

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-197621

(P2017-197621A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	C 1 1 D 7/50	4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/06 (2006.01)	C 1 1 D 7/06	
C 1 1 D 7/32 (2006.01)	C 1 1 D 7/32	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-88020 (P2016-88020)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成28年4月26日 (2016. 4. 26)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	110002240
			特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	上野 方也
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		(72) 発明者	柳澤 秀好
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		Fターム(参考)	4H003 DA15 DB03 EA21 EB19 ED03
			ED28 ED29 FA04

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物及び薄型基板の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄剤組成物であって、

(A) 有機溶媒 (但し、炭素数3～6のアルコールを除く。) 90.0～99.9質量%、及び

(B) 炭素数3～6のアルコール 0.1～10.0質量%

を含有し、かつ、洗浄剤組成物中には、(A)、(B)成分の総量100質量部に対して

(C) ナトリウム及び／又はカリウムを濃度20～300ppm(0.002～0.03質量部)含有することを特徴とする洗浄剤組成物を提供する。

【効果】 シリコン半導体基板等の基板の洗浄を行う際、短時間で良好な洗浄性が得られると共に、接着剤による汚染がなく、基板を腐食することなく高効率で基板を洗浄することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄剤組成物であって、

(A) 有機溶媒（但し、炭素数 3～6 のアルコールを除く。）90.0～99.9 質量%、及び

(B) 炭素数 3～6 のアルコール 0.1～10.0 質量%

を含有し、かつ、洗浄剤組成物中には、(A)、(B) 成分の総量 100 質量部に対して

(C) ナトリウム及び／又はカリウムを濃度 20～300 ppm (0.002～0.03 質量部) 含有することを特徴とする洗浄剤組成物。

【請求項 2】

(C) 成分が、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムの形態で含有される請求項 1 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 3】

(A) 有機溶媒が、炭素数 5～20 の脂肪族炭化水素である請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】

(A) 有機溶媒が、炭素数 5～20 のジアルキレングリコールジアルキルエーテルである請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 5】

更に、第四級アンモニウム塩を含有する請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 6】

基板が、半導体基板である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 7】

下記 (a)～(d) 工程、

(a) 基板又は支持基板の上に、接着剤組成物により接着層を形成し、該接着層を介して、上記基板と上記支持基板とを接合する接合工程、

(b) 上記支持基板に接合された上記基板を加工する加工工程、

(c) 上記加工後の上記基板を上記支持基板から剥離する剥離工程、及び

(d) 上記剥離後の基板に残存する接着層を、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物により洗浄除去する洗浄除去工程

を含むことを特徴とする薄型基板の製造方法。

【請求項 8】

上記接着剤組成物が、シリコン化合物を含有する接着剤組成物である請求項 7 記載の薄型基板の製造方法。

【請求項 9】

上記シリコン化合物がケイ素原子に結合する水酸基を 2 個以上有する直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンと、 R_3SiO_2 単位 (R は 1 価炭化水素基) と SiO_2 単位とを含有し、かつ水酸基を含有するオルガノポリシロキサンレジンの (部分) 脱水縮合物である請求項 8 記載の薄型基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板に付着した接着剤等を除去するために用いる洗浄剤組成物及び薄型基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、各種基板の微細化や高集積化が進んでおり、例えば、半導体実装においては、3 次元実装することにより、より一層の高密度、大容量化を実現している。3 次元半導体実装技術とは、1 つの半導体チップを薄型化し、更にこれをシリコン貫通電極 (TSV; t

10

20

30

40

50

through silicon via)によって結線しながら多層積層していく半導体作製技術である。これを実現するためには、半導体回路を形成した基板を裏面研削によって薄型化し、更に裏面にTSVを含む電極等を形成する電極形成工程が必要である。薄型化する際、半導体回路を形成した基板をシリコン、ガラス等の支持基板に接着剤を介して接合することにより、裏面研削工程や裏面電極形成工程等の加工に耐え得るシステムが提案されている。しかし、上記工程後には、支持基板を簡便に剥離することが必要であり、支持基板を剥離した後、半導体回路を形成した基板表面に残存した接着剤を除去し、最後には、薄膜半導体基板表面の洗浄を行う必要がある。また、加工工程においては150℃以上の高温になることがあり、このため使用する接着剤には耐熱性が求められる。このため、耐熱性に良好であるシリコン系接着剤が用いられることが多い。

10

【0003】

しかしながら、基板表面を洗浄する際、使用した接着剤を溶解するため有機溶剤のみの洗浄では、十分に接着剤を除去することが困難であり、基板表面の水接触角が100°以上となり、その後の製造工程において封止材の接着不良等の不具合が発生することが予想される。それ故、基板表面を腐食することなく残存した接着剤を短時間で十分に除去できる洗浄剤組成物が望まれている。現時点では、シリコン成分に汚染された基板表面を短時間で十分に洗浄できる洗浄剤組成物は見出されていない。

【0004】

なお、本発明に関連する先行技術としては、下記の特許公開公報に記載された半導体基板用洗浄剤組成物が挙げられる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-010888号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリコン半導体基板等の基板の洗浄を行う際、基板上に残存する接着剤、特にシリコン系接着剤等の汚染物に対し短時間で良好な洗浄性が得られると共に、基板を腐食することなく高効率で基板を洗浄することができる洗浄剤組成物及び薄型基板の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、半導体基板等の基板表面を洗浄するために用いられる洗浄剤組成物であって、(A)炭素数3～6のアルコール以外の有機溶媒を90.0～99.9質量%、及び(B)炭素数3～6のアルコールを0.1～10.0質量%をそれぞれ含有し、かつ、(A)、(B)成分の総量100質量部に対して(C)ナトリウム及び／又はカリウムを濃度20～300ppm(0.002～0.03質量部)となるように含有してなる洗浄剤組成物が、短時間で良好な洗浄性が得られると共に、シリコン系接着剤等で汚染された基板に対し、かかるシリコン系接着剤等の汚染物を確実に除去し得、基板を腐食することなく高効率で半導体基板を洗浄することができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

40

【0008】

本発明の洗浄剤組成物は、上記(A)～(C)成分を所定の割合で含有したものであり、実質的に水を含有しないものである。このような洗浄剤組成物を用いることにより、基板を腐食することなく高効率で基板を洗浄することができる。特に、洗浄される基板がシリコン系接着剤等で汚染されて100°以上の水接触角を有するシリコン半導体基板を洗浄する場合、本発明の効果を有効に発揮することができる。即ち、基板の薄型加工に使用されるシリコン成分に汚染された水接触角が100°以上のシリコン半導体基板等の基板表面を短時間で十分に洗浄でき、その結果、かかる汚染物を確実に除去して基板の水

50

接触角を100°未満にすることが可能となる。

【0009】

従って、本発明は、下記の洗浄剤組成物及び薄型基板の製造方法を提供する。

〔1〕

基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄剤組成物であって、

(A) 有機溶媒（但し、炭素数3～6のアルコールを除く。）90.0～99.9質量%、及び

(B) 炭素数3～6のアルコール0.1～10.0質量%を含有し、かつ、洗浄剤組成物中には、(A)、(B)成分の総量100質量部に対して (C) ナトリウム及び／又はカリウムを濃度20～300ppm (0.002～0.03質量部) 含有することを特徴とする洗浄剤組成物。

10

〔2〕

(C)成分が、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムの形態で含有される〔1〕記載の洗浄剤組成物。

〔3〕

(A) 有機溶媒が、炭素数5～20の脂肪族炭化水素である〔1〕又は〔2〕記載の洗浄剤組成物。

〔4〕

(A) 有機溶媒が、炭素数5～20のジアルキレングリコールジアルキルエーテルである〔1〕又は〔2〕記載の洗浄剤組成物。

20

〔5〕

更に、第四級アンモニウム塩を含有する〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

〔6〕

基板が、半導体基板である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

〔7〕

下記(a)～(d)工程、

(a) 基板又は支持基板の上に、接着剤組成物により接着層を形成し、該接着層を介して、上記基板と上記支持基板とを接合する接合工程、

(b) 上記支持基板に接合された上記基板を加工する加工工程、

30

(c) 上記加工後の上記基板を上記支持基板から剥離する剥離工程、及び

(d) 上記剥離後の基板に残存する接着層を、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の洗浄剤組成物により洗浄除去する洗浄除去工程を含むことを特徴とする薄型基板の製造方法。

〔8〕

上記接着剤組成物が、シリコン化合物を含有する接着剤組成物である〔7〕記載の薄型基板の製造方法。

〔9〕

上記シリコン化合物がケイ素原子に結合する水酸基を2個以上有する直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンと、 R_3SiO_2 単位（Rは1価炭化水素基）と SiO_2 単位とを含有し、かつ水酸基を含有するオルガノポリシロキサンレジンの（部分）脱水縮合物である〔8〕記載の薄型基板の製造方法。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明の洗浄剤組成物によれば、シリコン系接着剤等の汚染物が付着したシリコン半導体基板等の基板を洗浄するに際して、短時間で良好に洗浄することができ、基板を腐食することなく高効率でシリコン半導体基板等の基板を洗浄することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

50

本発明の洗浄剤組成物は、シリコン半導体基板等の各種基板の表面の洗浄のために用いられるものであり、(A)有機溶媒(但し、炭素数3～6のアルコールを除く。)90.0～99.9質量%、及び(B)炭素数3～6のアルコール0.1～10.0質量%を含有し、かつ、洗浄剤組成物中には、(A)、(B)成分の総量100質量部に対して(C)ナトリウム及び/又はカリウムを濃度20～300ppm(0.002～0.03質量部)含有してなる組成物である。

【0012】

(A)成分について説明すると、(A)有機溶媒としては、例えば、炭素数5～20、好ましくは炭素数7～15、更に好ましくは炭素数8～12の脂肪族炭化水素類を挙げることができる。上記脂肪族炭化水素類として具体的には、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、イソオクタン、イソノナン、イソデカン、イソドデカン、アルキルシクロヘキサン、p-メンタン等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0013】

また、(A)有機溶媒としては、炭素数5～20、好ましくは炭素数6～15、更に好ましくは炭素数6～10のジアルキレングリコールジアルキルエーテル類を挙げることができる。上記ジアルキレングリコールジアルキルエーテル類として具体的には、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0014】

上記(A)成分の濃度は、90.0質量%以上99.9質量%以下であり、上限は(B)成分を差し引いた残部である。上記(A)成分の濃度は、好ましくは91.5～99.6質量%、更に好ましくは93.8～99.0質量%である。組成物全体における上記(A)成分の濃度が90.0質量%未満では、微量の接着剤成分を溶解できず洗浄性が不足する可能性があり、有機溶媒のみでは洗浄効果がない。

【0015】

また、本発明では、溶媒として有機溶媒のみを用いることにより、水を発生源とする金属汚染を低減して基板を洗浄することが可能となる。従って、本発明の組成物は溶媒として実質的に水を含有しないものである。

30

【0016】

次に、(B)成分について説明すると、(B)成分は炭素数3～6のアルコールであり、分子中に少なくとも1個の水酸基を含有するものである。(B)成分としては、例えば炭素数3～6、好ましくは炭素数3～5の飽和脂肪族アルコール類が挙げられる。上記の飽和脂肪族1価アルコール類としては、例えば、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0017】

(B)成分の濃度については、0.1～10.0質量%であり、好ましくは0.4～8.5質量%、更に好ましくは1.0～6.2質量%である。組成物全体における(B)成分の濃度が0.1質量%未満となると、過剰なアルカリ成分が析出し、沈澱の発生となるおそれがある。逆に、(B)成分の濃度が10.0質量%を超えると、洗浄効果が低下してしまい、或いは液分離のおそれがある。

【0018】

本発明の洗浄剤組成物中には、(A)、(B)成分の総量100質量部に対して(C)

50

ナトリウム及び／又はカリウムを濃度 20～300 ppm (0.002～0.03 質量部) 含有するものである。

【0019】

即ち、上記 (C) 成分はナトリウム及び／又はカリウムであり、これらの金属元素は、イオン、分子、その他の様々な化学種として、上記洗浄剤組成物中に存在してもよく、固体又は液体いずれの状態であってもよく、その形態は特に制限されない。例えば、上記 (C) 成分は、上記洗浄剤組成物中にイオンの形態、即ち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のナトリウム化合物又はカリウム化合物の形態で存在していてもよい。本発明では、Na 濃度及び／又は K 濃度を前記 (A)、(B) 成分の総量 100 質量部に対して 20～300 ppm (0.002～0.03 質量部) の範囲で含有するものであり、好ましくは 0.004～0.015 質量部、更に好ましくは 0.005～0.012 質量部である。洗浄剤組成物における Na 濃度及び／又は K 濃度が 0.002 質量部未満となると、微量の接着剤成分を溶解させることができず、洗浄性が不足するおそれがある。逆に、Na 濃度及び／又は K 濃度が 0.03 質量部を超えると、洗浄効果は変わらず、基板の腐食等が発生するおそれがある。

【0020】

また、本発明では、第四級アンモニウム塩を配合してもよく、第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等を配合することもできる。なお、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩を添加する場合、その配合量は、(A)、(B) 成分の総量 100 質量部に対して 0.001～0.1 質量部とすることが好ましい。更に、本発明では、洗浄性を損なわない範囲で、その他の成分を任意で添加することができる。

【0021】

本発明の洗浄剤組成物は、上述した (A)～(C) 成分及び必要によりその他の成分を混合することで得られるものであり、各成分の混合する順序については、本発明の目的が達成できないような沈澱や液の分離等の不具合が発生する等の問題が生じない限り、任意の順序で混合することができる。即ち、洗浄剤組成物の各構成成分のうち、二成分又は三成分以上を予め配合し、次いで残りの成分を混合してもよく、或いは、一度に全部の成分を混合してもよい。

【0022】

本発明によれば、上記洗浄剤組成物を用いてシリコン半導体基板等の基板を洗浄することにより、これら基板を短時間で洗浄することが可能となり、高効率で良好なシリコン半導体基板等の基板の洗浄が可能である。

【0023】

このように、本発明の洗浄剤組成物は、半導体基板等の各種基板の表面に付着した汚染物を除去し、表面を洗浄するために用いられるものであり、洗浄対象物である基板については、シリコン半導体基板に限定されるものではなく、例えば、ゲルマニウム基板、ガリウムヒ素基板、ガリウムリン基板、ガリウムヒ素アルミニウム基板、アルミメッキシリコン基板、銅メッキシリコン基板、銀メッキシリコン基板、金メッキシリコン基板、チタンメッキシリコン基板、窒化ケイ素膜形成シリコン基板、酸化ケイ素膜形成シリコン基板、ポリイミド膜形成シリコン基板、ガラス基板、石英基板、液晶基板、有機 EL 基板等の各種基板を洗浄することができる。

【0024】

また、これら基板に付着した除去すべき汚染物としては、基板加工後の基板表面や基板回路内に残存する接着剤等が挙げられ、なかでもシリコン化合物等を含有するシリコン系接着剤残留物等の除去、洗浄に好適に用いられる。

【0025】

本発明の洗浄剤組成物を、最近注目されている TSV 等の半導体パッケージ技術に用いられる薄型基板の製造方法において使用することが有効である。具体的には、下記 (a)～(d) 工程、

10

20

30

40

50

(a) 基板又は支持基板の上に、接着剤組成物により接着層を形成し、該接着層を介して、上記基板と上記支持基板とを接合する接合工程、
 (b) 上記支持基板に接合された上記基板を加工する加工工程、
 (c) 上記加工後の上記基板を上記支持基板から剥離する剥離工程、及び
 (d) 上記剥離後の基板に残存する接着層を洗浄剤組成物により洗浄除去する洗浄除去工程

を含む製造方法において、上記 (d) の洗浄除去工程で本発明の洗浄剤組成物が使用される。

【0026】

上記 (a) 工程において、基板と支持基板とを接着する接着剤組成物としては、シリコン系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリイミド系及びフェノール樹脂系の少なくとも1種から選ばれる接着剤を使用すればよい。特にシリコン系の接着剤を洗浄するために、本発明の洗浄剤組成物を採用することは有効である。

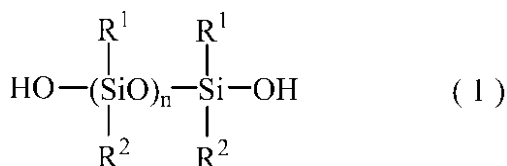
【0027】

この場合、シリコン系接着剤としては、接着成分として、ケイ素原子に結合する水酸基を2個以上有する直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンと、 R_3SiO_2 単位 (Rは1価炭化水素基) と SiO_2 単位とを含有し、かつ水酸基を含有するオルガノポリシロキサンレジンとの (部分) 脱水縮合物を含有するものが好ましい。

【0028】

ここで、直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンとしては、下記一般式 (1) で表されるオルガノポリシロキサンが好ましい。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 は互いに同一又は異種の非置換又は置換の炭素数1～10の1価炭化水素基を示し、nは整数、特に1，000～100，000の整数である。)

【0029】

R^1 、 R^2 として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などの1価炭化水素基、これらの基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられ、好ましくはメチル基及びフェニル基である。

【0030】

また、nは、1，000～100，000の整数であるが、3，000～500，000であることが好ましく、更に好ましくは5，000～10，000である。

【0031】

一方、上記オルガノポリシロキサンレジンは、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (M単位) と $SiO_{4/2}$ 単位 (Q単位) との共重合体であり、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とのモル比 ($R_3SiO_{1/2}/SiO_{4/2}$) は0.6～1.7、特に0.8～1.5であることが好ましい。なお、 $RSiO_{3/2}$ 単位 (T単位)、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位 (D単位) を共重合体全体の20モル%以下、特に10モル%以下含有してもよい。

【0032】

なお、Rは互いに同一又は異種の1価炭化水素基で、好ましくは非置換又は置換の炭素数1～10の1価炭化水素基又は水酸基である。Rとして具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロ

10

20

30

40

50

アルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などの1価炭化水素基、これらの基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基、水酸基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。

【0033】

上記オルガノポリシロキサンレジン、1分子中にケイ素原子に結合する水酸基（シラノール基）を0.12～0.02モル％/100g、特に0.10～0.04モル％/100gの割合で含有することが好ましい。また、オルガノポリシロキサンレジン、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～20,000、特に1,000～10,000であることが好ましい。

【0034】

上記直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンとオルガノポリシロキサンレジンとの（部分）脱水縮合物は、前者と後者とを質量比として99：1～50：50、より好ましくは98：2～85：15、更に好ましくは97：3～90：10の割合で用い、常法によって、（部分）脱水縮合反応させることによって得ることができる。

このようにして得られた（部分）脱水縮合物は、その重量平均分子量が200,000～2,000,000、特に350,000～1,500,000であることが好ましい。

【0035】

上記シリコン系接着剤については、上記脱水縮合物100質量部に対して、ノナン、イソドデカン、p-メンタン等の有機溶剤を約400～1,000,000質量部含有させた溶液の形態で用いられ、当該溶液を塗布、乾燥することにより所望の皮膜が形成されるものである。なお、シリコン系接着剤には、酸化防止剤、顔料、染料、充填剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0036】

上記（a）工程において使用する接着層の厚さは、特に制限はなく、目的によって適宜調整されるが、1～500μm、特に10～200μmであることが好ましい。なお、支持基板と接着層との間には、必要に応じて、硬化層等の他の積層物を適宜形成させても構わない。この場合の任意の積層物は、支持基板を剥離する際に一緒に剥離されるように形成することが望ましい。

【0037】

上記（a）工程において、支持基板としては、例えば、シリコン基板、ガラス基板、石英基板等の基板が挙げられる。これら基板又は支持基板には、スピニング等の公知塗工技術により接着剤組成物を所望の厚さになるように塗工し、貼り合わせることができる。

【0038】

一方、接着層を介して支持基板に接合される基板は、回路など表面に形成され、裏面を加工すべき半導体基板等の基板である。

【0039】

上記（b）工程は、上記の支持基板に接合された基板を加工する加工工程である。この工程は、具体的には、支持基板を接合した半導体基板等の基板の裏面に対し切削・研磨等の加工を施すことにより、基板を薄板化することができる。この工程には、ウエハレベルで用いられる様々なプロセスが含まれる。その具体例としては、電極形成、金属配線形成及び保護膜形成等が挙げられる。より具体的には、電極等の形成のための金属スパッタリング、金属スパッタリング層をエッチングするウェットエッチング、金属配線形成のマスクとするためのレジスト膜の塗布、露光及び現像によるパターンの形成、レジスト膜の剥離、ドライエッチング、金属メッキの形成、TSV形成のためのシリコンエッチング、シリコン表面の酸化膜形成などの、従来公知の半導体プロセスが挙げられる。

【0040】

なお、基板を薄板化して薄型基板を得るための厚さについては、特に制限はないが、典型的には5～300μm、特に10～100μmになるように加工することができる。

【0041】

上記(c)工程は、加工後の上記基板を上記支持基板から剥離させる工程であり、具体的には、機械剥離、溶剤剥離等の剥離方法により、基板を支持基板から剥離させるものである。なお、上記(a)工程で説明したように、上記基板と上記支持基板とは接着層を介して接合されているが、上記接着層は、支持基板と一体化して剥離されるようにすることが望ましい。しかし、上記(c)工程では、必ずしも接着剤が完全に支持基板側に付着して剥離されるものではなく、加工された基板上に一部取り残されることがある。そこで、(d)工程において、残留した接着剤が付着された基板の表面を、上述した本発明の洗浄剤組成物で洗浄することにより、基板上の接着剤を十分に分離除去することができる。

【0042】

即ち、上記(d)工程は、剥離後の基板に残存する接着層を、上述した本発明の洗浄剤組成物により洗浄除去する工程で、基板に残留する接着剤を取り除くための洗浄除去工程であり、具体的には、接着剤が残留する薄型基板を、適宜成分調整された洗浄剤溶液に浸漬し、超音波洗浄等の手段を用いて、上記接着剤を洗浄除去するものである。超音波洗浄を用いる場合、その洗浄条件については、基板の表面の状態により適宜選択することができ、例えば、20kHz～5MHz、10秒～30分の条件で洗浄処理することにより、基板上に残る接着剤を十分に取り除くことができる。

【0043】

また、上記(d)工程では、予め、基板を各種の溶剤により予備浸漬しておくことが望ましい。この予備浸漬に用いる溶剤は、特に制限はなく、使用する接着剤を溶解することができるものであれば構わないが、具体的には、ノナン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、イソドデカン及びリモネン等が挙げられる。また、上記の浸漬工程では、必要により適宜加温することができ、具体的には、温度10～80℃、好ましくは15～65℃で30秒～30分程度の条件により浸漬させて、余分な接着剤を除去しておくことが望ましい。

【0044】

上述したように、本発明の薄型基板の製造方法は上記(a)～(d)工程を含むことを特徴とするものであるが、上記(a)～(d)工程以外の各種公知の工程を含ませることができ、また、上記(a)～(d)工程に記載された構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

【実施例】

【0045】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0046】

[シリコン化合物ノナン溶液接着剤No. 1]

4つ口フラスコに、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された生ゴム状のジメチルポリシロキサン(一般式(1)において、 n は9,000)であって、その30質量%トルエン溶液の25℃における粘度が98,000mPa・sであるジメチルポリシロキサン90質量部と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.75モルと $\text{SiO}_{4/2}$ 単位1モルの割合からなり、かつ固形分100g中に1.0モル%の水酸基を含む重量平均分子量5,000のメチルポリシロキサンレジン10質量部とを、トルエン900質量部に溶解した。得られた溶液に、28質量%のアモニア水を1質量部添加し、室温にて24時間攪拌して縮合反応させた。次いで、減圧状態で180℃に加熱し、トルエン、縮合水、アモニア等を除去させて、固形化された部分脱水縮合物を得た。この部分脱水縮合物100質量部に、トルエン900質量部を加えて溶解させた。この溶液にヘキサメチルジシラザン20質量部を加え、130℃にて3時間攪拌して残存する水酸基を封鎖した。次いで、減圧状態で180℃に加熱し、溶剤等を除去させて、固形化された非反応性部分脱水縮合物を得た。更に、上記非反応性部分脱水縮合物100質量部にヘキサン900質量部を加えて溶解させた後、これを2,000質量部のアセトン中に投入し、析出した樹脂を回収して、その後、真空中でヘキサン等を除去して、分子量740以下の低分子量成分が0.05質量%である、

重量平均分子量 900,000 のジメチルポリシロキサン重合体を得た。上記ジメチルポリシロキサン重合体 10 質量部とノナン 90 質量部からなる「シリコン化合物ノナン溶液接着剤 No. 1」を得た。

【0047】

[シリコン化合物ノナン溶液接着剤 No. 2]

4 つ口フラスコに分子鎖両末端が水酸基で封鎖された生ゴム状のジメチルポリシロキサン（一般式（1）において、 n は 9,000）であって、その 30 質量%トルエン溶液の 25℃における粘度が 98,000 mPa・s であるジメチルポリシロキサン 95 質量部と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 0.75 モルと $\text{SiO}_{4/2}$ 単位 1 モルの割合からなり、かつ固形分 100 g 中に 1.0 モル%の水酸基を含む重量平均分子量 5,000 のメチルポリシロキサンレジン 5 質量部とを、トルエン 900 質量部に溶解した。得られた溶液に、28 質量%のアンモニア水を 1 質量部添加し、室温にて 24 時間攪拌して縮合反応させた。次いで、減圧状態で 180℃に加熱し、トルエン、縮合水、アンモニア等を除去させて、固形化された部分脱水縮合物を得た。この部分脱水縮合物 100 質量部に、トルエン 900 質量部を加えて溶解させた。この溶液にヘキサメチルジシラザン 20 質量部を加え、130℃にて 3 時間攪拌して残存する水酸基を封鎖した。次いで、減圧状態で 180℃に加熱し、溶剤等を除去させて、固形化された非反応性部分脱水縮合物を得た。更に、上記非反応性部分脱水縮合物 100 質量部にヘキサン 900 質量部を加えて溶解させた後、これを 2,000 質量部のアセトン中に投入し、析出した樹脂を回収して、その後、真空下でヘキサン等を除去して、分子量 740 以下の低分子量成分が 0.05 質量%である、重量平均分子量 800,000 のジメチルポリシロキサン重合体を得た。上記ジメチルポリシロキサン重合体 10 質量部とノナン 90 質量部からなる「シリコン化合物ノナン溶液接着剤 No. 2」を得た。

【0048】

[基板の製造]

上記シリコン化合物ノナン溶液接着剤を用い、8 インチシリコン半導体基板（直径 200 mm、厚さ 725 μm ）上にスピコートにて 10 μm の膜厚で接着層を形成した。8 インチガラス基板（ガラスウエハ）を支持基板とし、この支持基板と、接着層を有するシリコン半導体基板とを真空接合装置内で 200℃にて接合し、シリコン半導体基板、接着層及び支持基板からなる積層体を作製した。その後、グラインダーを用いてシリコン半導体基板の裏面研削を行った。最終基板厚が 50 μm となるまでグラインドした。続いて、積層基板のうち、シリコン半導体基板を水平に固定しておき、支持基板を剥離した後、ノナンに 5 分間浸漬した後に乾燥させることにより、洗浄試験用シリコン半導体基板を作製した。この場合、接着層は支持基板に約 10 質量%付着して基板より除去され、基板に残存した接着層の約 99 質量%はノナン浸漬により除去されたが、洗浄試験用シリコン半導体基板には、約 1 質量%の接着層が残存した。なお、シリコン化合物ノナン溶液接着剤として、下記実施例 1～15 及び比較例 1～7 はシリコン化合物ノナン溶液接着剤 No. 1 を用い、実施例 16 はシリコン化合物ノナン溶液接着剤 No. 2 を用いた。

【0049】

[実施例 1]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた 500 ml フラスコに、1 質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液 0.43 g、イソドデカン 99.57 g を仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物 A を得た。

【0050】

[実施例 2]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた 500 ml フラスコに、1 質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液 0.72 g、イソドデカン 99.28 g を仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物 B を得た。

【0051】

[実施例 3]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液1.15g、イソドデカン98.85gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Cを得た。

【0052】

〔実施例4〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液2.87g、イソドデカン97.13gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Dを得た。

【0053】

〔実施例5〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.43g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル99.57gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Eを得た。

【0054】

〔実施例6〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.72g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル99.28gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Fを得た。

【0055】

〔実施例7〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液1.15g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル98.85gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Gを得た。

【0056】

〔実施例8〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液2.87g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル97.13gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Hを得た。

【0057】

〔実施例9〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化ナトリウム／2-プロパノール溶液1.74g、イソドデカン98.26gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Iを得た。

【0058】

〔実施例10〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／1-ブタノール溶液0.72g、1質量%水酸化ナトリウム／1-ブタノール溶液0.87g、イソドデカン98.41gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Jを得た。

【0059】

〔実施例11〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／1-ペンタノール溶液1.44g、1%水酸化ナトリウム／1-ペンタノール溶液0.87g、イソドデカン97.69gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Kを得た。

【0060】

〔実施例12〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／1-ヘキサノール溶液1.00g、イソドデカン99.00gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Lを得た。

10

20

30

40

50

【0061】

[実施例13]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液1.39g、イソオクタン98.61gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Mを得た。

【0062】

[実施例14]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.86g、イソノナン99.14gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Nを得た。

10

【0063】

[実施例15]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.72g、1質量%水酸化ナトリウム／2-プロパノール溶液0.52g、p-メンタン98.76gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Oを得た。

【0064】

[実施例16]

シリコン化合物ノナン溶液接着剤No. 2を塗布したシリコン半導体基板に対して、実施例3で得た洗浄剤組成物Cを用い、同様の洗浄試験を実施した。

20

【0065】

[比較例1]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、2-プロパノール溶液1.43g、イソドデカン98.57gを仕込み、室温で攪拌し洗浄剤組成物Rを得た。

【0066】

[比較例2]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.17g、イソドデカン99.83gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Sを得た。

30

【0067】

[比較例3]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液7.21g、イソドデカン92.79gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Tを得た。

【0068】

[比較例4]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、2-プロパノール1.43g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル98.57gを仕込み、室温で攪拌し洗浄剤組成物Uを得た。

40

【0069】

[比較例5]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液0.17g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル99.83gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Vを得た。

【0070】

[比較例6]

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化カリウム／2-プロパノール溶液7.21g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル92.79gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Wを得た。

50

【0071】

〔比較例7〕

攪拌装置、冷却装置及び温度計を取り付けた500mlフラスコに、1質量%水酸化ナトリウムカリウム／2-プロパノール溶液1.74g、水1.0g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル97.26gを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、洗浄剤組成物Xを得た。

【0072】

次に、上記で得られた実施例の洗浄剤組成物A～O及び比較例の洗浄剤組成物R～Xを用いて、上記シリコン半導体基板を超音波による洗浄を行った。超音波洗浄は、周波数1MHz×5分の条件で行った。各例の洗浄剤組成物について下記の基準により評価を行った。また、実施例3、6及び比較例2、4、7については、洗浄後のシリコン半導体基板とモールド材との接着力の測定を行った。その結果を表1、2（実施例）及び表3（比較例）に示す。なお、表中のNa及びKの濃度（ppm）は、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから換算した値である。

10

【0073】

〔洗浄剤組成物の外観〕

上記各例の洗浄剤組成物の外観について、目視にて確認した。沈澱物の析出や水層の分離等の不具合を確認し、異常が確認されなかった場合は「○」、異常が確認された場合は「×」で示した。

20

【0074】

〔洗浄後の基板表面の外観〕

上記各例の洗浄剤組成物を用いて、製造されたシリコン半導体基板の洗浄を行った。具体的には、シリコン半導体基板を洗浄剤組成物に5分間浸漬した後、シリコン半導体基板の表面を1分間純水で洗い流し、乾燥させた。乾燥後のシリコン半導体基板の表面を観察した。基板の表面に異常が無く、基板の表面がシリコン化合物ノナン溶液接着剤の塗布前と同等であれば「○」、基板の表面に曇りや腐食等の異常が確認された場合は「×」で示した。

【0075】

〔基板表面における洗浄性の評価：洗浄後の水接触角〕

上記各例の洗浄剤組成物を用いて、製造されたシリコン半導体基板の洗浄を行った。具体的には、シリコン半導体基板を洗浄剤組成物に5分間浸漬した後、シリコン半導体基板の表面を1分間純水で洗い流し、乾燥させた。乾燥後のシリコン半導体基板の表面の水接触角を確認した。洗浄前の水接触角は108°であり、表1～3に5分間浸漬・洗浄後の水接触角を示した。

30

【0076】

〔洗浄後の基板の表面分析：洗浄後の基板表面のシリコン含有率〕

上記各例の洗浄剤組成物を用いて、製造されたシリコン半導体基板の洗浄を行った。具体的には、シリコン半導体基板を洗浄剤組成物に5分間浸漬した後、シリコン半導体基板の表面を1分間純水で洗い流し、乾燥させた。乾燥後のシリコン半導体基板の表面を、X線光電子分光分析装置により分析を行った。洗浄前の基板表面におけるシリコン含有率は22質量%であり、洗浄後の基板表面におけるシリコン含有率が5質量%以下となれば許容範囲とする。表1～3に洗浄後の基板表面に残存したシリコン含有率を示した。

40

【0077】

〔洗浄後の基板とモールド材との接着力〕

上記各例の洗浄剤組成物を用いて、製造されたシリコン半導体基板の洗浄を行った。具体的には、シリコン半導体基板を洗浄剤組成物に5分間浸漬した後、シリコン半導体基板の表面を1分間純水で洗い流し、乾燥させた。乾燥後のシリコン半導体基板の表面に対して、モールド材（信越化学工業社製の製品名「SMC-375TGF-6」）を断面積φ5mmとなるように成型し、第1段階（120℃、30分）及び第2段階（165℃、3時間）の二段階により、上記モールド材を硬化させた。硬化後、DAGE社製の万能型ボン

50

ドテスター「S E R I E 4 0 0 0 P X Y」により、シリコン半導体基板とモールド材との接着力を測定した。なお、洗浄前のシリコン半導体基板の接着力は0.2MPaである。

【0078】

【表1】

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
シリコン化合物ノナン溶液接着剤		No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1
洗浄剤組成物		A	B	C	D	E	F	G	H	I
(C) 成分	水酸化カリウム	0.0043	0.0072	0.0115	0.0287	0.0043	0.0072	0.0115	0.0287	
	水酸化ナトリウム									0.0174
(B) 成分	2-プロパノール	0.430	0.710	1.14	2.84	0.43	0.710	1.14	2.84	1.72
	1-ブタノール									
	1-ペンタノール									
	1-ヘキサノール									
(A) 成分	イソドデカン	99.57	99.28	98.85	97.13					
	ジプロピレングリコールジメチルエーテル					99.57	99.28	98.85	97.13	98.26
	イソオクタン									
	イソノナン									
	p-メンタン									
洗浄剤組成物中アルカリ金属(K,Na)含有率 [ppm]		30	50	80	200	30	50	80	200	100
物性	洗浄剤組成物の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	洗浄後の基板表面の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	洗浄後の接触角 [°]	15	10	10	10	13	10	10	10	10
	洗浄後の基板表面のシリコン含有率 [%]	3	3	1	1	4	2	1	1	1
	洗浄後の基板とモールド材との接着力 [MPa]			>20			>20			

* 表中の各成分の数値は、質量%を示す。

【0079】

【表2】

		実 施 例							
		10	11	12	13	14	15	16	
シリコン化合物ノナン溶液接着剤		No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.2	
洗浄剤組成物		J	K	L	M	N	O	C	
(C) 成分	水酸化カリウム	0.0072	0.0144	0.0100		0.0086	0.0072	0.0115	
	水酸化ナトリウム	0.0087	0.0087		0.0139		0.0052		
(B) 成分	2-プロパノール				1.38	0.85	1.23	1.14	
	1-ブタノール	1.57							
	1-ペンタノール		2.29						
	1-ヘキサノール			0.99					
(A) 成分	イソドデカン	98.41	97.69	99.00				98.85	
	ジプロピレングリコールジメチルエーテル								
	イソオクタン				98.61				
	イソノナン					99.14			
	p-メンタン						98.76		
洗浄剤組成物中アルカリ金属(K,Na)含有率 [ppm]		100	150	70	80	60	80	80	
物性	洗浄剤組成物の外観	○	○	○	○	○	○	○	
	洗浄後の基板表面の外観	○	○	○	○	○	○	○	
	洗浄後の接触角 [°]	10	10	10	10	10	10	10	
	洗浄後の基板表面のシリコン含有率 [%]	2	2	1	3	3	2	1	
	洗浄後の基板とモールド材との接着力 [MPa]								

* 表中の各成分の数値は、質量%を示す。

【0080】

【表 3】

		比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7
シリコン化合物ノナン溶液接着剤		No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1
洗浄剤組成物		R	S	T	U	V	W	X
(C) 成分	水酸化カリウム		0.0017	0.0714		0.0017	0.0714	
	水酸化ナトリウム							0.0174
(B) 成分	2-プロパノール	1.43	0.172	7.14	1.43	0.172	7.14	1.72
	1-ブタノール							
	水							1.00
(A) 成分	イソドデカン	98.57	99.83	92.79				
	ジプロピレングリコールジメチルエーテル				98.57	99.83	92.79	97.26
洗浄剤組成物中アルカリ金属(K,Na)含有率 [ppm]		0	10	500	0	10	500	100
物性	洗浄剤組成物の外観	○	○	×	○	○	×	○
	洗浄後の基板表面の外観	○	○	×	○	○	×	×
	洗浄後の接触角 [°]	105	75	50	105	60	50	105
	洗浄後の基板表面のシリコン含有率 [%]	23	18	8	23	17	8	21
	洗浄後の基板とモールド材との接着力 [MPa]		0.5		0.3			0.3

* 表中の各成分の数値は、質量%を示す。

【0081】

上記表1～3の結果から分かるように、本発明（各実施例）の洗浄剤組成物を用いてシリコン半導体基板の洗浄を行うことにより、短時間で良好な洗浄性が得られると共に、基板を腐食することなく高効率でシリコン半導体基板の洗浄が可能となる。

また、洗浄後のシリコン半導体基板とモールド材との接着力については、本発明（実施例3，6）の方が比較例2，4，7よりも格段に高い接着力を示すことが分かる。

10

20