



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119895542 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202380065192.1

(22) 申请日 2023.09.06

(30) 优先权数据

2022-145038 2022.09.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/032458 2023.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/058018 JA 2024.03.21

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 柳生雅文 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)

C11D 7/24 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

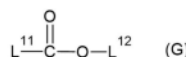
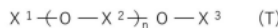
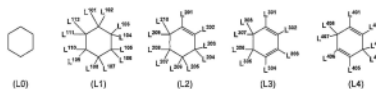
权利要求书6页 说明书34页

(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以简便的操作、更短时间且更干净地将例如使用硅氧烷系粘接剂得到的粘接层从表面具有该粘接层的半导体基板上去除(清洗)。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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解的工序,所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:[I]成分:季铵盐;[II]成分:酰胺系溶剂;[III]成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。



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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解的工序,

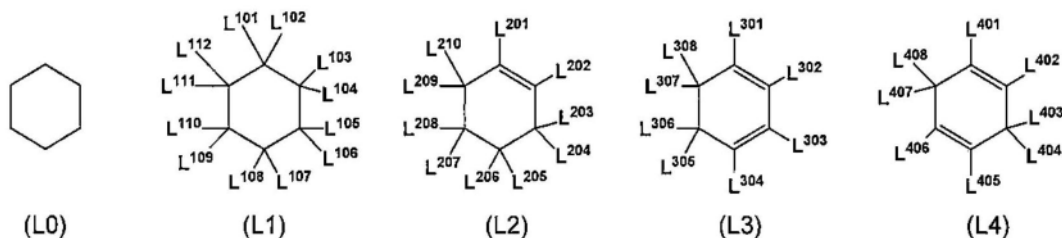
所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

I成分: 季铵盐;

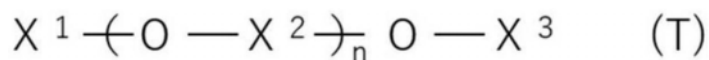
II成分: 酰胺系溶剂;

III成分: 下述式 (L0) ~ (L4) 中的任意式所示的溶剂; 以及

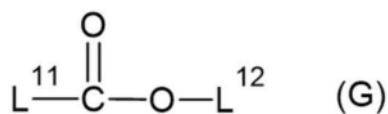
IV成分: 下述式 (T) 或下述式 (G) 所示的溶剂,



式 (L0) ~ (L4) 中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 2 ~ 5 的炔基,



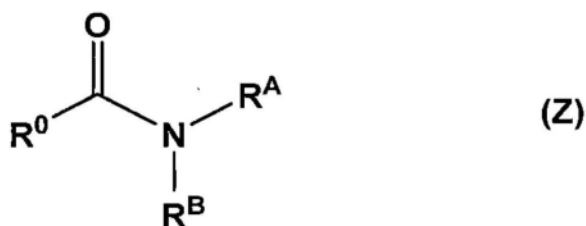
式 (T) 中, X^1 和 X^3 各自独立地表示烷基、或酰基 $X^4 - C(=O) -$, X^2 表示亚烷基, n 表示 2 或 3; X^4 表示烷基,



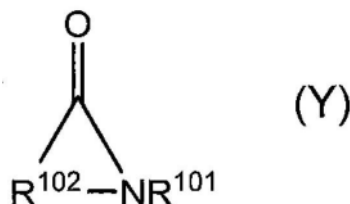
式 (G) 中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为 7 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的半导体基板的清洗方法, 其中, 所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

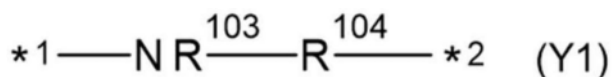
3. 根据权利要求 1 所述的半导体基板的清洗方法, 其中, 所述酰胺系溶剂为下述式 (Z) 所示的酰胺衍生物, 或下述式 (Y) 所示的化合物,



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,



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,



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。

4. 根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法, 其中,

所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基、1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

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 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, 其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{201} \sim \text{L}^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, 其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{301} \sim \text{L}^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, 其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{401} \sim \text{L}^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, 其余为氢原子。

6. 根据权利要求1所述的半导体基板的清洗方法, 其中,

所述粘接层为使用包含粘接剂成分S的粘接剂组合物得到的膜, 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。

7. 根据权利要求6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。

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'。

9. 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:将剥离后的粘接层去除的工序。

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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解而去除,

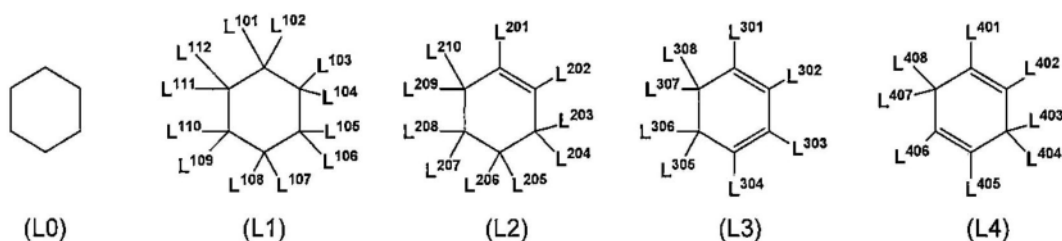
其中,所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

I成分:季铵盐;

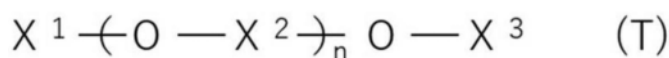
II成分:酰胺系溶剂;

III成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及

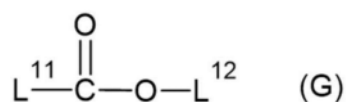
IV成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂,



式(L0)~(L4)中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,



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,

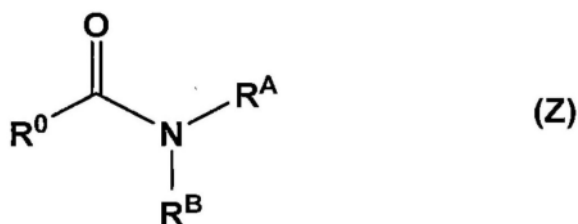


式(G)中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为7以下。

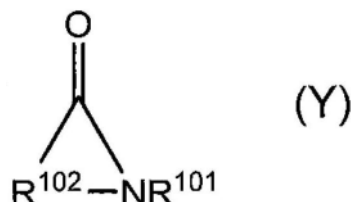
11.根据权利要求10所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

12.根据权利要求10所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

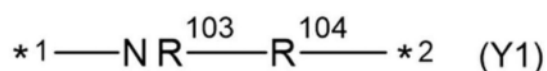
所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物,



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,



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,



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。

13. 根据权利要求10所述的半导体基板的制造方法,其中,

所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基、1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

14. 根据权利要求13所述的半导体基板的制造方法,其中,

所述 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{201} \sim \text{L}^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{301} \sim \text{L}^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{401} \sim \text{L}^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子。

15. 根据权利要求10所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述粘接层为使用包含粘接剂成分S的粘接剂组合物得到的膜,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。

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,

所述粘接剂成分S包含硅氧烷系粘接剂。

17. 根据权利要求16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'。

18. 根据权利要求10所述的经加工的半导体基板的制造方法, 其中,
所述剥离和溶解而去除的第四工序包括: 将剥离后的粘接层去除的工序。

19. 一种剥离和溶解用组合物, 其特征在于, 在对半导体基板进行清洗时, 用于将所述半导体基板上的粘接层剥离和溶解而去除,

所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

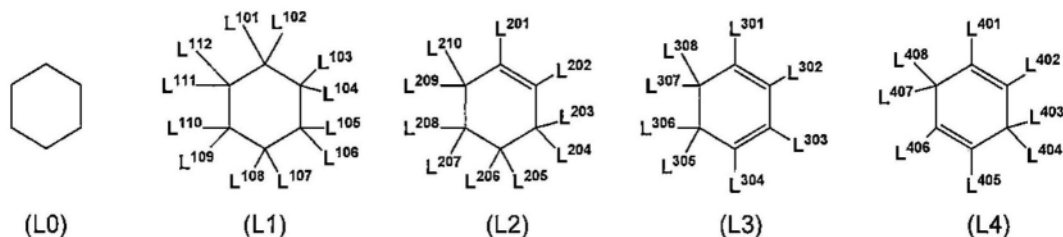
I成分: 季铵盐;

II成分: 酰胺系溶剂;

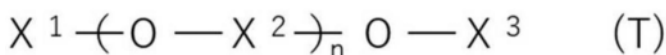
III成分: 下述式 (L0) ~ (L4) 中的任意式所示的溶剂; 以及

IV成分: 下述式 (T) 或下述式 (G) 所示的溶剂,

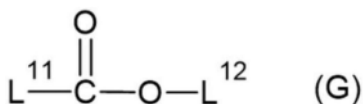
所述剥离和溶解用组合物中, 非质子性溶剂100质量%中的所述III成分的含量为20质量%以上, 并且所述IV成分的含量为20质量%以上,



式 (L0) ~ (L4) 中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,



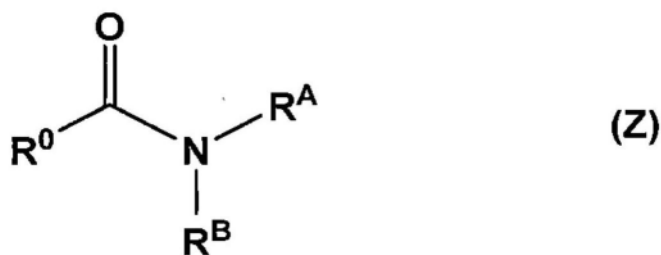
式 (T) 中, X^1 和 X^3 各自独立地表示烷基、或酰基 $X^4 - C(=O) -$, X^2 表示亚烷基, n 表示2或3; X^4 表示烷基,



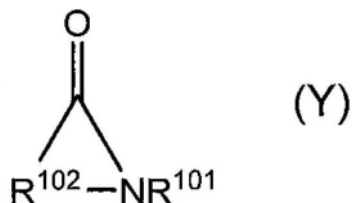
式 (G) 中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为7以下。

20. 根据权利要求19所述的剥离和溶解用组合物, 其中,
所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

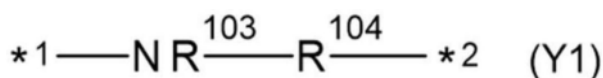
21. 根据权利要求19所述的剥离和溶解用组合物, 其中,
所述酰胺系溶剂为下述式 (Z) 所示的酰胺衍生物、或下述式 (Y) 所示的化合物,



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,



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,



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。

22. 根据权利要求19所述的剥离和溶解用组合物,其中,

所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基,1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

23. 根据权利要求22所述的剥离和溶解用组合物,其中,

所述 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{201} \sim \text{L}^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{301} \sim \text{L}^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

所述 $\text{L}^{401} \sim \text{L}^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子。

24. 根据权利要求19所述的剥离和溶解用组合物,其中,

所述粘接层为使用包含粘接剂成分S的粘接剂组合物得到的膜,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。

25. 根据权利要求24所述的经加工的剥离和溶解用组合物,其中,

所述粘接剂成分S包含硅氧烷系粘接剂。

26. 根据权利要求25所述的剥离和溶解用组合物,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'。

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] 就以往在二维的平面方向上集成而得到的半导体晶片而言,以更进一步的集成化为目的,追求将平面进一步向三维方向集成(层叠)的半导体集成技术。该三维层叠是通过硅穿孔电极(TSV:through silicon via(硅穿孔))进行接线,并且集成为多层的技术。在集成为多层时,利用研磨使待集成的各个晶片的与所形成的电路面相反一侧(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,因此称为临时粘接。该临时粘接必须容易从支承体拆卸,当对拆卸施加较大的力时,有时经薄化的半导体晶片被切断或发生变形,以免于这样的情况发生的方式容易拆卸。但是,在半导体晶片的背面研磨时,因研磨应力而脱离或偏移,这是不优选的。因此,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,追求如下性能:相对于研磨时的平面方向具有高应力(强粘接力),相对于拆卸时的与平面方向交叉的方向即纵向具有低应力(弱粘接力)。此外,有时在加工工序中成为150℃以上的高温,进而也要求耐热性。

[0004] 在这样的情况下,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,在将经薄化的基板剥离后,经常在基板表面残存粘接剂残留物,为了避免之后工序中的不良状况,对用于去除该残留物,进行半导体基板表面的清洗的清洗剂组合物进行了开发(例如参照专利文献1、2)。在专利文献1中,公开了包含极性非质子性溶剂和氢氧化季铵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,对新的清洗剂组合物的期望始终存在,对有效的清洗剂组合物、清洗方法的期望始终存在。

[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:美国发明第6818608号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 就上述专利文献1和2中记载的清洗剂组合物而言,已知:欲通过将基板表面上的粘接剂残留物溶解来将粘接剂残留物从基板表面上去除,但若如此欲通过溶解来将粘接剂

残留物从基材表面上去除,则去除需要长时间。

[0011] 再者,本发明人等对清洗剂组合物进行了研究,结果发现,当使用含有特定的成分的组合物时,能使粘接层膨润而将粘接层从基板剥离。当使用该含有特定的成分的组合物时,能以短时间将粘接层从基板去除。

[0012] 不过,从以简便的操作、更短时间且更干净地将粘接剂残留物从基板表面上去除的观点考虑,存在改良的余地,要求更有效的清洗方法,推进新的清洗方法、用于该清洗方法的组合物的开发。

[0013] 本发明是鉴于上述情形而完成的,其目的在于,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例如能以简便的操作、更短时间且更干净地将使用硅氧烷系粘接剂得到的粘接层从在表面具有该粘接层的半导体基板上去除(清洗)。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现,通过如下方式能解决上述技术问题,从而完成了本发明,即,使用含有特定的成分的组合物对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')的硅氧烷系粘接剂得到的固化膜的粘接层进行清洗,由此通过一个清洗操作对粘接层一起进行使其膨润而剥离和溶解,将粘接层从半导体基板去除。

[0016] 即,本发明包含以下的方案。

[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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解的工序,

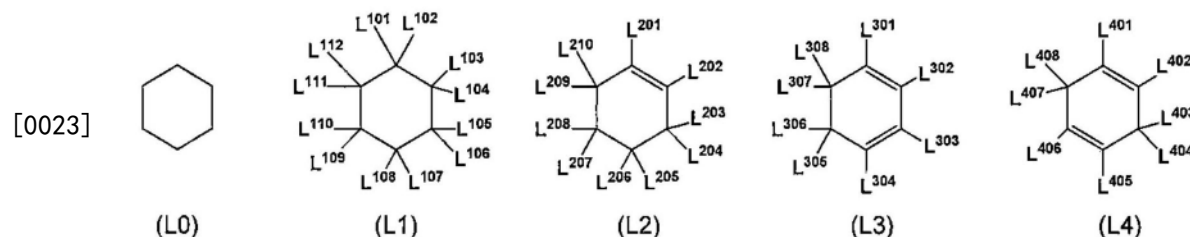
[0018] 所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

[0019] [I]成分:季铵盐;

[0020] [II]成分:酰胺系溶剂;

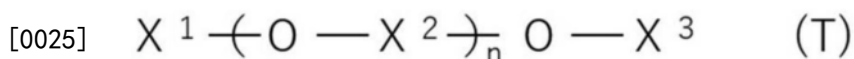
[0021] [III]成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及

[0022] [IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。

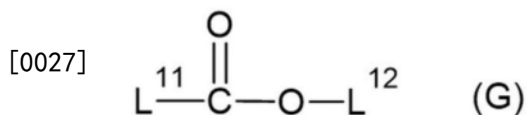


[0024] (式中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基)

炔基。)



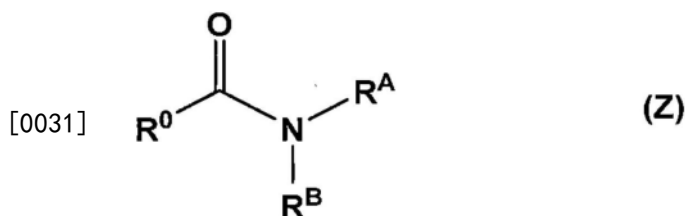
[0026] (式中, X^1 和 X^3 各自独立地表示烷基、或酰基($X^4-C(=O)-$), X^2 表示亚烷基, n 表示2或3。 X^4 表示烷基。)



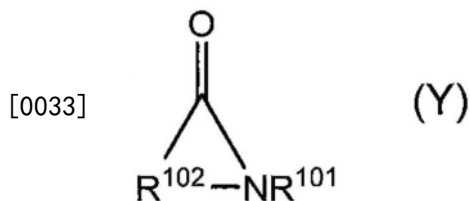
[0028] (式中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0029] [2]根据[1]所述的半导体基板的清洗方法,其中,所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

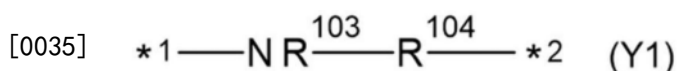
[0030] [3]根据[1]或[2]所述的半导体基板的清洗方法,其中,所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酰胺衍生物,或下述式(Y)所示的化合物。



[0032] (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。)



[0034] (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。)



[0036] (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。)

[0037] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

[0038] 所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基、1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

[0039] 所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

[0040] [5]根据[4]所述的半导体基板的清洗方法,其中,所述 $L^{101} \sim L^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0041] 所述 $L^{201} \sim L^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0042] 所述 $L^{301} \sim L^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0043] 所述 $L^{401} \sim L^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子。

[0044] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的半导体基板的清洗方法,其中,所述粘接层为使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物得到的膜,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。

[0045] [7]根据[6]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。

[0046] [8]根据[7]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')。

[0047] [9]根据[1]~[8]中任一项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:将剥离后的粘接层去除的工序。

[0048] [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;

[0049] 第二工序,对所得到的层叠体的半导体基板进行加工;

[0050] 第三工序,将半导体基板和粘接层从支承基板分离;以及

[0051] 第四工序,使用剥离和溶解用组合物将半导体基板上的粘接层剥离和溶解而去除,

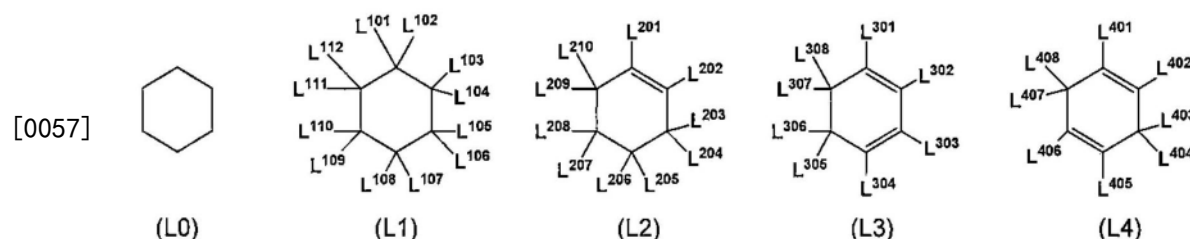
[0052] 其中,所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

[0053] [I]成分:季铵盐;

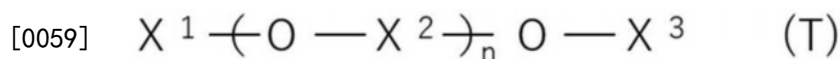
[0054] [II]成分:酰胺系溶剂;

[0055] [III]成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及

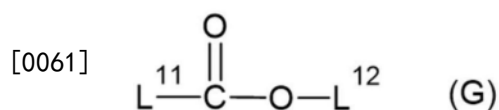
[0056] [IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。



[0058] (式中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基。)



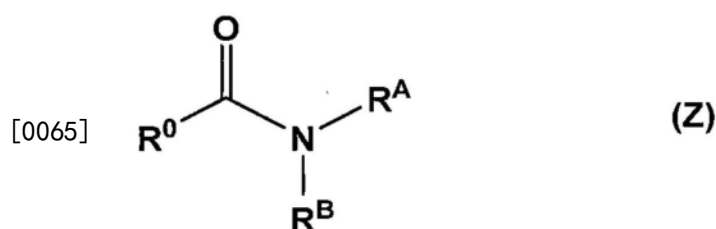
[0060] (式中, X^1 和 X^3 各自独立地表示烷基、或酰基($X^4 - C(=O) -$), X^2 表示亚烷基, n 表示2或3。 X^4 表示烷基。)



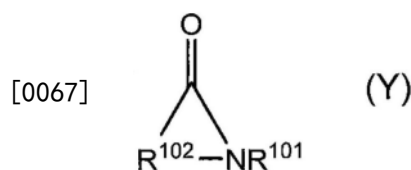
[0062] (式中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0063] [11]根据[10]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

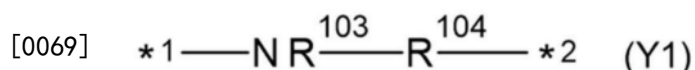
[0064] [12]根据[10]或[11]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物。



[0066] (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。)



[0068] (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。)



[0070] (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。)

[0071] [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,所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

[0072] 所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基、1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

[0073] 所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

[0074] [14]根据[13]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,所述 $L^{101} \sim L^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0075] 所述 $L^{201} \sim L^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0076] 所述 $L^{301} \sim L^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0077] 所述 $L^{401} \sim L^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子。

[0078] [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,所述粘接层为使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物得到的膜,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。

[0079] [16]根据[15]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。

[0080] [17]根据[16]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')。

[0081] [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,所述剥离和溶解而去除的第四工序包括:将剥离后的粘接层去除的工序。

[0082] [19]一种剥离和溶解用组合物,其特征在于,在对半导体基板进行清洗时,用于将所述半导体基板上的粘接层剥离和溶解而去除,

[0083] 所述剥离和溶解用组合物包含如下成分:

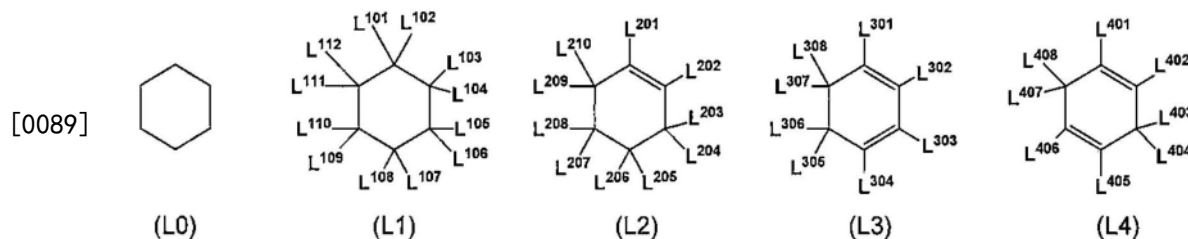
[0084] [I]成分:季铵盐;

[0085] [II]成分:酰胺系溶剂;

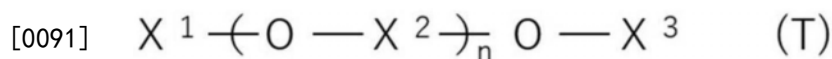
[0086] [III]成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及

[0087] [IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂,

[0088] 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]成分的含量为20质量%以上,并且所述[IV]成分的含量为20质量%以上。

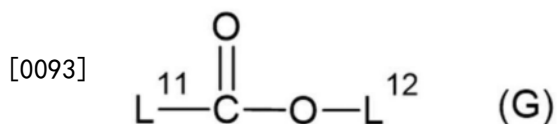


[0090] (式中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基。)



[0092] (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

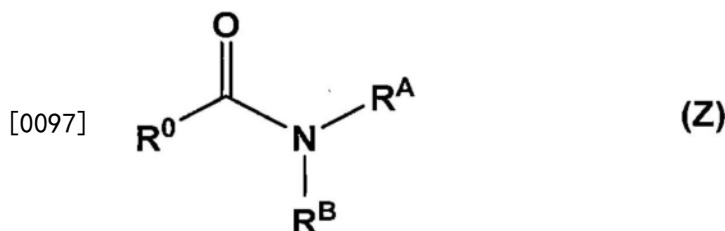
2或3。 X^4 表示烷基。)



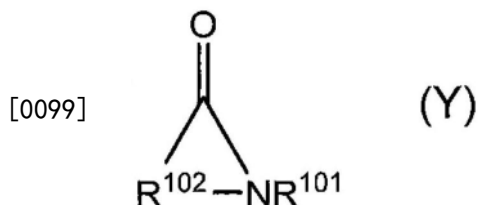
[0094] (式中, L^{11} 和 L^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基, L^{11} 的烷基的碳原子数与 L^{12} 的烷基的碳原子数的合计为7以下。)

[0095] [20]根据[19]所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述季铵盐为含卤素的季铵盐。

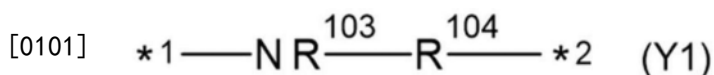
[0096] [21]根据[19]或[20]所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述酰胺系溶剂为下述式(Z)所示的酰胺衍生物、或下述式(Y)所示的化合物。



[0098] (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。)



[0100] (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。)



[0102] (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。)

[0103] [22]根据[19]~[21]中任一项所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述碳原子数1~5的烷基为甲基、乙基、正丙基或异丙基,

[0104] 所述碳原子数2~5的烯基为乙烯基,1-甲基乙烯基或2-甲基乙烯基,

[0105] 所述碳原子数2~5的炔基为乙炔基或2-甲基乙炔基。

[0106] [23]根据[22]所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述 $L^{101} \sim L^{112}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0107] 所述 $L^{201} \sim L^{210}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0108] 所述 $L^{301} \sim L^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,

[0109] 所述 $L^{401} \sim L^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子。

[0110] [24]根据[19]~[23]中任一项所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述粘接层为

使用包含粘接剂成分(S)的粘接剂组合物得到的膜,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。

[0111] [25]根据[24]所述的剥离和溶解用组合物,其中,所述粘接剂成分(S)包含硅氧烷系粘接剂。

[0112] [26]根据[25]所述的剥离和溶解用组合物,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')。

[0113] 发明效果

[0114] 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,所述半导体基板的清洗方法能以简便的操作、更短时间且更干净地将粘接层从在表面具有该粘接层的半导体基板上去除(清洗)。

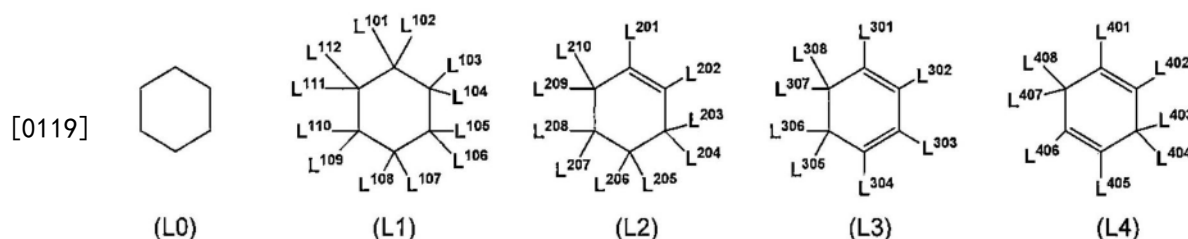
具体实施方式

[0115] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,以下记载的构成必要条件的说明是用于对本发明进行说明的示例,本发明不限于这些内容。

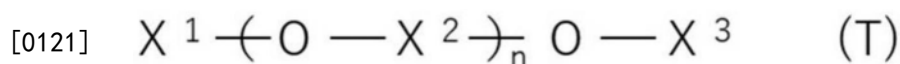
[0116] (半导体基板的清洗方法)

[0117] 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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解的工序。

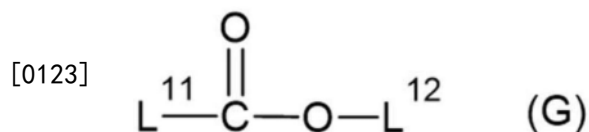
[0118] 剥离和溶解用组合物包含如下成分:[I]成分:季铵盐;[II]成分:酰胺系溶剂;[III]成分:下述式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂;以及[IV]成分:下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。



[0120] (式中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基。)



[0122] (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。)



[0124] (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。)

[0125] <半导体基板>

[0126] 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。

[0127] 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无需为完全的圆形,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。

[0128] 圆盘状的半导体基板的厚度只要根据半导体基板的使用目的等来适当确定即可,没有特别限定,例如为500~1000 μm 。

[0129] 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来适当确定即可,没有特别限定,例如可列举出100~1000mm。

[0130] 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770 μm 左右的硅晶片等,但不限于此。

[0131] <粘接层>

[0132] 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。

[0133] 这样的粘接剂成分(S)只要用于此种用途就没有特别限定,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。

[0134] 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),优选硅氧烷系粘接剂。

[0135] <<粘接剂组合物>>

[0136] 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。

[0137] 此外,在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。

[0138] 成分(A)可以通过氢化硅烷化反应而固化的成分,也可以是通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

[0139] 在另一优选的方案中,成分(A)例如作为成分(A')的一个例子含有: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)。其中,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。

[0140] 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),所述聚硅氧烷(A1)包含选自由 SiO_2 所示的硅氧烷单元(Q单元)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 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单元,聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2'),所述聚有机硅氧烷(a1')包含选自自由 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单元,并且包含选自自由M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种,所述聚有机硅氧烷(a2')包含选自自由 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单元,并且包含选自自由M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的至少一种。

[0141] 需要说明的是,(a1')是(a1)的一个例子,(a2')是(a2)的一个例子。

[0142] $R^1 \sim R^6$ 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。

[0143] $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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, $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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。

[0144] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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, $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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。

[0145] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,优选直链状或支链状烷基,其碳原子数没有特别限定,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。

[0146] 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,但限定于这些,其碳原子数通常为1~14,优选为1~10,更优选为1~6。其中,特别优选甲基。

[0147] 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,但不限于这些,其碳原子数通常为3~14,优选为4~10,更优选为5~6。

[0148] 烯基可以为直链状、支链状中的任意种,其碳原子数没有特别限定,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。

[0149] 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,但不限于这些,其碳原子数通常为2~14,优选为2~10,更优选为1~6。其中,特别优选乙烯基、2-丙烯基。

[0150] 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,但不限于这些,其碳原子数通常为4~14,优选为5~10,更优选为5~6。

[0151] 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)通过利用铂族金属系催化剂(A2)的氢化硅烷化反应形成交联结构而固化。其结果是形成固化膜。

[0152] 聚有机硅氧烷(a1')包含选自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。

[0153] 作为选自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的组合,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),但不限于这些。

[0154] 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)和(D'单元和M'单元)的组合、(T'单元和M'单元)和(D'单元和M'单元)的组合、(Q'单元、T'单元以及M'单元)和(T'单元和M'单元)的组合,但不限于这些。

[0155] 聚有机硅氧烷(a2')包含选自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'),也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0156] 作为选自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的组合,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),但不限于这些。

[0157] 聚有机硅氧烷(a1')由其硅原子键合有烷基和/或烯基的硅氧烷单元构成, $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 所示的全部取代基中的烯基的比例优选为0.1~50.0摩尔%,更优选为0.5~30.0摩尔%,其余 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 可以设为烷基。

[0158] 聚有机硅氧烷(a2')由其硅原子键合有烷基和/或氢原子的硅氧烷单元构成, $R^{1''}$ ~ $R^{6''}$ 所示的全部取代基和取代原子中的氢原子的比例优选为0.1~50.0摩尔%,更优选为10.0~40.0摩尔%,其余 $R^{1''}$ ~ $R^{6''}$ 可以设为烷基。

[0159] 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)所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2)所含的构成Si-H键的氢原子的摩尔比在1.0:0.5~1.0:0.66的范围内。

[0160] 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,各自通常为500~1000000,从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为5000~50000。

[0161] 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,进行测定。

[0162] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度没有特别限定,通常各自为10~1000000(mPa·s),从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,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℃下利用E型旋转粘度计测定出的值。

[0163] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)通过氢化硅烷化反应相互反应而形成膜。因此,其固化的机理例如与借助硅烷醇基的机理不同,因此,所有硅氧烷均无需包含硅烷醇基、烷氧基那样的通过水解而形成硅烷醇基的官能团。

[0164] 在本发明的优选的方案中,粘接剂组合物包含聚有机硅氧烷成分(A')和铂族金属系催化剂(A2)。

[0165] 这样的铂系的金属催化剂是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。

[0166] 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,但不限于于此。

[0167] 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,但不限于于这些。

[0168] 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)的合计量在1.0~50.0ppm的范围内。

[0169] 出于抑制氢化硅烷化反应的进行的目的,聚有机硅氧烷成分(A')也可以包含聚合抑制剂(A3)。

[0170] 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。

[0171] 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,从得到其效果的观点考虑,通常为1000.0ppm以上,从防止过度抑制氢化硅烷化反应的点的观点考虑为10000.0ppm以下。

[0172] 在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包含这样的剥离剂成分(B),能将所得到的粘接层再现性良好地适当剥离。

[0173] 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,但不限于于这些。

[0174] 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,所述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、未改性的聚二甲基硅氧烷、含苯基的聚二甲基硅氧烷等,但不限于于这些。

[0175] 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的效果的观点考虑,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所述的方法进行测定。

[0176] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷的复数粘度可以在25℃下使用流变仪(例如Anton Paar(株)制流变仪MCR-302)来测定。

[0177] 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(D¹⁰单元)的聚有机硅氧烷。

[0178] 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,可列举出所述的示例。

[0179] 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,也可以是如1,2-环氧环己基那样与其他环形成缩合环的环氧基。

[0180] 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,但不限于于这些。

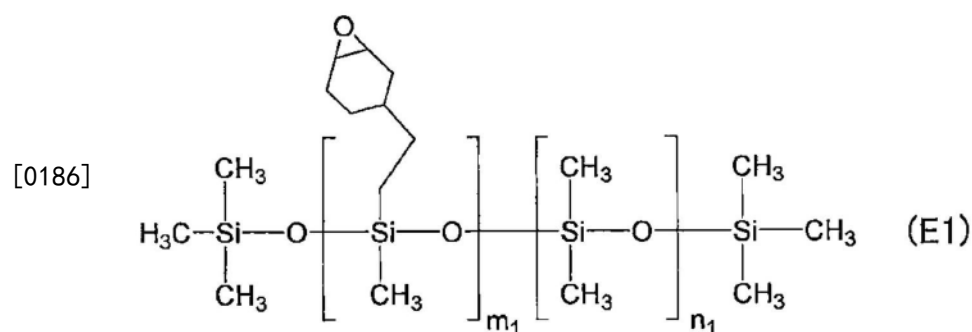
[0181] 在本发明中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出含环氧基的聚二甲基硅氧烷,但不限于于此。

[0182] 含环氧基的聚有机硅氧烷包含所述的硅氧烷单元(D¹⁰单元),但除了D¹⁰单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

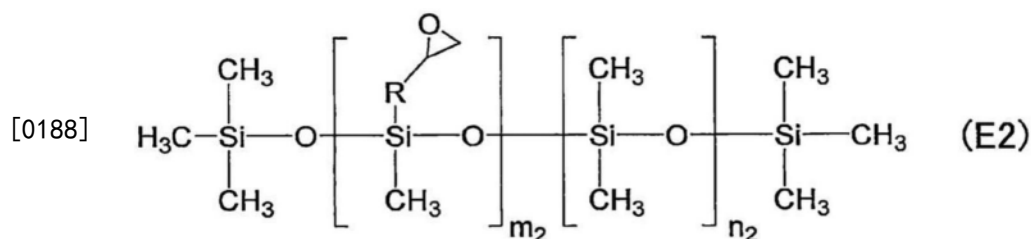
[0183] 在本发明的优选的方案中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由D¹⁰单元构成的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含D¹⁰单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷等。

[0184] 含环氧基的聚有机硅氧烷优选环氧值为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,从抑制粘接剂中的析出的观点考虑,优选为100000以下。

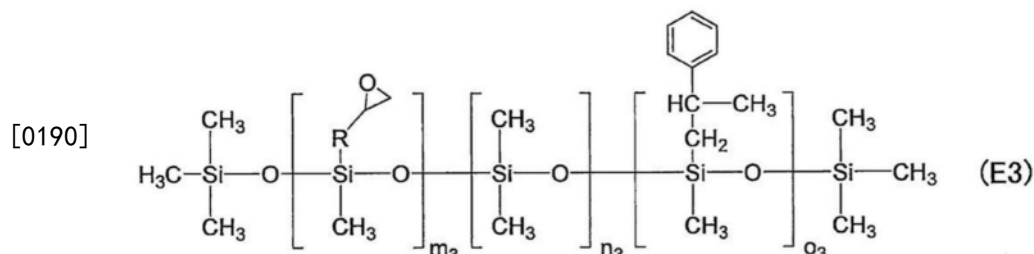
[0185] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(E1)~(E3)所示的聚有机硅氧烷,但不限于于这些。



[0187] (m_1 和 n_1 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0189] (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。)



[0191] (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。)

[0192] 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。

[0193] 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,可列举出所述的示例。

[0194] 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,可列举出所述的示例。其中,作为 R^{21} ,优选甲基。

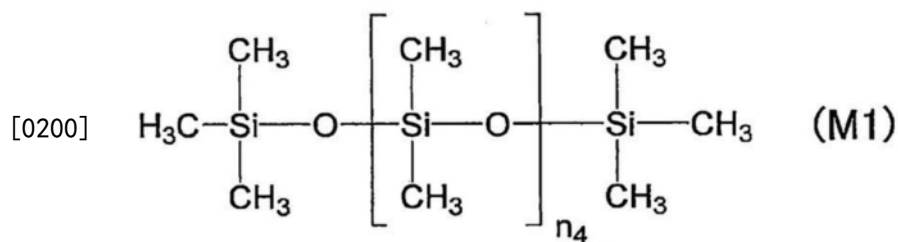
[0195] 在本发明中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出聚二甲基硅氧烷,但不限于于此。

[0196] 含甲基的聚有机硅氧烷包含所述的硅氧烷单元(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。

[0197] 在本发明的某一方案中,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。

[0198] 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单元以及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。

[0199] 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,但不限于于此。



[0201] (n_4 表示重复单元的数量,为正整数。)

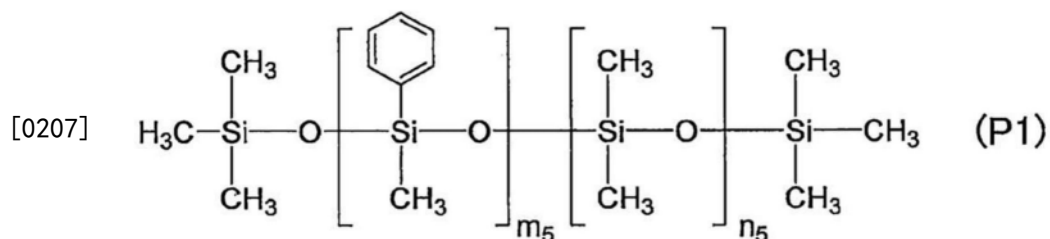
[0202] 作为含苯基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D^{30} 单元)的聚有机硅氧烷。

[0203] 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,可列举出所述的示例,优选甲基。

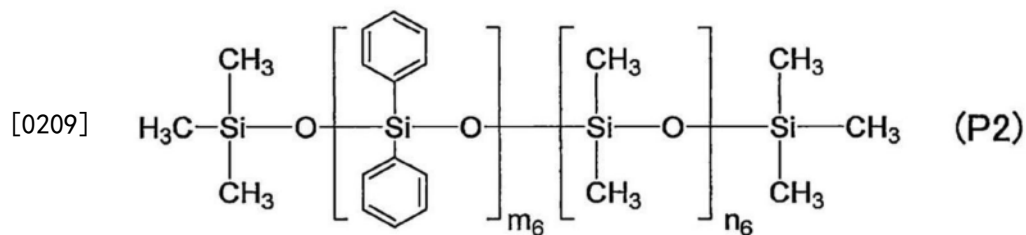
[0204] 含苯基的聚有机硅氧烷包含所述的硅氧烷单元(D^{30} 单元),但除了包含 D^{30} 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0205] 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。

[0206] 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,但不限于于这些。



[0208] (m_5 和 n_5 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0210] (m_6 和 n_6 表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0211] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷可以是市售品,也可以是合成出的聚有机硅氧烷。

[0212] 作为聚有机硅氧烷的市售品,例如可列举出:作为Wacker Chemie公司制的产品的WACKERSILICONE FLUID AK系列(AK 50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)、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,但不限于于这些。

[0213] 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,包含聚有机硅氧烷作为剥离剂成分(B)。

[0214] 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),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)的比率按质量比((A):(B))计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0215] 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)的比率按质量比((A'):(B))计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0216] 以粘度的调整等为目的,在本发明中使用的粘接剂组合物也可以包含溶剂,作为其具体例子,可列举出:脂肪族烃、芳香族烃、酮等,但不限于于这些。

[0217] 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,但不限于于这些。这样的溶剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0218] 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,相对于组合物整体在10~90质量%左右的范围内。

[0219] 在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度没有特别限定,在25℃下通常为500~20000mPa·s,优选为1000~5000mPa·s。在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度可以通过考虑使用的涂布方法、期望的膜厚等各种要素,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。

[0220] 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。

[0221] 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。

[0222] 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中,使其余部分溶解于溶剂中,将所得到的溶液混合的方法,但不限于于这些。需要说明的是,在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。

[0223] 在本发明中,出于去除异物的目的,也可以在制造粘接剂组合物的中途或将全部成分混合后,使用过滤器等对使用的溶剂、溶液等进行过滤。

[0224] 粘接层的厚度没有特别限定,从为了再现性良好地得到良好的剥离效果的观点考虑,优选为10~100μm,更优选为20~50μm。

[0225] <剥离和溶解用组合物>

[0226] 剥离和溶解用组合物是为了将粘接层从半导体基板去除而用于半导体基板的清

洗方法的组合物。

[0227] 在剥离和溶解用组合物中包含：用于使粘接层膨润，将粘接层从半导体基板剥离的成分；以及用于使粘接层溶解的成分。

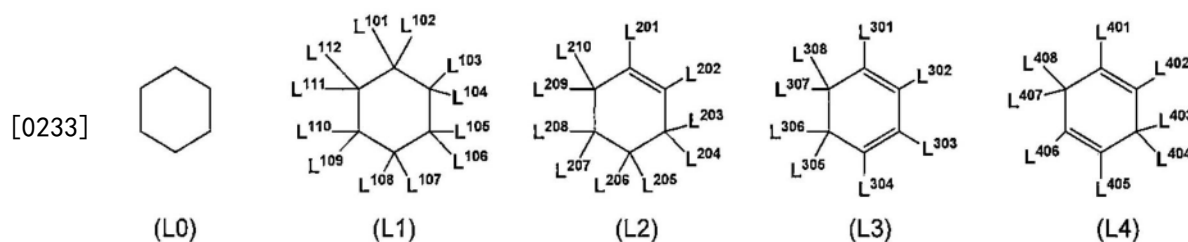
[0228] 具体而言，剥离和溶解用组合物包含如下成分：

[0229] [I]成分：季铵盐；

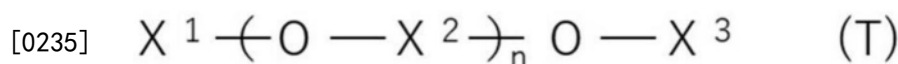
[0230] [II]成分：酰胺系溶剂；

[0231] [III]成分：下述式(L0)～(L4)中的任意式所示的溶剂；以及

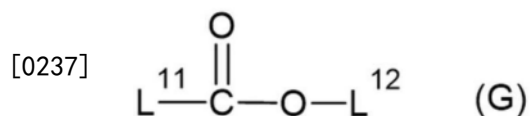
[0232] [IV]成分：下述式(T)或下述式(G)所示的溶剂。



[0234] (式中， $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基， $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1～5的烷基、碳原子数2～5的烯基或碳原子数2～5的炔基。)



[0236] (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。)



[0238] (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。)

[0239] <<[I]成分：季铵盐>>

[0240] 季铵盐由季铵阳离子和阴离子构成，只要是用于此种用途的物质就没有特别限定。

[0241] 季铵盐作为用于使粘接层溶解的成分是有效的。

[0242] 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，但不限于这些。

[0243] 季铵盐优选为含卤素的季铵盐,更优选为含氟的季铵盐。

[0244] 季铵盐中,卤素原子可以包含在阳离子中,也可以包含在阴离子中,优选包含在阴离子中。

[0245] 在优选的一个方案中,含氟的季铵盐为四(烃)氟化铵。

[0246] 作为四(烃)氟化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。

[0247] 在更优选的一个方案中,四(烃)氟化铵包含四烷基氟化铵。

[0248] 作为四烷基氟化铵的具体例子,可列举出:四甲基氟化铵、四乙基氟化铵、四丙基氟化铵、四丁基氟化铵(也称为氟化四丁基铵)等,但不限于这些。其中,优选四丁基氟化铵。

[0249] 四(烃)氟化铵等季铵盐也可以使用水合物。此外,四(烃)氟化铵等季铵盐可以单独使用一种或组合使用两种以上。

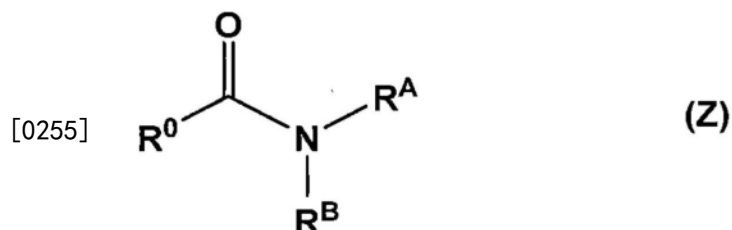
[0250] 季铵盐的量只要溶解于剥离和溶解用组合物所含的溶剂中,就没有特别限制,少量含有能有效防止后述的清洗工序中的切割带的损伤的问题,因此优选。具体而言,例如相对于剥离和溶解用组合物通常为0.1~5质量%。

[0251] <<[II]成分:酰胺系溶剂>>

[0252] 酰胺系溶剂作为用于使季铵盐良好地溶解,得到均匀性优异的剥离和溶解用组合物的成分是有用的。

[0253] 酰胺系溶剂优选为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。

[0254] 作为酰胺系溶剂的优选的一个例子,可列举出下述式(Z)所示的酰胺衍生物。



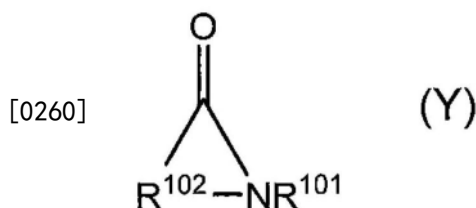
[0256] 式中, R^0 表示乙基、丙基或异丙基,优选乙基、异丙基,更优选乙基。 R^A 和 R^B 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。碳原子数1~4的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,具体而言可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。其中,作为 R^A 和 R^B ,优选甲基或乙基,更优选均为甲基或乙基,更进一步优选均为甲基。

[0257] 作为式(Z)所示的酰胺衍生物,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N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺,更优选N,N-二甲基丙酰胺。

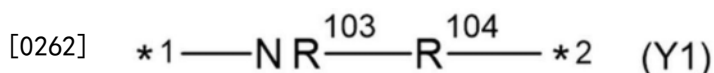
[0258] 式(Z)所示的酰胺衍生物可以通过对应的羧酸酯与胺的取代反应来合成,也可以使用市售品。

[0259] 作为优选的酰胺系溶剂的另一例子,例如可列举出包含内酰胺化合物等在内的式

(Y)所示的化合物。



[0261] 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。



[0263] 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,但不限于这些。

[0264] 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。

[0265] 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使用两种以上。

[0266] 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)。

[0267] 此外,作为式(Y)所示的化合物的优选的一个方案,例如也可列举出1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0268] [II]成分中,若考虑基于与对化学物质的使用相关的规定的作业上的限制,则更优选使用式(Z)所示的酰胺衍生物。

[0269] 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60质量%以下。

[0270] 此外,酰胺系溶剂的含量在将非质子性溶剂设为100质量%时,优选为5质量%以上,更优选为20质量%以上,优选为60质量%以下,更优选小于60质量%,进一步优选为50质量%以下。

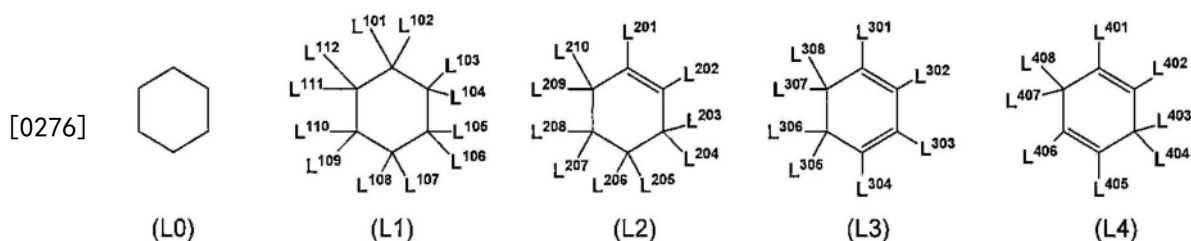
[0271] 需要说明的是,在本发明中,混合的溶剂的含量按将作为不具有羟基(-OH)的溶剂的非质子性溶剂设为100质量%时的比例规定。

[0272] 由此,水、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇等质子性溶剂不包括在含有比例的基准内。

[0273] 在本发明中,非质子性溶剂例如是指N,N-二甲基丙酰胺、对薄荷烷、柠檬烯、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。

[0274] <<[III]成分:式(L0)~(L4)中的任意式所示的溶剂>>

[0275] 下述式(L0)~(L4)中的任意式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。



[0277] 上述式(L1)~(L4)中, $L^{101} \sim L^{112}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的至少一个表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基。

[0278] 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。

[0279] 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、叔丁基等,但不限于这些。

[0280] 其中,从实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选甲基、乙基、正丙基或异丙基,更优选甲基、异丙基。

[0281] 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,但不限于这些。

[0282] 碳原子数2~5的烯基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,作为其具体例子,可列举出:乙烯基、正-1-丙烯基、正-2-丙烯基、1-甲基乙烯基、正-1-丁烯基、正-2-丁烯基、正-3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、正-1-戊烯基等,但不限于这些。

[0283] 其中,从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选乙烯基、1-甲基乙烯基、2-甲基乙烯基,更优选1-甲基乙烯基。

[0284] 碳原子数2~5的炔基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,作为其具体例子,可列举出:乙炔基、正-1-丙炔基、正-2-丙炔基、正-1-丁炔基、正-2-丁炔基、正-3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、正-1-戊炔基、正-2-戊炔基、正-3-戊炔基、正-4-戊炔基、1-甲基-正丁炔基、2-甲基-正丁炔基、3-甲基-正丁炔基、1,1-二甲基-正丙炔基等,但不限于这些。

[0285] 其中,从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选乙炔基、2-甲基乙炔基。

[0286] 从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选的是, $L^{101} \sim L^{112}$ 中的一个或两个各自独立地为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更优选的是, L^{101} 为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,或者 L^{101} 和 L^{107} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基、

碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更进一步优选的是, L^{101} 为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子,或者 L^{101} 和 L^{107} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子。

[0287] 从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选的是, $L^{201} \sim L^{210}$ 中的一个或两个各自独立地为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更优选的是, L^{201} 为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,或者 L^{201} 和 L^{205} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更进一步优选的是, L^{201} 和 L^{205} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子,进一步优选的是, L^{201} 为碳原子数1~5的烷基, L^{205} 为碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子。

[0288] 从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选的是, $L^{301} \sim L^{308}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更优选的是, L^{301} 为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,或者 L^{301} 和 L^{304} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更进一步优选的是, L^{301} 为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子或 L^{301} 和 L^{304} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子,进一步优选的是, L^{301} 为碳原子数1~5的烷基,其余为氢原子,或者 L^{301} 和 L^{304} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基,其余为氢原子。

[0289] 从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,优选的是, $L^{401} \sim L^{408}$ 中的一个或两个为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更优选的是, L^{401} 为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,或者 L^{401} 和 L^{405} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的炔基,其余为氢原子,更进一步优选的是, L^{401} 为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子,或者 L^{401} 和 L^{405} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,其余为氢原子,进一步优选的是, L^{401} 为碳原子数1~5的烷基,其余为氢原子,或者 L^{401} 和 L^{405} 各自独立地为碳原子数1~5的烷基,其余为氢原子。

[0290] 从再现性良好地实现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(L0)~(L4)中的任意式所示的有机溶剂的优选的例子,可列举出:环己烷、对薄荷烷、异丙基环己烷、柠檬烯等。

[0291] 作为剥离和溶解用组合物中的式(L0)~(L4)中的任意式(以下,也将式(L0)~(L4)总称为式(L0)等)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20质量%以上。

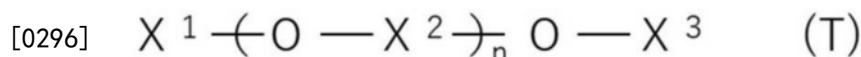
[0292] 作为剥离和溶解用组合物中的式(L0)等所示的溶剂的含量,在剥离和溶解用组合物中,将非质子性溶剂设为100质量%时,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为35质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下。这些上限值和下限值可以任意组合。

[0293] 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,使其与式(L0)等所示的[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]成分相加的含量优选为30~90质

量%。

[0294] <<[IV]成分:式(T)或式(G)所示的溶剂>>

[0295] 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(L0)等所示的溶剂的相溶性的调整成分是有效的。



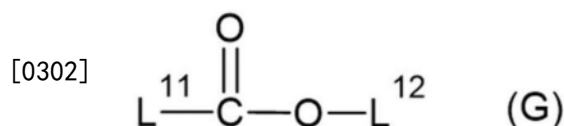
[0297] 式(T)中, X^1 和 X^3 各自独立地表示烷基、或酰基($X^4-C(=O)-$), X^2 表示亚烷基,n表示2或3。 X^4 表示烷基。

[0298] 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。

[0299] 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。

[0300] 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。

[0301] 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。



[0303] 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。

[0304] 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短时间内的粘接层的剥离。

[0305] 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。

[0306] 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,但不限于这些。

[0307] 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,但不限于于这些。

[0308] 从再现性良好地实现更短时间内的粘接层的剥离的观点考虑,上述L¹¹优选为甲基,此外上述L¹²优选为丁基或戊基。

[0309] 从再现性良好地实现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。

[0310] 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,可以设为20质量%以上。

[0311] 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20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。这些上限值和下限值可以任意组合。

[0312] <<剥离和溶解的工序>>

[0313] 在本发明中,使剥离和溶解用组合物与半导体基板上的粘接层持续接触。通过进行该清洗操作,一起进行使该粘接层膨润而剥离和使该粘接层溶解。通过一个使用了清洗用组合物的清洗操作,一起进行粘接层的膨润和剥离以及溶解,由此能以简单的清洗操作,更短时间且更干净地将粘接层从半导体基板去除(清洗)。

[0314] 需要说明的是,在本发明中,去除(清洗)是指将粘接层从半导体基板去除,粘接层膨润,从半导体基板剥离的情况以及粘接层溶解,溶于溶液中,从半导体基板消失的情况也包括在“去除(清洗)”中。

[0315] 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,就没有特别限定,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,例如还包括进行了一定时间的粘接层与有机溶剂的接触后,暂时停止所述接触,再次进行所述接触的情况;反复进行上述操作的情况,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,还包括粘接层的一部分与剥离和溶解用组合物接触的情况,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。

[0316] 因此,在本发明的优选的方案中,使半导体基板上的粘接层通过将上述粘接层浸渍于剥离和溶解用组合物中而膨润和溶解,从半导体基板去除,或使半导体基板上的粘接层通过向上述粘接层上持续供给剥离和溶解用组合物而膨润和溶解,从半导体基板去除。

[0317] 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中,例如只要将带有粘接层的半导体基板浸渍于剥离和溶解用组合物中即可。

[0318] 浸渍时间设为直至发生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(throughput)的观点考虑,为5分钟以下。

[0319] 将半导体基板上的粘接层浸渍于剥离和溶解用组合物中时,可以进行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、利用超声波使剥离和溶解用组合物振动等来促进粘接层的去除(清洗)。

[0320] 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,例如只要使用摆动清洗机、桨叶式清洗机等即可,若使用这样的清洗机,则通过使承载有带有粘接层的半导体基板的台上下或左右移动或旋转,半导体基板上的粘接层相对地受到对流,或半导体基板上的粘接层受到因其移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的剥离和溶解。

[0321] 为了使剥离和溶解用组合物对流,除了使用上述的摆动清洗机、桨叶式清洗机以外,例如,典型而言,使用如下对流清洗机即可:在带有粘接层的半导体基板固定于台等的状态下,其周围的剥离和溶解用组合物能通过搅拌机而实现对流的状态的对流清洗机。

[0322] 为了利用超声波使剥离和溶解用组合物振动,只要使用超声波清洗机、超声波探头即可,其条件通常为20kHz~5MHz。

[0323] 为了向半导体基板上的粘接层上持续供给剥离和溶解用组合物,只要使剥离和溶解用组合物向半导体基板上的粘接层持续碰撞即可。若列举一个例子,若为半导体基板上的粘接层朝上的情况,则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剥离和溶解用组合物始终供给至半导体基板上的粘接层上的情况,例如还包括在进行了一定时间的剥离和溶解用组合物的供给后,暂时停止所述供给,再次进行所述供给的情况;反复进行上述操作的情况,从再现性良好地实现更有效的清洗的观点考虑,优选剥离和溶解用组合物始终供给至半导体基板上的粘接层上。

[0324] 将剥离和溶解用组合物以棒状供给至半导体基板上的粘接层上时,其流量通常为200~500mL/分钟。

[0325] 在本发明的某一方案中,为了实现与剥离和溶解用组合物始终接触的状态,例如也可以使用蒸气清洗机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。

[0326] 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以及溶解,能以简单的清洗操作,更短时间且更干净地将粘接层从半导体基板去除(清洗)。需要说明的是,除了该效果以外,若使用本发明的半导体的清洗方法,则也能防止清洗工序中的切割带的损伤。

[0327] 例如,半导体晶片在被研磨而薄化后,该薄化后的半导体晶片安装于切割带,然后半导体晶片与支承体分离(剥离)。支承体被分离(剥离)后,残存于半导体晶片侧的粘接层为了从半导体晶片上去除而利用清洗剂组合物进行清洗。此时,若使用如上述专利文献1和2的清洗剂组合物那样的欲将粘接剂残留物溶解而去除的类型的清洗剂组合物作为清洗剂组合物,则切割带的表面变化,切割带受到损伤。

[0328] 但是,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,则能以短时间剥离多半粘接层,剥离后少量残留的粘接层也通过剥离和溶解用组合物中的溶解成分而溶解,因此去除粘接层的整体的去除(清洗)时间短,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,还包含用于使粘接层膨润而剥离的成分,由此组合物中的溶解成分即[I]成分(季铵盐)所占的比例少,而且有效地有助于不产生切割带的损伤。

[0329] 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。

[0330] 本发明的半导体基板的清洗方法也可以包括:将剥离后的粘接层去除的工序。

[0331] 将剥离后的粘接层去除的方法只要将剥离后的粘接层从半导体基板上去除,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中的情况下,也可以不从剥离和溶解用组合物中将半导体基板取出,而将存在于剥离和溶解用组合物中的剥离后的粘接层去除。或者,也可以通过将半导体基板从剥离和溶解用组合物中取出,将半导体基板从剥离后的粘接层分离来将剥离后的粘接层去除。此时,通过仅将半导体基板从剥离和溶解用组合物中取出,有时剥离后的粘接层自然残留于剥离和溶解用组合物中,能将其大部分去除。

[0332] 作为将剥离后的粘接层去除的方法的具体例子,例如可列举出:使用装置吸附或吸引来将剥离后的粘接层去除、利用气枪等的气体吹走来将剥离后的粘接层去除、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将剥离后的粘接层去除等方法,但不限于这些。

[0333] 将剥离后的粘接层从半导体基板去除后,根据需要,按照常规方法进行半导体基板的干燥等。

[0334] (剥离和溶解用组合物)

[0335] 用于本发明的半导体基板的清洗方法的剥离和溶解用组合物也是本发明的对象。

[0336] 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所述半导体基板去除(清洗),对于优选的方案、各条件,如上所述。本发明的剥离和溶解用组合物可以通过将构成所述组合物的溶剂根据需要,按任意的顺序混合来制造。此时,也可以根据需要进行过滤等。

[0337] 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,可列举出如下组合物: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,将非质子性溶剂设为100质量%时,包含[III]成分20质量%以上,并且包含[IV]成分20质量%以上。

[0338] 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,可列举出如下组合物: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,将非质子性溶剂设为100质量%时,包含[II]成分60质量%以下,包含[III]成分20质量%以上,并且包含[IV]成分20质量%以上。

[0339] 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,可列举出如下组合物: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,将非质子性溶剂设为100质量%时,包含[II]成分小于60质量%,包含[III]成分20质量%以上,并且包含[IV]成分20质量%以上。

[0340] 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,可列举出如下组合物: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,将非质子性溶剂设为100质量%时,包含[II]成分50质量%以下,包含[III]成分20质

量%以上,并且包含[IV]成分20质量%以上。

[0341] (经加工的半导体基板的制造方法)

[0342] 通过使用上述说明的本发明的半导体基板的清洗方法,能将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高效地去除,能期待高效率且良好的半导体元件的制造。

[0343] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法例如能通过半导体晶片被研磨而薄化后,将支承体从经加工的该薄化后的半导体晶片分离(剥离)后,使用本发明的半导体基板的清洗方法将残存于半导体晶片侧的粘接层去除(清洗),制造无残存粘接层的表面干净的经加工的半导体基板。

[0344] 如此,作为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,可列举出:经用于TSV等半导体封装技术的薄化等加工的半导体基板的制造方法中的使用。

[0345] 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硅晶片等硅半导体基板以外,例如还包括锗基板、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、氮化硅成膜硅基板、氧化硅成膜硅基板、聚酰亚胺成膜硅基板、玻璃基板、石英基板、液晶基板、有机EL基板等各种基板。

[0346] 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将半导体基板上的粘接层剥离和溶解而去除的工序。

[0347] 在此,剥离和溶解用组合物如上述<剥离和溶解用组合物>的栏中说明的内容。

[0348] 在上述第四工序中,使用本发明的半导体基板的清洗方法。

[0349] 以下,对各工序进行详细说明。

[0350] <第一工序>

[0351] 作为用于在第一工序中形成粘接层的粘接剂组合物,可以使用上述的各种粘接剂,本发明的半导体基板的清洗方法用于将由聚硅氧烷系粘接剂得到的粘接层去除是有效的,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除是更有效的。

[0352] 因此,以下,对使用利用聚硅氧烷系粘接剂(粘接剂组合物)而得到的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所述粘接层去除的例子进行说明,但本发明不限于此。

[0353] 以下,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说明。

[0354] 在某一方案中,所述第一工序包括:在半导体基板或支承基板的表面涂布粘接剂组合物,形成粘接剂涂布层的工序;以及将半导体基板和支承基板隔着粘接剂涂布层合在一起,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的载荷使其密合,然后实施后加热处理,由此制成层叠体的工序。

[0355] 在另一方案中,所述第一工序例如包括:在半导体基板的晶片的电路面涂布粘接剂组合物,对其进行加热,形成粘接剂涂布层的工序;在支承基板的表面涂布剥离剂组合物,对其进行加热,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的载荷使其密合,然后实施后加热处理,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,但也可以在任一方的基板上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。

[0356] 在上述各方案中,采用加热处理、减压处理、两者并用中的任意种处理条件在考虑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性、膜厚、要求的粘接强度等各种情形的基础上确定。

[0357] 在此,例如,半导体基板是晶片,支承基板是支承体。涂布粘接剂组合物的对象可以是半导体基板和支承基板中的任一方或两方。

[0358] 作为晶片,例如可列举出直径300mm、厚度770 μ m左右的硅晶片、玻璃晶片,但不限定于这些。

[0359] 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进行基板的清洗。

[0360] 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、电镀凸块等凸块的硅晶片,通常从凸块高度1~200 μ m左右、凸块直径1~200 μ m、凸块间距1~500 μ m的条件中适当选择。

[0361] 作为电镀凸块的具体例子,可列举出:SnAg凸块、SnBi凸块、Sn凸块、AuSn凸块等以Sn为主体的合金电镀等,但不限定于这些。

[0362] 支承体(载体)没有特别限定,例如可列举出直径300mm、厚度700 μ m左右的硅晶片,但不限定于此。

[0363] 作为剥离剂组合物,可列举出包含用于此种用途的剥离剂成分的组合物。

[0364] 涂布方法没有特别限定,通常为旋涂法。需要说明的是,也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。

[0365] 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、期望的粘接层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,但通常为80~150 $^{\circ}$ C,其加热时间通常为30秒~5分钟。

[0366] 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;期望的剥离层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,从实现适当的固化的观点考虑,为120 $^{\circ}$ C以上,从防止过度的固化的观点考虑,优选为260 $^{\circ}$ C以下,其加热时间通常为1~10分钟。

[0367] 加热可以使用加热板、烘箱等进行。

[0368] 涂布粘接剂组合物,对其进行加热而得到的粘接剂涂布层的膜厚通常为5~500 μ m。

[0369] 涂布剥离剂组合物,对其进行加热而得到的剥离剂涂布层的膜厚通常为5~500 μ m。

[0370] 考虑使粘接剂涂布层软化而实现与剥离剂涂布层的适当贴合的观点、实现剥离剂涂布层的适当的固化的观点等,加热处理通常从20~150℃的范围内适当确定。特别是,从抑制/避免粘接剂成分、剥离剂成分的过度的固化、无需的变质的观点考虑,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,通常为10分钟以下,优选为5分钟以下。

[0371] 减压处理只要使半导体基板、粘接剂涂布层以及支承基板或半导体基板、粘接剂涂布层、剥离剂涂布层以及支承基板暴露于10~10000Pa的气压下即可。减压处理的时间通常为1~30分钟。

[0372] 在本发明的优选的方案中,基板与涂布层或涂布层之间优选通过减压处理,更优选通过并用加热处理和减压处理来贴合。

[0373] 半导体基板和支承基板的厚度方向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,且能使它们牢固地密合的载荷,就没有特别限定,通常在10~1000N的范围内。

[0374] 后加热温度从得到充分的固化速度的观点考虑,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,优选为260℃以下。加热时间从实现基于固化的晶片的适当接合的观点考虑,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,优选为5分钟以上,从避免由过度的加热引起的对粘接层的不良影响等的观点考虑,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、烘箱等进行。

[0375] 需要说明的是,后加热处理的一个目的是使粘接剂成分(S)更适当地固化。

[0376] <第二工序>

[0377] 接着,对通过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。

[0378] 作为对在本发明中使用的层叠体实施的加工的一个例子,可列举出与半导体基板的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,进行硅穿孔电极(TSV)等的形成,接着将薄化晶片从支承体剥离,形成晶片的层叠体,进行三维安装化。此外,在三维安装化前后也进行晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中以粘接于支承体的状态附加250~350℃的热,但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。

[0379] 例如,就直径300mm、厚度770μm左右的晶片而言,可以对与表面的电路面相反的背面进行研磨,薄化至厚度80~4μm左右。

[0380] <第三工序>

[0381] 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。

[0382] 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,在剥离层包含于层叠体的情况下,通常也将剥离层与支承基板一并去除。

[0383] 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是在粘接层与相接于该粘接层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、利用具有尖锐部的器材的机械剥离、手动撕揭的剥离等,但限定于这些。

[0384] <第四工序>

[0385] 接着,对将经加工的半导体基板上的粘接层去除,对经加工的半导体基板进行清洗的第四工序进行说明。

[0386] 第四工序是通过本发明的半导体基板的清洗方法将半导体基板上的粘接层去除的工序,具体而言,例如通过本发明的清洗方法以短时间干净地将薄化基板上的粘接层去除。此时的各条件如上所述。

[0387] 如上所述,仅通过使用本发明的剥离和溶解用组合物进行清洗操作,膨润和溶解同时对粘接层进行作用,因此在第四工序中,能以短时间且更干净地将半导体基板上的粘接层去除。

[0388] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法包括上述的第一工序至第四工序,也可以包括这些工序以外的工序。此外,对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。

[0389] 实施例

[0390] 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,但本发明不限于这些。需要说明的是,使用的装置如下所述。

[0391] [装置]

[0392] (1) 搅拌机A: (株) THINKY制自转公转搅拌机ARE—500。

[0393] (2) 搅拌机B: AS ONE (株) 制混合转子VMR—5R。

[0394] (3) 粘度计: 东机产业 (株) 制旋转粘度计TVE—22H。

[0395] (4) 光学显微镜: Olympus (株) 制半导体/FPD检查显微镜MX61L。

[0396] [1] 粘接剂组合物1的制备

[0397] [实施例1]

[0398] 向搅拌机A专用的600mL搅拌容器中加入作为所述的成分(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81.7质量%) 230.01g、作为所述的成分(B)的所述的式(M1)所示的聚有机硅氧烷(复数粘度6000Pa·s,重均分子量642000(分散度2.6),Wacker Chemie公司制,商品名GENIOPLAST GUM) 78.06g、对薄荷烷(NIPPON TERPENE CHEMICALS (株) 制) 164.62g以及正癸烷(三协化学(株) 制) 23.13g,以中途停止片刻的方式重复合计8次利用搅拌机A进行5分钟的搅拌,得到了混合物(I)(搅拌时间合计40分钟)。

[0399] 向得到的混合物(I)中加入作为所述的成分(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) 37.58g以及作为所述的成分(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) 54.93g,得到了混合物(II)。

[0400] 利用搅拌机B对作为所述的成分(A3)的1,1—二苯基—2—丙炔—1—醇(东京化成工业(株) 制) 0.87g、作为所述的成分(A3)的1—乙炔基—1—环己醇(Wacker Chemie公司制) 0.87g以及对薄荷烷(NIPPON TERPENE CHEMICALS (株) 制) 1.73g进行60分钟搅拌,得到了混合物(III)。

[0401] 将所得到的混合物(III)中的2.89g加入至混合物(II),利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了混合物(IV)。

[0402] 利用搅拌机A对作为所述的成分(A2)的铂催化剂(Wacker Chemie公司制) 0.139g、

作为所述的成分(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)10.41g进行5分钟搅拌,得到了混合物(V)。

[0403] 将所得到的混合物(V)中的8.79g加入至混合物(IV),利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了混合物(VI)。

[0404] 最后,利用300目的尼龙过滤器对所得到的混合物(VI)进行过滤,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2500mPa·s。

[0405] [2]清洗用组合物的制备

[0406] [实施例2—1]

[0407] 向四丁基氟化铵三水合物(关东化学制)0.42g中加入N—甲基—2—吡咯烷酮2.80g和对薄荷烷2.80g、二丙二醇二甲基醚8.40g,进行搅拌,得到了清洗用组合物。

[0408] [实施例2—2]~[实施例2—10]、[比较例1—1]~[比较例1—10]

[0409] 调整为表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。

[0410] [实施例2—11]~[实施例2—13]

[0411] 作为第II成分的N—取代酰胺化合物,使用N—乙基—2—吡咯烷酮来代替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。

[0412] [实施例2—14]~[实施例2—15]

[0413] 作为第II成分的N—取代酰胺化合物,使用N,N—二甲基丙酰胺来代替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。

[0414] [实施例2—16]~[实施例2—18]

[0415] 作为第II成分的N—取代酰胺化合物,使用1,3—二甲基—2—咪唑啉酮来代替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。

[0416] [实施例2—19]

[0417] 使用柠檬烯作为第III成分的环状烃,调整成为表1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。

[0418] [实施例2—20]

[0419] 使用乙酸丁酯代替二丙二醇二甲基醚作为第IV成分,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。

[0420] [实施例2—21]

[0421] 作为第II成分的N—取代酰胺化合物,使用N,N—二甲基丙酰胺来代替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—20相同的顺序得到了清洗用组合物。

[0422] [3]评价用基板的制作

[0423] [制造例1]

[0424] 通过旋涂,在作为器件侧的晶片的4cm×4cm的硅晶片(厚度775μm)涂布实施例1中得到的粘接剂组合物,在110℃下进行1.5分钟加热(前加热处理)后,在200℃下进行10分钟

加热,由此将晶片上的残留溶剂去除,在晶片上形成厚度约40 μm 的薄膜,得到了带有粘接层的晶片。

[0425] [4]剥离时间的计测

[0426] 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—21、比较例1—1~比较例1—10中得到的各清洗用组合物7mL中。将直至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。需要说明的是,比较例1—2、1—4~1—6在上述[4]的试验中,添加TBAF后,发生浑浊,因此未进行[4]的试验(表中记为“N.A.”)。

[0427] [5]剥离后的有无残渣的确认

[0428] 将制造例1制作出的带有粘接层的晶片浸渍于实施例2—1~实施例2—21、比较例1—1~比较例1—10中得到的各清洗用组合物7mL中。浸渍于清洗用组合物后,在粘接层在1分钟以内剥离的情况下,用镊子将剥离后的粘接层去除。从浸渍开始起放置1分钟后,用异丙醇和超纯水清洗基板,用光学显微镜对基板上有无残渣进行了确认。将结果示于下述表1~下述表3。需要说明的是,比较例1—2、1—4~1—6在上述[4]的试验中在添加TBAF后,发生浑浊,因此未进行[5]的试验(表中记为“N.A.”)。此外,比较例1—1和1—3在上述[4]的试验中在300秒后也未剥离,因此未进行[5]的试验(表中记为“N.A.”)。

[0429] 可知,当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时,如实施例2—1~实施例2—21所示,能以短时间将粘接层从半导体基板去除(清洗)。在本发明中,能以短时间将粘接层的多半剥离,因此即使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,被干净地去除。这也在实施例2—1~实施例2—21的结果中示出,如实施例2—1~实施例2—21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3分钟这样短的时间,就能将半导体基板上的粘接层干净地去除。

[0430] 就是说,当使用本发明的半导体基板的清洗方法时,能以简便的操作、在更短时间且更干净地将粘接层从在表面具有该粘接层的半导体基板上去除(清洗)。

[0431] [表1]

[0432]

	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： 环状烃（%）		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	对薄荷烷	柠檬烯				
实施例2-1	20				20		60	3	22	无
实施例2-2	30				20		50		27	无
实施例2-3	30				30		40		18	无
实施例2-4	30				40		30		14	无
实施例2-5	40				20		20		35	无
实施例2-6	40				30		30		20	无
实施例2-7	40				40		20		15	无
实施例2-8	50				20		30		33	无
实施例2-9	50				30		20		20	无
实施例2-10	60				20		20		47	无

[0433] [表2]

[0434]

组成											
	第II成分：N-取代酰胺化合物（%）				第III成分： 环状烃（%）		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-咪唑啉酮	对薄荷烷	柠檬烯	二丙二醇二甲醚	乙酸丁酯			
实施例2-11		30			20		50		3	31	无
实施例2-12		40			30		30			21	无
实施例2-13		60			20		20			150	无
实施例2-14			30		20		50			26	无
实施例2-15			40		30		30			19	无
实施例2-16				30	20		50			29	无
实施例2-17				40	30		30			19	无
实施例2-18				60	20		20			43	无
实施例2-19	40					30	30			95	无
实施例2-20	20				40			40		10	无
实施例2-21			40		30			30	15	无	

[0435] [表3]

[0436]

	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： 环状烃（%）		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	对薄荷烷	柠檬烯					
	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	对薄荷烷	柠檬烯	二丙二醇二甲醚	3	300<	N.A.	
比较例1-1	30				10		60			N.A.	
比较例1-2	40				50		10			N.A.	
比较例1-3	60				10		30			300<	
比较例1-4	60				30		10			N.A.	
比较例1-5	60				40		0		N.A.		
比较例1-6	80				20		0		N.A.		
比较例1-7	30				20		50		33	有	
比较例1-8	30				40		30		15	有	
比较例1-9	40				40		20		15	有	
比较例1-10	60				20		20		54	有	