、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。

[0094] リンス液を接合部材に接触させる方法としては、上記処理液を接合部材に接触させる方法を同様に適用できる。

接合部材とリンス液との接触時間は、洗浄液に含まれる各成分の種類及び含有量に応じて適宜変更できる。実用的には、10～120秒間が好ましく、20～90秒間がより好ましい。

リンス液の温度は、0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

上記リンス処理の後に、接合部材を乾燥させる乾燥処理を行ってもよい。乾燥処理としては、上記前処理工程において行う乾燥処理が同様に適用できる。

[0095] 接合部材に対する上記の洗浄工程（上記リンス処理および乾燥処理を含む）を完了してから後、前処理工程を開始するまでの経過時間は、30秒間以上が好ましく、1分間以上がより好ましく、2分間以上が更に好ましい。上記経過時間が上記の下限値以上であると、半導体ウエハを容易に搬送できるためである。上限は特に限定されないが、製造時間の短縮の観点から、30分間以下が好ましい。

[0096] <接合工程>

接合部材として用いる半導体素子が複数の素子領域を備える場合、本製造方法において、接合部材を素子領域ごとに個片化する個片化工程を行ってもよい。

個片化工程は、ダイシングおよびレーザースクライビング等の公知の方法により行うことができる。

個片化工程は、例えば、準備工程または洗浄工程の後に行ってもよい。また、個片化工程は、前処理工程よりも前、接合工程よりも前、および、接合工程の後のいずれの段階で行ってもよい。

[0097] 本製造方法について図1～図4を参照しながら説明したが、本製造方法は

上記で説明した内容に限定されない。

例えば、図2～図4に示す積層デバイス10の製造方法は、チップオンチップ方式による製造方法であるが、本製造方法は、接合部材として半導体素子と半導体ウエハとを用いて接合するチップオンウエハ方式であってもよく、接合部材として2枚の半導体ウエハを用いて接合するウエハオンウエハ方式であってもよい。

[0098] 上記のチップオンウエハ方式による製造方法について説明する。

チップオンウエハ方式で用いられる半導体素子としては、例えば、1つの素子領域を備え、表面に素子領域の位置を示す少なくとも2つのアライメントマークが設けられている半導体素子が挙げられる。また、チップオンウエハ方式で半導体ウエハとしては、例えば、複数の素子領域を備え、表面に素子領域の位置を示す少なくとも2つのアライメントマークがそれぞれの素子領域ごとに設けられている半導体ウエハが挙げられる。

[0099] まず、半導体素子および半導体ウエハに対して、上記準備工程および上記前処理工程、並びに、任意の洗浄工程が実施される。

その後、上記半導体ウエハの素子領域に、上記半導体素子の素子領域を接合する。接合は、上記接合工程に従って行われるが、複数の半導体素子を全て一括して接合してもよく、半導体素子を1つずつ半導体ウエハに接合してもよい。

次に、半導体素子が接合された半導体ウエハを、素子領域毎に、例えば、ダイシングまたはレーザースクライピング等により個片化する。これにより、2つの半導体素子が接合されてなる複数の積層デバイスを製造することができる。

上述のように複数の積層デバイスを一括して製造することにより、タクトタイムを低減し、生産性を向上することができる。

[0100] [積層デバイス]

本製造方法により製造される積層デバイスは、図1または図4に示す構成に限定されない。例えば、積層デバイスは、3つ以上の半導体素子が、積層

方向Dsにて積層されて接合され、隣接する半導体素子同士が直接電氣的に接続された構成を有してもよい。積層デバイスを構成する3つ以上の半導体素子は、互いに同じ構成であってもよく、異なる構成であってもよい。

[0101] 上述の通り、本製造方法により、素子構成回路等が形成された素子領域と、再配線層とが設けられた半導体素子を用いて、積層デバイスを製造することができる。したがって、本製造方法により製造される積層デバイスとしては、例えば、論理回路を有する半導体素子とメモリ回路を有する半導体素子との組み合わせを有する積層デバイス、全ての半導体素子がメモリ回路を有する積層デバイス、および、全ての半導体素子が論理回路を有する積層デバイスが挙げられ、いずれも製造可能である。

また、積層デバイスにおける半導体素子の組み合わせは、センサー、アクチュエーターおよびアンテナ等と、メモリ回路と論理回路との組み合わせであってもよく、積層デバイスの用途等に応じて適宜決定される。

[0102] 本製造方法により製造される積層デバイスは、光学センサーとして機能する部材であってもよい。光学センサーとして機能する積層デバイスとしては、例えば、半導体素子と、レンズが設けられたセンサチップとが積層方向Dsに積層された積層体が挙げられる。この場合の半導体素子は、センサチップで得られる信号を処理できるロジック回路を備えるものであれば、その構成は特に限定されない。

センサチップは、光を検出する光センサーを有する。光センサーは、光を検出することができれば、特に限定されず、例えば、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサー、または、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサーが用いられる。

レンズは、センサチップに光を集光することができれば、その構成は特に限定されず、例えば、マイクロレンズと呼ばれる部材が用いられる。

[0103] 以上、本発明の接合体の製造方法について詳細に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良または変更を行ってもよい。

実施例

[0104] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、および、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の実施例に限定されない。

[0105] <処理液の調製>

処理液を調製するために、以下の化合物を使用した。なお、実施例で使用した各種成分はいずれも、半導体グレードに分類されるもの、または、それに準ずる高純度グレードに分類されるものを使用した。

[0106] (水)

・ 純水

(還元剤)

・ チオ硫酸アンモニウム

・ 亜硝酸カリウム

・ アスコルビン酸

・ ギ酸

・ シュウ酸

・ 3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸

・ グルコース

・ チオ硫酸アンモニウム

(抗菌剤)

・ TMA B (テトラメチルアンモニウムブロミド)

・ ソルビン酸

・ CM I (5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン)

・ クロルヘキシジン塩酸塩

・ 塩化ベンザルコニウム

・ クレゾール

(金属防食剤)

- ・ベンゾトリアゾール

(他の成分)

- ・硫酸

[0107] 純水に、チオ硫酸アンモニウムおよびTMAHを、表1に示す組成となる量でそれぞれ添加した後、得られた混合液を十分に攪拌することにより、処理液1を得た。

表1に示す組成となるように各成分の種類および添加量を変更したこと以外は上記の方法に従って、表1に示す組成を有する処理液2～10並びに処理液C1およびC2をそれぞれ調製した。

[0108] <実施例1>

(接合部材の準備)

直径8インチのシリコンウエハの表面に、スパッタリング法により厚さ20nmのTa膜を形成した。続いて、形成されたTa膜上に、スパッタリング法により厚さ50nmの銅膜を形成した後、メッキ法により合計厚さ1000nmの銅膜を形成して、シリコンウエハ上にTa膜および銅膜をこの順に有する評価用シリコンウエハを作製した。

[0109] (平坦化工程(準備工程))

研磨装置としてKemet社製装置「ARW-681MSII」を使用し、下記の条件で、スラリーを供給しながら、シリコンウエハに設けられた銅膜を研磨することにより、平坦化工程(CMP)を行った。

- ・対象基板：Ta膜および銅膜付きシリコンウエハ

- ・テーブル回転数：104rpm

- ・ヘッド回転数：105rpm

- ・研磨圧力：6.9kPa

- ・研磨パッド：ロームアンドハース社製「IC-1400(K-grv)+(A21)」

- ・スラリー供給速度：200mL/分

上記スラリーとして、特開2009-260304号公報の実施例1に記載の金属用研磨液を用いた。上記スラリーは、全量が100質量%となる水

に、下記の含有量となる量の下記成分を加えた後、混合、攪拌して、pH 6.0となるようにアンモニアガスで調整することにより、調製した。

- ・コロイダルシリカ（扶桑化学社製：PL-2H）：0.010質量%
- ・金属防食剤（1-（1,2-ジカルボキシエチル）ベンゾチアゾール）：0.050質量%
- ・界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）：0.1質量%
- ・過酸化水素水：1.0質量%
- ・グリシン：1.0質量%

[0110] 上記の平坦化工程により平坦化された銅膜の表面の任意の5箇所において、JIS B 0601に従い、原子間顕微鏡を用いて上記表面の最大高さを測定した。得られた測定値を算術平均することにより、平坦化工程が施された導電部が露出している表面の最大高さ R_{max} を求めた結果、最大高さ R_{max} は、4nmであった。

また、上記の平坦化工程により平坦化された銅膜の表面の任意の5箇所において、JIS B 0601に従い、原子間顕微鏡を用いて表面粗さを測定した。得られた測定値を算術平均することにより、平坦化工程が施された導電部が露出している表面の表面粗さ R_a を求めた結果、表面粗さ R_a は、1nmであった。

[0111]（洗浄工程）

特開2007-269918号公報の実施例1に記載の方法にしたがって、洗浄工程において用いる洗浄液を準備した。

[0112] 平坦化処理されたシリコンウエハに対して、Kemet社製ウエハ洗浄機「ZAB-8S1M-ODW」に内蔵されているスクラブ部に接続したPVA製ロールブラシを上記シリコンウエハの表面に接触させながら、上記希釈洗浄液を供給することにより、スクラブ洗浄を25秒間行った。平坦化処理された表面に対する希釈洗浄液の供給速度は650mL/minであった。また、上記シリコンウエハの平坦化処理された表面とは反対側の表面に対する希釈洗浄液の供給速度は500mL/minであった。

上記スクラブ洗浄後、純水（脱イオン水）を用いて上記シリコンウエハの
リンス処理を35秒間実施した。上記シリコンウエハの平坦化処理された表
面に対する純水の供給速度は650 mL/minであり、上記シリコンウエ
ハの平坦化処理された表面とは反対側の表面に対する純水の供給速度は50
0 mL/minであった。

更に、上記装置に内蔵されているスピンドライ装置を用いて、上記シリコ
ンウエハを30秒間乾燥した。

[0113]（前処理工程）

ストレートノズル（株式会社いけうち製、製品名「CCP」）が吐出口に
接続されているフォトリソグラフ用装置（滝沢産業株式会社製、製品名「E
D-3000」）を準備した。この装置内に上記シリコンウエハを設置し、
上記シリコンウエハを300 rpmで回転させながら、上記シリコンウエハ
の平坦化処理された表面に対してストレートノズルから処理液1を吐出する
ことにより、前処理工程を行い、処理済みウエハを得た。前処理工程におい
て、処理液1のストレートノズルからの吐出速度は450 ml/minであ
り、処理液1を供給した時間は1分間であった。

また、上記洗浄工程において乾燥処理を終了してから前処置工程を開始す
るまでの時間は1分間であった。

[0114]（接合工程）

上記で前処理工程により得られた処理済みウエハのダイシングにより、1
0 mm角のサイズにカットされた第1サンプルと、4 mm角にカットされた
第2サンプルとを作製した。

接合装置（東レエンジニアリング株式会社製「FC-3000」）内にお
いて、前処理工程が施された表面が互いに向かい合うように、第1サンプル
および第2サンプルを下方および上方にそれぞれ配置し、荷重800 N、温
度250℃の条件で、10分間加熱および加圧することにより、接合工程を
行った、その後、窒素雰囲気下、オーブンをを用いて300℃で2時間アニ
ール処理を行い、実施例1の接合体を得た。

[0115] <実施例 2>

実施例 1 の前処理工程において、ストレートノズルに代えてスプレーノズル（株式会社いけうち製、製品名「VP」）をフォトリソグラフ用装置の吐出口に接続したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で前処理工程を行い、実施例 2 の接合体を得た。

[0116] <実施例 3～実施例 11、比較例 1、比較例 2>

表 1 に示す処理液を用いて前処理工程を実施したこと以外は、実施例 1 の方法に従って、実施例 3～実施例 11、並びに、比較例 1 および比較例 2 の接合部材をそれぞれ製造した。

[0117] <評価>

実施例および比較例で製造されたそれぞれの接合体につき、接合強度を測定した。

接合強度は、万能型ボンドテスター D a g e - 4 0 0 0（ノードソンアドバンステクノロジー株式会社製）を用いてシェア強度を測定して評価した。接合強度は、得られた破壊荷重から半導体素子の面積当たりの接合強度の値を求めた。

接合強度の測定結果を下記表 1 に示す。

[0118]

[表1]

表1	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例		
																1	2
処理液 組成	還元剤 又は 他の成分	1	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	C1	C2	
	種類	1	1	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	C1	C2
	含有量 (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.2	0.2	
	種類	TMAB	TMAB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	含有量 (質量%)	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	含有量 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	含有量 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	含有量 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
吐出口形状	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
洗浄～前処理 経過時間(分)	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
シエア速度 (MPa)	30	20	25	28	27	25	29	25	25	25	25	24	22	3	2	2	

[0119] 表1に示すように、実施例1～実施例11は、還元剤を含まない処理液を

用いて前処理工程を実施した比較例 1、および、金属防食剤を処理液の全質量に対して 0.1 質量%含む処理液を用いて前処理工程を実施した比較例 2 のそれぞれに比較して、得られた接合体の接合強度が優れていた。

[0120] 前処理工程において処理液をストレートノズルから吐出する場合、処理液をスプレーノズルから吐出する場合に比較して、得られた接合体の接合強度がより優れることが確認された（実施例 1 と実施例 2 との対比）。

[0121] 前処理工程において用いる処理液が抗菌剤を含む場合、処理液が抗菌剤を含まない場合に比較して、得られた接合体の接合強度がより優れることが確認された（実施例 1 と実施例 3 との対比）。

[0122] 前処理工程において用いる処理液が金属防食剤を含まない場合、処理液が金属防食剤を含む場合に比較して、得られた接合体の接合強度がより優れることが確認された（実施例 3 と実施例 1 1 との対比）。

符号の説明

- [0123] 10 積層デバイス（接合体）
12, 14 半導体素子（接合部材）
30, 30a, 30b 端子
30c 端面
32 半導体層
32a, 34a, 36a 表面
34 再配線層
36 パッシベーション層
37 配線
38 パッド
Ds 積層方向

請求の範囲

- [請求項1] 表面の最大高さ R_{max} が 50nm 以下である接合部材を準備する準備工程と、
前記接合部材の前記表面に処理液を接触させる前処理工程と、
前記前処理工程が施された処理済み接合部材と、他の接合部材とを接合する接合工程とを有する、接合体の製造方法であって、
前記接合部材の前記表面には、金属を含む導電部および絶縁部がそれぞれ露出しており、
前記処理液が還元剤を含み、
前記処理液に含まれる金属防食剤の含有量が前記処理液の全質量に対して 0.01 質量% 以下である、接合体の製造方法。
- [請求項2] 前記前処理工程において、前記処理液をストレートノズルから吐出することにより前記接合部材の前記表面に供給する、請求項1に記載の接合体の製造方法。
- [請求項3] 前記準備工程の後であって、かつ、前記前処理工程よりも前に、前記接合部材の前記表面を洗浄する洗浄工程を更に有する、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項4] 前記洗浄工程が完了した後、前記前処理工程を開始するまでの経過時間が、1分間以上である、請求項3に記載の接合体の製造方法。
- [請求項5] 前記還元剤が、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤、および、糖類からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項6] 前記接合部材の前記表面の最大高さ R_{max} が 10nm 以下である、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項7] 前記接合部材の前記表面の表面粗さ R_a が 1nm 以下である、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項8] 前記接合部材の前記表面のうち、前記絶縁部が露出している表面領域の水による接触角が 30 度以下である、請求項1または2に記載の

接合体の製造方法。

- [請求項9] 前記接合部材が、複数の素子領域を備え、
前記準備工程の後、前記接合部材を前記素子領域毎に個片化する個片化工程を更に有する、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項10] 前記還元剤が、無機酸系還元剤を含む、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項11] 前記無機酸系還元剤が、亜硝酸およびその塩、亜硫酸およびその塩、並びに、チオ硫酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項10に記載の接合体の製造方法。
- [請求項12] 前記還元剤が、有機酸系還元剤を含む、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項13] 前記有機酸系還元剤が、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項12に記載の接合体の製造方法。
- [請求項14] 前記処理液が、抗菌剤を更に含む、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項15] 前記抗菌剤が、分子内に少なくとも1つの第4級アンモニウムカチオン基を有する化合物またはその塩である、請求項14に記載の接合体の製造方法。
- [請求項16] 前記導電部が、銅または銅合金で構成される、請求項1または2に記載の接合体の製造方法。
- [請求項17] 接合部材の表面に接触させる処理に用いられる処理液であって、
還元剤を含み、
金属防食剤の含有量が前記処理液の全質量に対して0.01質量%以下であり、
前記接合部材が、前記処理を施すことにより得られる処理済み接合

部材と、他の接合部材とを接合して接合体を製造するために用いられる接合部材であり、

前記接合部材の前記表面には、金属を含む導電部および絶縁部が露出しており、

前記接合部材の前記表面の最大高さ R_{max} が 50 nm 以下である、処理液。

[請求項18] 前記還元剤が、無機酸系還元剤、有機酸系還元剤、および、糖類からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項17に記載の処理液。

[請求項19] 前記無機酸系還元剤が、亜硝酸およびその塩、亜硫酸およびその塩、並びに、チオ硫酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項18に記載の処理液。

[請求項20] 前記有機酸系還元剤が、アスコルビン酸、ギ酸、シュウ酸および3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、並びに、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項18に記載の処理液。

[請求項21] 抗菌剤を更に含む、請求項17～20のいずれか1項に記載の処理液。

[請求項22] 前記抗菌剤が、分子内に少なくとも1つの第4級アンモニウムカチオン基を有する化合物またはその塩である、請求項21に記載の処理液。

[請求項23] 接合体を製造するために用いられる、接合部材の処理方法であって、

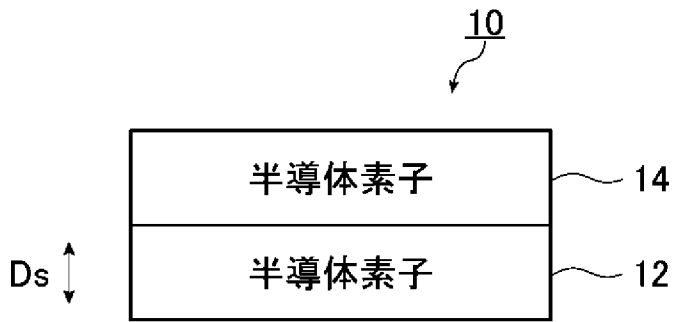
前記接合部材は、金属を含む導電部および絶縁部が露出し、かつ、最大高さ R_{max} が 50 nm 以下である表面を有し、

還元剤を含み、かつ、金属防食剤の含有量が全質量に対して0.01質量%以下である処理液を、前記接合部材の前記表面に接触させる、処理方法。

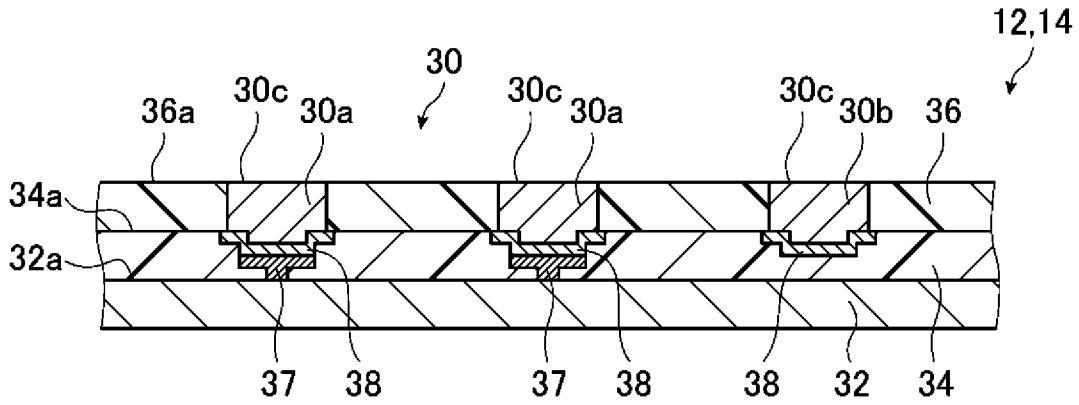
[請求項24] 前記処理液をストレートノズルから吐出することにより前記接合部

材の前記表面に供給する、請求項 2 3 に記載の処理方法。

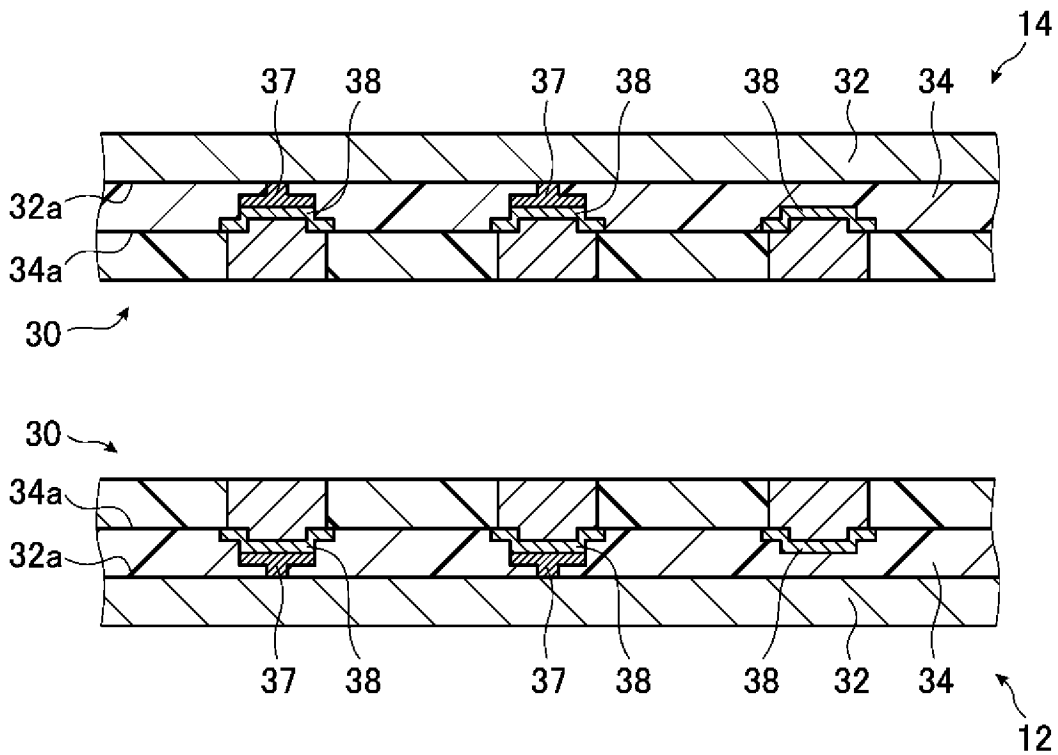
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/60(2006.01)i; **H01L 21/02**(2006.01)i; **H01L 25/065**(2023.01)i; **H01L 25/07**(2006.01)i; **H01L 25/18**(2023.01)i
 FI: H01L21/60 311Q; H01L25/08 Y; H01L21/02 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/60; H01L21/02; H01L25/065; H01L25/07; H01L25/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7220796 B2 (FUJIFILM CORPORATION) 10 February 2023 (2023-02-10) entire text, all drawings	1-24
A	WO 2022/244717 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 November 2022 (2022-11-24) entire text, all drawings	1-24
A	WO 2018/159186 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 September 2018 (2018-09-07) entire text, all drawings	1-24
A	JP 2013-38112 A (SONY CORPORATION) 21 February 2013 (2013-02-21) entire text, all drawings	1-24
P, A	JP 2023-177917 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14 December 2023 (2023-12-14) entire text, all drawings	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 May 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/007535

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 7220796 B2	10 February 2023	US 2022/0165619 A1 entire text, all drawings	
		WO 2021/033467 A1	
		CN 114207793 A	

WO 2022/244717 A1	24 November 2022	CN 117378044 A	
		KR 10-2023-0171470 A	
		TW 202307090 A	

WO 2018/159186 A1	07 September 2018	TW 201904014 A	

JP 2013-38112 A	21 February 2013	US 2013/0009321 A1 entire text, all drawings	
		US 2014/0362267 A1	
		CN 102867847 A	
		KR 10-2013-0007972 A	
		TW 201304064 A	

JP 2023-177917 A	14 December 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01L 21/60(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i; H01L 25/065(2023.01)i; H01L 25/07(2006.01)i; H01L 25/18(2023.01)i FI: H01L21/60 311Q; H01L25/08 Y; H01L21/02 B</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01L21/60; H01L21/02; H01L25/065; H01L25/07; H01L25/18</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 7220796 B2 (富士フイルム株式会社) 10.02.2023 (2023 - 02 - 10) 全文、全図</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/244717 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2022 (2022 - 11 - 24) 全文、全図</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/159186 A1 (富士フイルム株式会社) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) 全文、全図</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-38112 A (ソニー株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 全文、全図</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2023-177917 A (三井化学株式会社) 14.12.2023 (2023 - 12 - 14) 全文、全図</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 7220796 B2 (富士フイルム株式会社) 10.02.2023 (2023 - 02 - 10) 全文、全図	1-24	A	WO 2022/244717 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2022 (2022 - 11 - 24) 全文、全図	1-24	A	WO 2018/159186 A1 (富士フイルム株式会社) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) 全文、全図	1-24	A	JP 2013-38112 A (ソニー株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 全文、全図	1-24	P, A	JP 2023-177917 A (三井化学株式会社) 14.12.2023 (2023 - 12 - 14) 全文、全図	1-24
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	JP 7220796 B2 (富士フイルム株式会社) 10.02.2023 (2023 - 02 - 10) 全文、全図	1-24																		
A	WO 2022/244717 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2022 (2022 - 11 - 24) 全文、全図	1-24																		
A	WO 2018/159186 A1 (富士フイルム株式会社) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) 全文、全図	1-24																		
A	JP 2013-38112 A (ソニー株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 全文、全図	1-24																		
P, A	JP 2023-177917 A (三井化学株式会社) 14.12.2023 (2023 - 12 - 14) 全文、全図	1-24																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.05.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.05.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>正山 旭 5F 9276</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3514</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007535

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7220796 B2	10.02.2023	US 2022/0165619 A1 全文、全図	
		WO 2021/033467 A1	
		CN 114207793 A	

WO 2022/244717 A1	24.11.2022	CN 117378044 A	
		KR 10-2023-0171470 A	
		TW 202307090 A	

WO 2018/159186 A1	07.09.2018	TW 201904014 A	

JP 2013-38112 A	21.02.2013	US 2013/0009321 A1 全文、全図	
		US 2014/0362267 A1	
		CN 102867847 A	
		KR 10-2013-0007972 A	
		TW 201304064 A	

JP 2023-177917 A	14.12.2023	(ファミリーなし)	
