202146594

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202146594 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：110110433 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C09D9/00 (2006.01)* *C11D11/00 (2006.01)*
H01L21/311 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/23 日本 2020-050950

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：荻野浩司 OGINO, HIROSHI (JP) ；奧野貴久 OKUNO, TAKAHISA (JP) ；柳井昌樹 YANAI, MASAKI (JP) ；福田拓也 FUKUDA, TAKUYA (JP) ；緒方裕斗 OGATA, HIROTO (JP) ；森谷俊介 MORIYA, SHUNSUKE (JP) ；新城徹也 SHINJO, TETSUYA (JP) ；澤田和宏 SAWADA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法及剝離用組成物

(57)摘要

本發明係提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如用以從其表面上具有使用矽氧烷系接著劑所得之接著層之半導體基板上，適當且輕易地除去該接著層；並提供一種包含如此之洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法、及一種用於如此之洗淨方法之剝離用組成物。

該半導體基板之洗淨方法，其係包含使用含有含碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物之溶劑且不含有鹽之剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離之步驟；上述碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，使用直鏈狀碳氫化合物。

202146594

【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法及剝離用組成物

【中文】

本發明係提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如用以從其表面上具有使用矽氧烷系接著劑所得之接著層之半導體基板上，適當且輕易地除去該接著層；並提供一種包含如此之洗淨方法之加工後之半導體基板之製造方法、及一種用於如此之洗淨方法之剝離用組成物。

該半導體基板之洗淨方法，其係包含使用含有含碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物之溶劑且不含有鹽之剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離之步驟；上述碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，使用直鏈狀碳氫化合物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法及剝離用組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種半導體基板之洗淨方法、加工後之半導體基板之製造方法及剝離用組成物。

【先前技術】

【0002】 一直以來於二維平面方向上集積之半導體晶圓，以更進一步之集積化為目的，追求一種將平面進一步集積（積層）於三維方向之半導體集積技術。此三維積層，係藉由矽穿孔電極（TSV：through silicon via）進行接線，同時集積為多層之技術。集積為多層時，被集積之各晶圓係藉由研磨與已形成的電路面相反之側（即背面）而薄化，並積層薄化後之半導體晶圓。

【0003】 薄化前之半導體晶圓（在此亦簡稱為晶圓），為了以研磨裝置進行研磨而被接著於支撐體。此時的接著，須於研磨後能輕易地被剝離，因此被稱為暫時接著。此暫時接著，須能輕易地自支撐體拆除，若為了拆除而施加很大的力，則薄化後之半導體晶圓可能會發生斷裂或變形的情況，為了避免此種情況發生，須能輕易地被拆除。然而，當研磨半導體晶圓之背面時，發生因研磨應力而脫落或偏離的情況並不理想。因此，暫時接著所要求的性能，係能承受研磨時之應力，並於研磨後能輕易地被拆除。例如，要求對研磨時之平面方向具有高的應力（強的接著力），對拆除時之與平面方向相交之方向，即，對

縱方向具有低的應力（弱的接著力）之性能。此外，加工步驟中有時會達到150℃以上之高溫，故亦進一步要求耐熱性。

【0004】 如此之背景下，在半導體領域中，暫時接著劑主要使用能夠具備此等性能之聚矽氧烷系接著劑。並且，在使用聚矽氧烷系接著劑之聚矽氧烷系接著中，經常發生在將薄化後之基板剝離後接著劑殘留物殘存於基板表面的情形，為了避免後續步驟中之不良狀況，不斷開發出用於除去該殘留物並進行半導體基板表面之洗淨之洗淨劑組成物（例如專利文獻1、2）。專利文獻1中，已揭示一種含有極性非質子性溶劑及四級銨氫氧化物之矽氧烷樹脂的除去劑；專利文獻2中，已揭示一種含有氟化烷基・銨之硬化樹脂除去劑。然而，在近來的半導體領域中，始終對新的洗淨劑組成物存在迫切需求，且始終對有效的洗淨劑組成物及洗淨方法存在迫切需求。

【0005】 另一方面，半導體晶圓，係經由例如以金屬之導電性材料所成之凸塊球（bump ball）而與半導體晶片電連接，並使用具備如此之凸塊球之晶片，藉此實現半導體封裝的小型化。

關於此點，由如銅或錫等金屬製成之凸塊球存在因耐腐蝕性差，而存在會因用以除去支撐體或晶圓之接著劑殘留物之洗淨劑組成物而受到損傷的問題（專利文獻3），因此洗淨劑組成物或洗淨方法所追求之事項之一可列舉洗淨基板時不腐蝕凸塊球。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0006】

〔專利文獻 1〕國際公開第 2014/092022 號

〔專利文獻 2〕美國專利第 6818608 號

〔專利文獻 3〕韓國專利公開 2018-0066550 號

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0007】 本發明係有鑑於上述情事所為之發明，目的在於：提供一種半導體基板之洗淨方法，其係例如用於從其表面上具有使用矽氧烷系接著劑所得之接著層之半導體基板上，減少或抑制對半導體基板之凸塊之損傷，同時適當且輕易地除去該接著層；提供一種加工後之半導體基板之洗淨方法，其係包含如此之洗淨方法；以及提供一種剝離用組成物，其係用於如此之洗淨方法。

〔技術手段〕

【0008】 本發明人們為了解決上述課題反覆進行深入研究後，發現於使用含有溶劑且不含有鹽之剝離用組成物剝離接著層，特別係由含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）之矽氧烷系接著劑所得之硬化膜之接著層，並洗淨半導體基板時，使用碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物作為溶劑，藉此可減少或抑制對半導體基板之凸塊之損傷，同時可有效率地且輕易地剝離，從而完成本發明。

【0009】 亦即，本發明係提供：

1. 一種半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離的步驟，其特徵係，

上述剝離用組成物係含有溶劑且不含有鹽；且

上述溶劑係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

2. 如 1 所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

3. 如 1 或 2 所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；上述接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

4. 如 3 所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

5. 如 4 所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述矽氧烷系接著劑係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

6. 如 3~5 中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述接著劑組成物係含有剝離劑成分（B）。

7. 如 6 所述之半導體基板之洗淨方法，其中，上述接著劑組成物係含有相對於上述接著劑成分（S）為 25 質量%以上之上述剝離劑成分（B）。

8. 一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第 1 步驟，製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所得之接著層之積層體；

第 2 步驟，加工所得之積層體之半導體基板；

第 3 步驟，自支撐基板分離半導體基板及接著層；以及

第 4 步驟，使用剝離用組成物剝離半導體基板上之接著層；其特徵係

上述剝離用組成物，係含有溶劑且不含有鹽；且

上述溶劑係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

9. 如 8 所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

10. 如 8 或 9 所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；上述接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中之至少一種。

11. 如 10 所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

12. 如 11 所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述矽氧烷系接著劑，係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

13. 如 10~12 中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述接著劑組成物係含有剝離劑成分（B）。

14. 如 13 所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，上述接著劑組成物係含有相對於上述接著劑成分（S）為 25 質量%以上之上述剝離劑成分（B）。

15. 一種剝離用組成物，其係於將半導體基板洗淨時用以剝離上述半導體基板上之接著層，其特徵係，

含有溶劑且不含有鹽；且

上述溶劑係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

16. 如 15 所述之剝離用組成物，其中，上述碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

17. 如 15 或 16 所述之剝離用組成物，其中，上述接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；上述接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

18. 如 17 所述之剝離用組成物，其中，上述接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

19. 如 18 所述之剝離用組成物，其中，上述矽氧烷系接著劑係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

20. 如 19 所述之剝離用組成物，其中，上述接著劑組成物係含有剝離劑成分（B）。

21. 如 20 所述之剝離用組成物，其中，上述接著劑組成物係含有相對於上述接著劑成分（S）為 25 質量%以上之上述剝離劑成分（B）。

〔發明之效果〕

【0010】 藉由使用本發明之半導體基板之洗淨方法，例如可從其表面上具有使用矽氧烷系接著劑所得之接著層之半導體基板上，將該接著層適當且輕易地除去，因此可期待高效率且良好之半導體元件之製造。

尤其，具有接著層之半導體基板具備凸塊的情形，由於可避免或抑制對凸塊之損傷，同時可將該接著層適當且輕易地除去，因此可期待高效率且高可靠性並良好之半導體元件之製造。

【實施方式】

【0011】 本發明之半導體基板之洗淨方法，係包含使用剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離的步驟，且上述剝離用組成物含有溶劑且不含有鹽；上述溶劑係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

【0012】 半導體基板，係例如晶圓，其具體例可列舉直徑 300mm、厚度 770μm 左右之矽晶圓等，但不限於此。

【0013】 此種半導體基板上之接著層，係例如由含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜。

如此之接著劑成分（S），只要是用於此種用途則無特別限定，可列舉例如：矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑、酚樹脂系接著劑等。

此等之中，從晶圓等之加工時會表現理想的接著能力，且加工後可適當地剝離，進一步耐熱性亦優異之觀點而言，接著劑成分（S）理想為矽氧烷系接著劑。

【0014】 理想之態樣中，本發明所使用之接著劑組成物，其接著劑成分含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）；更理想之態樣中，因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）係含有聚矽氧烷（A1）及鉑族金屬系觸媒（A2），且上述聚矽氧烷（A1）含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元（Q 單元）、以 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元（M 單元）、以 $R^4R^5SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D 單元）及以 $R^6SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元（T 單元）所成群中一種或兩種以上之單元；且上述聚矽氧烷（A1）係含有聚有機矽氧烷（a1）及聚有

機矽氧烷（a2），且上述聚有機矽氧烷（a1）含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元（Q’單元）、以 $R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元（M’單元）、以 $R^{4'}R^{5'}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D’單元）及以 $R^{6'}SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元（T’單元）所成群中一種或兩種以上之單元，並同時含有選自上述 M’單元、D’單元及 T’單元所成群中至少一種，上述聚有機矽氧烷（a2）含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元（Q”單元）、以 $R^{1"}R^{2"}R^{3"}SiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元（M”單元）、以 $R^{4"}R^{5"}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D”單元）及以 $R^{6"}SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元（T”單元）所成群中一種或兩種以上之單元，並同時含有選自上述 M”單元、D”單元及 T”單元所成群中至少一種。

【0015】 R^1~R^6，為鍵結於矽原子之基團或原子，各自獨立表示烷基、烯基或氫原子。

【0016】 $R^{1'}$~$R^{6'}$，為鍵結於矽原子之基團，各自獨立表示烷基或烯基，惟 $R^{1'}$~$R^{6'}$之至少一個為烯基。

【0017】 $R^{1"}$~$R^{6"}$，為鍵結於矽原子之基團或原子，各自獨立表示烷基或氫原子，惟 $R^{1"}$~$R^{6"}$之至少一個為氫原子。

【0018】 烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者，惟以直鏈狀或支鏈狀烷基為理想，其碳數並無特別限定，但通常為 1~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0019】 直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、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，但不限於此等。

其中，理想為甲基。

【0020】 環狀烷基之具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等之環烷基；雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等之雙環烷基等，但不限於此等。

【0021】 烯基，可為直鏈狀、支鏈狀之任一者，其碳數並無特別限定，但通常為 2~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0022】 烯基之具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、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、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-

甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-異丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-二級丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-異丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-異丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-三級丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-異丙基-1-丙烯基、1-異丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基等，但不限於此等。

其中，理想為乙烯基、2-丙烯基。

【0023】 如上所述，聚矽氧烷（A1）含有聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2），而聚有機矽氧烷（a1）所含之烯基、及聚有機矽氧烷（a2）所含之氫原子（Si-H 基）係藉由鉑族金屬系觸媒（A2）經由矽氫化反應而形成交聯結構並硬化。

【0024】 聚有機矽氧烷（a1），係含有選自 Q’單元、M’單元、D’單元及T’單元所成群中一種或兩種以上之單元，並同時含有選自上述M’單元、D’單元及 T’單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷（a1），亦可組合使用兩種以上滿足如此條件之聚有機矽氧烷。

【0025】 選自Q’單元、M’單元、D’單元及T’單元所成群中兩種以上之理想組合，可列舉（Q’單元及 M’單元）、（D’單元及 M’單元）、（T’單元及 M’單元）、（Q’單元、T’單元及M’單元），但不限於此等。

【0026】 此外，於含有兩種以上聚有機矽氧烷（a1）所包含之聚有機矽氧烷之情形，理想為（Q’單元及M’單元）與（D’單元及M’單元）之組合、（T’單元及 M’單元）與（D’單元及 M’單元）之組合、（Q’單元、T’單元及 M’單元）與（T’單元及M’單元）之組合，但不限於此等。

【0027】 聚有機矽氧烷（a2），係含有選自 Q”單元、M”單元、D”單元及T”單元所成群中一種或兩種以上之單元，並同時含有選自上述 M”單元、D”單元及 T”單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷（a2），亦可組合使用兩種以上滿足如此條件之聚有機矽氧烷。

【0028】 選自 Q”單元、M”單元、D”單元及 T”單元所成群中兩種以上之理想組合，可列舉：（M”單元及 D”單元）、（Q”單元及 M”單元）、（Q”單元、T”

單元及 M”單元），但不限於此等。

【0029】 聚有機矽氧烷（a1），係由烷基及/或烯基鍵結於其矽原子之矽氧烷單元所構成，惟以 $R^{1'}$~$R^{6'}$表示之所有取代基中烯基之比例，理想為 0.1 莫耳%~50.0 莫耳%，更理想為 0.5 莫耳%~30.0 莫耳%，其餘之 $R^{1'}$~$R^{6'}$可為烷基。

【0030】 聚有機矽氧烷（a2），係由烷基及/或氫原子鍵結於其矽原子之矽氧烷單元所構成，惟以 $R^{1''}$~$R^{6''}$表示之所有取代基及取代原子中氫原子之比例，理想為 0.1 莫耳%~50.0 莫耳%，更理想為 10.0 莫耳%~40.0 莫耳%，其餘之 $R^{1''}$~$R^{6''}$可為烷基。

【0031】 聚矽氧烷（A1）係含有聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2），惟於理想態樣中，聚有機矽氧烷（a1）所含之烯基與聚有機矽氧烷（a2）所含之構成 Si-H 鍵結之氫原子之莫耳比，係在 1.0：0.5~1.0：0.66 之範圍。

【0032】 聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2）之重量平均分子量，通常分別為 500~1,000,000，惟從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，分別以 5,000~50,000 為理想。

又，本發明中之重量平均分子量及數平均分子量以及分散度，例如可使用凝膠滲透層析（GPC）裝置（東曹股份有限公司製之 EcoSEC，HLC-8320GPC）及 GPC 管柱（東曹股份有限公司製之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H），將管柱溫度設為 40℃，使用四氫呋喃作為溶離液（溶出溶劑），將流量（流速）設為 0.35mL/min，並使用聚苯乙烯（Sigma-Aldrich 公司製）作為標準樣品來進行測定。

【0033】 聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2）之黏度，通常分別為 10~1000000(mPa·s)，惟從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，分

別以 50~10000(mPa·s)為理想。又，本發明之黏度係於 25℃下由 E 型旋轉黏度計測定之值。

【0034】 聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2），係藉由矽氫化反應互相反應而成為膜。因此，其硬化機制，與例如經由矽醇基之機制不同，故任何一個矽氧烷皆不需含有矽醇基、或如烷氧基之藉由水解形成矽醇基之官能基。

【0035】 理想態樣中，接著劑成分（S）係同時含有上述之聚矽氧烷（A1）及鉑族金屬系觸媒（A2）。

如此之鉑系金屬觸媒，係用於促進聚有機矽氧烷（a1）之烯基與聚有機矽氧烷（a2）之 Si-H 基之間的矽氫化反應的觸媒。

【0036】 鉑系金屬觸媒之具體例，可列舉：鉑黑、四氯化鉑、氯鉑酸、氯鉑酸與一元醇之反應物、氯鉑酸與烯烴類之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等之鉑系觸媒，但並不限於此等。

鉑與烯烴類之錯合物，可列舉例如二乙烯基四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物，但並不限於此。

鉑族金屬系觸媒（A2）的量，相對於聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2）之合計量，通常在 1.0~50.0ppm 之範圍。

【0037】 聚有機矽氧烷成分（A），基於抑制矽氫化反應之進行為目的，亦可含有聚合抑制劑（A3）。

聚合抑制劑，只要可抑制矽氫化反應之進行則無特別限定，其具體例可列舉：1-乙炔基-1-環己醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等之炔醇等。

聚合抑制劑的量，相對於聚有機矽氧烷（a1）及聚有機矽氧烷（a2）之合

計量，從獲得其效果之觀點而言通常為 1000.0ppm 以上；從防止過度抑制矽氫化反應之觀點而言通常為 10000.0ppm 以下。

【0038】 本發明所使用之接著劑組成物亦可含有剝離劑成分（B）。藉由在本發明所使用之接著劑組成物中含有如此之剝離劑成分（B），可再現性良好且適當地剝離所獲得之接著層。

如此之剝離劑成分（B），典型而言，可列舉聚有機矽氧烷，其具體例可列舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，但不限於此等。

【0039】 剝離劑成分（B）之聚有機矽氧烷之重量平均分子量，通常為100000~2000000，惟從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，理想為200000~1200000，更理想為300000~900000；其分散度，通常為1.0~10.0，惟從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，理想為1.5~5.0，更理想為2.0~3.0。又，重量平均分子量及分散度可用上述之方法進行測定。

【0040】 含環氧基之聚有機矽氧烷，可列舉例如：含有以 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D^{10} 單元）者。

【0041】 R^{11}，為鍵結於矽原子之基團，表示烷基；R^{12}，為鍵結於矽原子之基團，表示環氧基或含有環氧基之有機基；烷基之具體例，可列舉如上述之例示。

【0042】 此外，含有環氧基之有機基中的環氧基，可不與其他環縮合而為獨立之環氧基，亦可如同 1,2-環氧環己基，為與其他環形成縮合環之環氧基。

【0043】 含有環氧基之有機基之具體例，可列舉：3-環氧丙氧基丙基（3-glycidoxypropyl）、2-（3,4-環氧環己基）乙基，但並不限於此等。

本發明中，含環氧基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉含環氧基之聚二甲基矽氧烷，但並不限於此。

【0044】 含環氧基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元（D^{10} 單元），但除了 D^{10} 單元以外，亦可含有上述 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

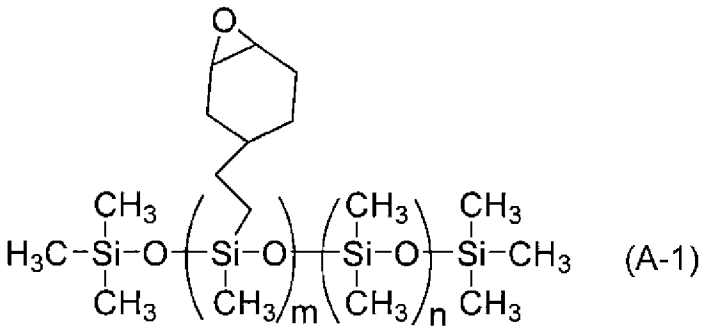
【0045】 理想態樣中，含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{10} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷等。

【0046】 含環氧基之聚有機矽氧烷，以環氧值為 0.1~5 之含環氧基之聚二甲基矽氧烷為理想，其重量平均分子量，通常為 1,500~500,000，惟從抑制接著劑組成物中之析出之觀點而言，理想為 100,000 以下

【0047】 含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：以式（A-1）表示之商品名 CMS-227（Gelest 公司製，重量平均分子量 27,000）、以式（A-2）表示之商品名 ECMS-327（Gelest 公司製，重量平均分子量 28,800）、以式（A-3）表示之商品名 KF-101（信越化學工業股份有限公司製，重量平均分子量 31,800）、以式（A-4）表示之商品名 KF-1001（信越化學工業股份有限公司製，重量平均分子量 55,600）、以式（A-5）表示之商品名 KF-1005（信越化學工業股份有限公司製，重量平均分子量 11,500）、以式（A-6）表示之商品名 X-22-343（信越化學工業股份有限公司製，重量平均分子量 2,400）、以式（A-7）表示之商品名 BY16-839（道康寧公司製，重量平均分子量 51,700）、以式（A-8）

表示之商品名 ECMS-327（Gelest 公司製，重量平均分子量 28,800）等，但並不限於此等。

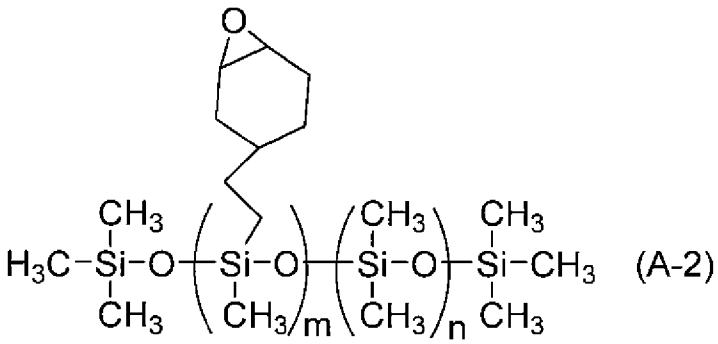
【0048】 〔化 1〕



(A-1)

（m 及 n 各為重複單元之數量。）

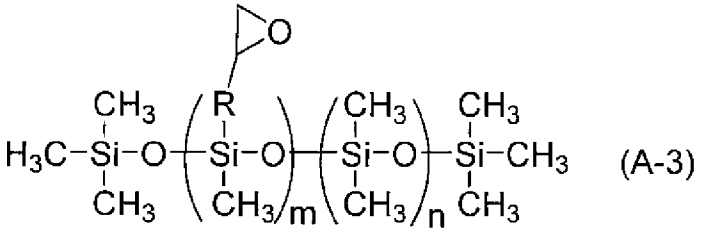
【0049】 〔化 2〕



(A-2)

（m 及 n 各為重複單元之數量。）

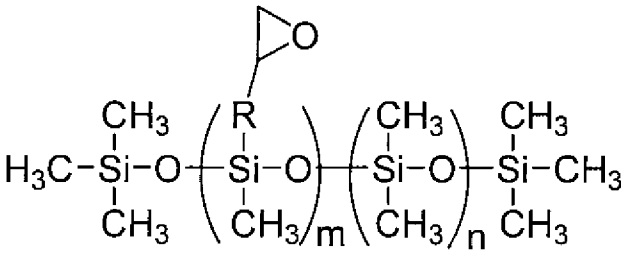
【0050】 〔化 3〕



(A-3)

（m 及 n 各為重複單元之數量；R 為碳數 1~10 之伸烷基。）

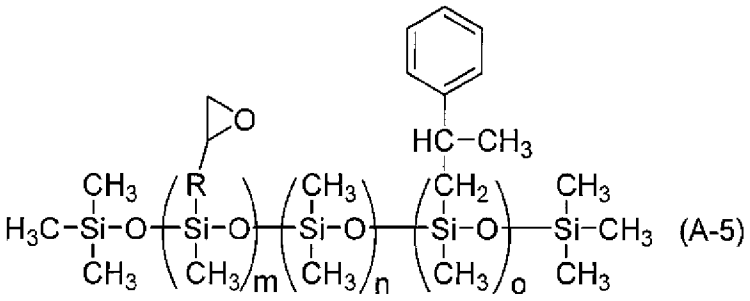
【0051】 〔化 4〕



(A-4)

（m 及 n 各為重複單元之數量；R 為碳數 1~10 之伸烷基。）

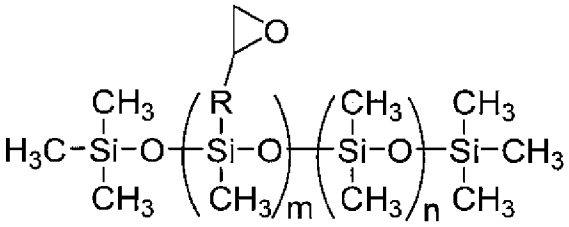
【0052】 〔化 5〕



(A-5)

（m、n 及 o 各為重複單元之數量；R 為碳數 1~10 之伸烷基。）

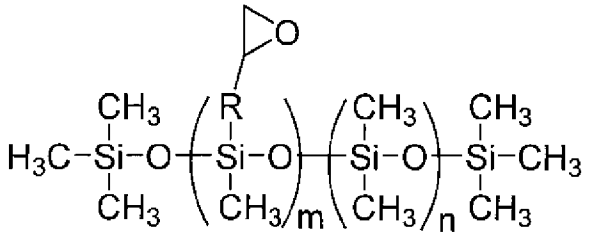
【0053】 〔化 6〕



(A-6)

（m 及 n 各為重複單元之數量；R 為碳數 1~10 之伸烷基。）

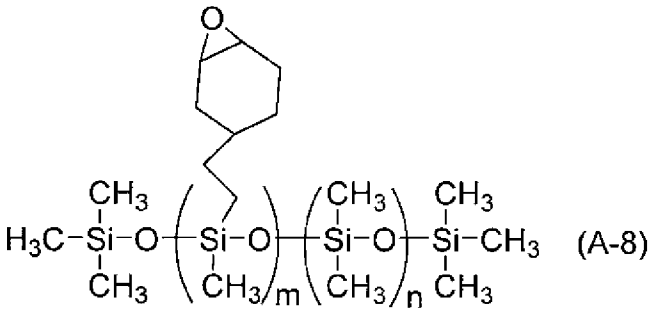
【0054】 〔化 7〕



(A-7)

（m 及 n 各為重複單元之數量；R 為碳數 1~10 之伸烷基。）

【0055】 〔化 8〕



(A-8)

（m 及 n 各為重複單元之數量。）

【0056】 含甲基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有以 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D^{200} 單元），理想為含有以 $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D^{20} 單元）者。

【0057】 R^{210} 及 R^{220}，為鍵結於矽原子之基團，各別獨立表示烷基，惟至少一者為甲基；烷基之具體例可列舉如上述之例示。

R^{21} 為鍵結於矽原子之基團，表示烷基；烷基之具體例可列舉如上述之例示。其中，R^{21} 以甲基為理想。

含甲基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉聚二甲基矽氧烷，但並不限於此。

【0058】 含甲基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元（D^{200} 單元或 D^{20} 單元），但除了 D^{200} 單元及 D^{20} 單元以外，亦可含有上述 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0059】 某一態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{200} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧

烷。

【0060】 理想態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由D^{20}單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有D^{20}單元及M單元之聚有機矽氧烷；含有D^{20}單元及T單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有D^{20}單元、Q單元、M單元及T單元之聚有機矽氧烷。

【0061】 含甲基之聚有機矽氧烷之黏度，通常為 1,000~2,000,000mm^2/s，但理想為 10,000~1,000,000mm^2/s。又，含甲基之聚有機矽氧烷，典型而言為由聚二甲基矽氧烷所成之二甲基矽油。此黏度之值係以動黏度表示，厘司（cSt）=mm^2/s。動黏度可用動黏度計測定。此外，亦可由黏度（mPa·s）除以密度（g/cm^3）求得。亦即，可由在25℃下所測定之E型旋轉黏度計所測之黏度及密度求得。可由算式：動黏度（mm^2/s）=黏度（mPa·s）/密度（g/cm^3）算出。

【0062】 含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：瓦克化學（Wacker Chemie）公司製之 WACKERSILICONE FLUID AK 系列、或信越化學工業股份有限公司製之二甲基矽油（KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968）、環狀二甲基矽油（KF-995）等，但並不限於此等。

【0063】 含苯基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有以 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元（D^{30}單元）者。

【0064】 R^{31} 為鍵結於矽原子之基團，表示苯基或烷基；R^{32} 為鍵結於矽原子之基團，表示苯基；烷基之具體例可列舉如上述之例示，但以甲基為理想。

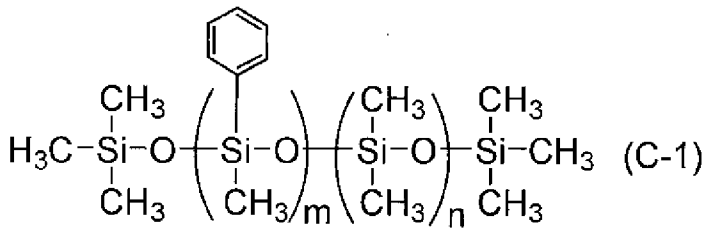
【0065】 含苯基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元（D^{30} 單元），但除了 D^{30} 單元以外，亦可含有上述 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0066】 理想態樣中，含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由D^{30}單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有D^{30}單元及M單元之聚有機矽氧烷；含有D^{30}單元及T單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有D^{30}單元、Q單元、M單元及T單元之聚有機矽氧烷。

【0067】 含苯基之聚有機矽氧烷之重量平均分子量，通常為1,500~500,000，惟從抑制接著劑組成物中之析出之觀點等而言，理想為100,000以下。

【0068】 含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：以式（C-1）表示之商品名 PMM-1043（Gelest 公司製，重量平均分子量 67,000，黏度 30,000mm^2/s）、以式（C-2）表示之商品名 PMM-1025（Gelest 公司製，重量平均分子量 25,200，黏度 500mm^2/s）、以式（C-3）表示之商品名 KF50-3000CS（信越化學工業股份有限公司製，重量平均分子量 39,400，黏度 3000mm^2/s）、以式（C-4）表示之商品名 TSF431（邁圖（MOMENTIVE）公司製，重量平均分子量 1,800，黏度 100mm^2/s）、以式（C-5）表示之商品名 TSF433（邁圖公司製，重量平均分子量 3,000，黏度 450mm^2/s）、以式（C-6）表示之商品名 PDM-0421（Gelest 公司製，重量平均分子量 6,200，黏度 100mm^2/s）、以式（C-7）表示之商品名 PDM-0821（Gelest 公司製，重量平均分子量 8,600，黏度 125mm^2/s）等，但並不限於此等。

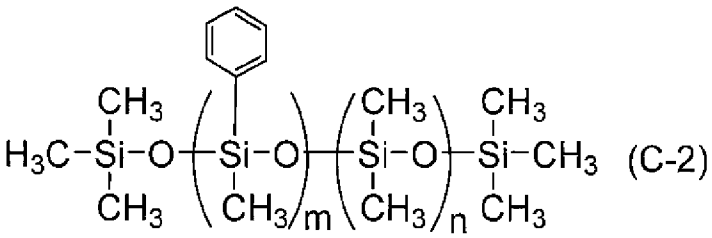
【0069】 〔化 9〕



(C-1)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

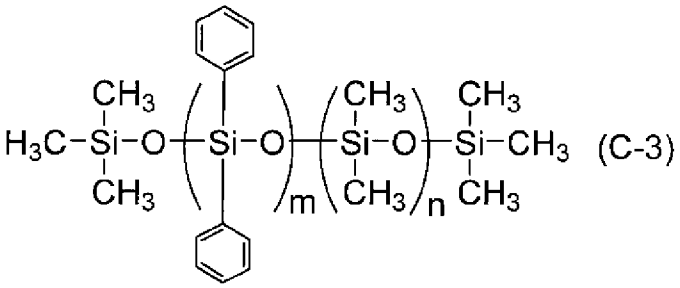
【0070】 〔化 10〕



(C-2)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

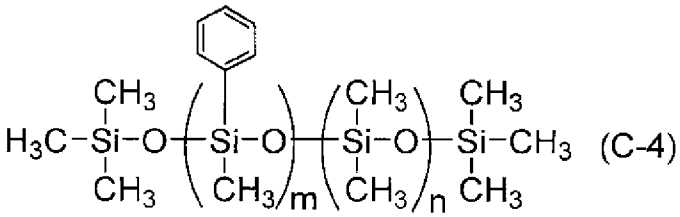
【0071】 〔化 11〕



(C-3)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

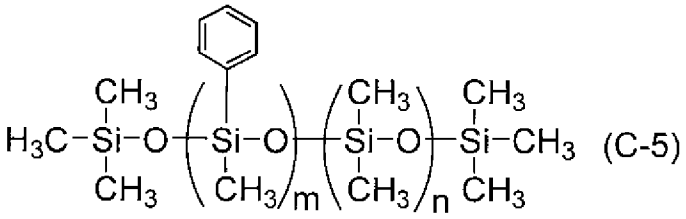
【0072】 〔化 12〕



(C-4)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

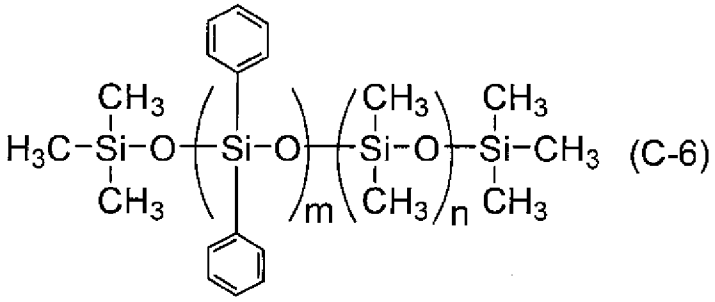
【0073】 〔化 13〕



(C-5)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

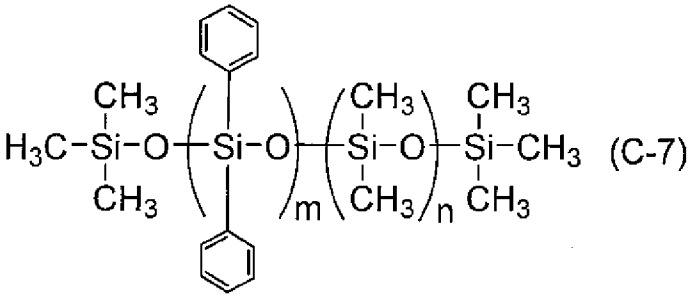
【0074】 〔化 14〕



(C-6)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

【0075】 〔化 15〕



(C-7)

（m 及 n 表示重複單元之數量。）

【0076】 理想態樣中，本發明所使用之接著劑組成物，係同時含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）及剝離劑成分（B）；更理想態樣中，剝離劑成分（B）含有聚有機矽氧烷。

【0077】 本發明所使用之接著劑組成物，能以任意之比率含有接著劑成分（S）及剝離劑成分（B），惟若考慮接著性與剝離性之平衡，成分（S）與成分（B）之比率，以質量比計，理想為 99.995:0.005~30:70，更理想為

99.9:0.1~75:25。

亦即，含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）之情形，成分（A）與成分（B）之比率，以質量比計，理想為 99.995:0.005~30:70，更理想為 99.9:0.1~75:25。

【0078】 本發明所使用之接著劑組成物，亦能以黏度之調整等為目的而含有溶劑，其具體例可列舉：脂肪族烴、芳香族烴、酮等，但不限於此等。

【0079】 更具體而言，可列舉：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、異十二烷、薄荷烷、檸檬烯、甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、異丙苯、MIBK（甲基異丁基酮）、乙酸丁酯、二異丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等，但不限於此等。如此之溶劑，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0080】 本發明所使用之接著劑組成物含有溶劑之情形，其含量，雖是思酌所期望之組成物之黏度、所採用之塗布方法、所製作之薄膜之厚度等而適宜地設定，但相對於組成物整體，係在 10~90 質量%左右之範圍。

【0081】 本發明所使用之接著劑組成物之黏度，在 25℃下通常為 500~20,000mPa·s，理想為 1,000~5,000mPa·s。本發明所使用之接著劑組成物之黏度，可考慮所使用之塗布方法、所期望之膜厚等各種要素，藉由變更所使用之有機溶劑種類或其等之比率、膜構成成分濃度等進行調整。

本發明中，膜構成成分係意指組成物中所含之溶劑以外之成分。

【0082】 本發明所使用之接著劑組成物，可藉由混合接著劑成分（S），於有使用時再混合剝離劑成分（B）及溶劑而製造。

其混合順序並無特別限定，惟可輕易地且再現性良好地製造接著劑組成物之方法之一例，可列舉例如：使接著劑成分（S）及剝離劑成分（B）溶解於溶

劑之方法；或使一部分的接著劑成分（S）及剝離劑成分（B）溶解於溶劑，並使剩餘的部分溶解於溶劑中，再將所獲得之溶液混合之方法，但不限於此等。又，調製接著劑組成物時，亦可在成分不會分解或變質之範圍內適宜地進行加熱。

本發明中，基於除去異物之目的，亦可於製造接著劑組成物之過程中或於混合所有成分後，使用次微米級的過濾器等進行過濾。

【0083】 本發明之半導體基板之洗淨方法，如上所述，其係包含使用剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離的步驟；且上述剝離用組成物含有溶劑且不含有鹽；上述溶劑係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

於此，碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，可為單獨一種，亦可為兩種以上。

【0084】 碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，只要係碳數 8~10，且不具有環狀構造則無特別限定者，可為直鏈狀或支鏈狀，惟從再現性良好地實現短時間內之剝離之觀點而言，理想為碳數 8~10 之直鏈狀碳氫化合物。若含有碳數 8 以上之環狀脂肪族碳氫化合物，則無法再現性良好地實現短時間內之剝離。此外，若碳數越高，則剝離時間越短；另一方面若碳數越低，則燃點越高，可能增加作業時的危險性。

【0085】 從再現性良好地實現更短時間內之接著層之剝離之觀點、化合物之取得容易性之觀點等而言，直鏈狀碳氫化合物之理想例可列舉正辛烷、正壬烷、正癸烷。

【0086】 本發明所使用之剝離用組成物所含之溶劑，係由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成者。

最理想係剝離用組成物所含之溶劑，理想為完全地僅由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所構成，而不含有其他溶劑作為雜質，惟藉由精製來提升純度亦存在極限，其在技術上為不可能。

因此，本發明中，上述剝離用組成物所含之溶劑，係有意用作溶劑者僅由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成，而並非連總體的碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所含之水、因結構上或性質上類似而不容易分離之有機溶劑等之雜質的情形都予以否定。

由於如此情事，上述剝離用組成物所含之溶劑中，碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物之含量，根據氣相層析所得之純度的值亦有可能不完全是 100%，通常為 94%以上，理想為 95%以上，更理想為 96%以上，更加理想為 97%以上，更進一步理想為 98%以上，更加進一步理想為 99%以上。

【0087】 本發明所使用之剝離用組成物係不含有鹽。

如此之鹽之具體例，可列舉用於此種用途者，典型而言，為基於促進除去接著層或接著層殘渣等之目的而添加之四丁基氫氧化銨、四丁基氟化銨（亦稱氟化四丁銨）等之銨鹽。

本發明所使用之剝離用組成物，由於含有碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，因此不需含有如此之鹽。

由於如此之鹽可能會對基板，尤其是對附有凸塊之基板等引起腐蝕等之損傷，因此於本發明中係使用不含有鹽之剝離用組成物。但是，於構成剝離用組成物之總體溶劑中從最開始就含有微量鹽作為雜質之情形，並非連其鹽的存在都予以否定。

【0088】 本發明中，藉由使半導體基板上之接著層連續地接觸剝離用組

成物而使該接著層膨潤，從而可自半導體基板剝離。

使半導體基板上之接著層連續地接觸剝離用組成物之方法，只要是半導體基板上之接著層以時間上連續性地接觸剝離用組成物則無特別限定；此時間上連續性，不僅限於接著層始終接觸剝離用組成物之情形，例如，亦包含接著層與有機溶劑之接觸進行一定時間後，暫時停止該接觸一次，然後再次進行該接觸之情形及重複此操作之情形；此外，不僅限於半導體基板上之接著層整體接觸剝離用組成物之情形，亦包含接著層之一部分接觸剝離用組成物之情形；惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言，半導體基板上之接著層以始終接觸剝離用組成物之態樣為理想；此外，半導體基板上之接著層整體以接觸剝離用組成物之態樣為理想。

【0089】 因此，本發明之理想態樣中，藉由將接著層浸漬於剝離用組成物而使半導體基板上之上述接著層膨潤，從而自半導體基板剝離，或者藉由將剝離用組成物連續地供給至接著層上而使半導體基板上之上述接著層膨潤，從而自半導體基板剝離。

【0090】 為了將半導體基板上之接著層浸漬於剝離用組成物，例如，可將附有接著層之半導體基板浸漬於剝離用組成物。

浸漬時間，只要是產生接著層之膨潤且可使接著層自半導體基板剝離則無特別限定，惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言為 5 秒以上；從程序上之生產量之觀點而言為 5 分以下。

【0091】 將半導體基板上之接著層浸漬於剝離用組成物時，可於剝離用組成物中移動附有接著層之半導體基板，使剝離用組成物對流，藉由超音波振動剝離用組成物等，從而促進接著層之剝離。

【0092】 為了於剝離用組成物中移動附有接著層之半導體基板，例如，可使用搖動洗淨機、槳式洗淨機等；若使用如此之洗淨機，藉由將載置附有接著層之半導體基板的檯子上下或左右地移動或旋轉，半導體基板上之接著層受到相對的對流，或者半導體基板上之接著層受到該移動或旋轉所生成之對流，從而不僅促進半導體基板上之接著層之膨潤，亦促進自半導體基板之接著層之剝離。

【0093】 為了使剝離用組成物對流，除了上述之搖動洗淨機或槳式洗淨機之外，例如，典型而言，可使用對流洗淨機，其係可實現在附有接著層之半導體基板固定於平台等之狀態下，藉由攪拌機使其周圍之剝離用組成物對流之狀態。

【0094】 為了藉由超音波使剝離用組成物振動，可使用超音波洗淨機或超音波探針，其條件通常為 20kHz~5MHz。

【0095】 為了將剝離用組成物連續地供給至半導體基板上之接著層上，可朝向半導體基板上之接著層而連續地接觸剝離用組成物。列舉一例而言：若為半導體基板上之接著層朝向上方之情形，例如從半導體基板上之接著層之上方（包含斜上方），藉由洗淨裝置之噴嘴等，將棒狀或霧狀之剝離用組成物供給，理想為將棒狀之剝離用組成物以時間上連續性地供給至半導體基板上之接著層之上。此情形之時間上連續性，亦不僅限於始終將剝離用組成物供給至半導體基板上之接著層上之情形，例如，亦包含剝離用組成物之供給進行一定時間後，暫時停止該供給一次，然後再次進行該供給之情形及重複此操作之情形；惟從再現性良好地實現更有效的洗淨之觀點而言，理想為剝離用組成物始終供給至半導體基板上之接著層上。

【0096】 將剝離用組成物以棒狀供給至半導體基板上之接著層之上時，其流量通常為 200~500mL/min。

【0097】 本發明之某態樣中，為了實現始終與剝離用組成物接觸之狀態，例如亦可使用蒸氣洗淨機而使半導體基板上之接著層與剝離用組成物之蒸氣接觸。

【0098】 本發明之半導體之洗淨方法，亦可包含將剝離後之接著層去除之步驟。

將剝離後之接著層去除之方法，只要可自半導體基板上除去剝離後之接著層，則無特別限定；將附有接著層之半導體基板浸漬於剝離用組成物之情形，可不必自剝離用組成物中取出半導體基板而去除剝離後之接著層，或者，亦可自剝離用組成物中取出半導體基板而去除剝離後之接著層。此時，亦存在僅透過自剝離用組成物中取出半導體基板，剝離後之接著層便會自然地殘留於剝離用組成物中，而可除去其大部分之情形。

【0099】 將剝離後之接著層除去之方法之具體例，可列舉以下方法：使用裝置來吸附或抽吸而進行除去、用氣槍等之氣體吹走而進行除去、藉上下或左右移動或旋轉半導體基板所產生之離心力等而進行除去等，但不限於此等。

【0100】 將剝離後之接著層除去後，若有必要可遵循常規方法進行半導體基板之乾燥等。

【0101】 本發明之半導體基板之洗淨方法所使用之剝離用組成物亦為本發明之標的。本發明之剝離用組成物係用以將半導體基板上之接著層自該半導體基板剝離，關於理想態樣及各條件係如上所述。本發明之剝離用組成物，若有必要可將構成該組成物之溶劑依任意之順序進行混合而製造。此時，若有必

要亦可進行過濾等。

【0102】 藉由使用以上說明之本發明之半導體基板之洗淨方法，可抑制對半導體基板、尤其是對半導體基板之凸塊之損傷，並可有效率地將半導體基板之基板上之接著層、尤其是將由含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）之矽氧烷系接著劑所獲得之硬化膜之接著層去除，並且可期待高效率且良好的半導體元件之製造。

【0103】 作為如此之本發明之洗淨方法的洗淨對象之半導體基板，除了上述之矽晶圓等之矽半導體基板以外，亦包含例如：鍺基板、鎵-砷基板、鎵-磷基板、鎵-砷-鋁基板、鍍鋁矽基板、鍍銅矽基板、鍍銀矽基板、鍍金矽基板、鍍鈦矽基板、形成有氮化矽膜之矽基板、形成有氧化矽膜之矽基板、形成有聚醯亞胺膜之矽基板、玻璃基板、石英基板、液晶基板、有機 EL 基板等各種基板。

【0104】 半導體製程中本發明之半導體基板之洗淨方法之使用例，可列舉用於 TSV 等半導體封裝技術之薄化等加工後之半導體基板的製造方法中之使用。

具體而言，經薄化等之加工之半導體基板的製造方法包含：第 1 步驟，製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著層之積層體；第 2 步驟，加工所獲得之積層體之半導體基板；第 3 步驟，分離加工後之半導體基板及接著層與支撐基板；以及第 4 步驟，自加工後之半導體基板上除去接著層並洗淨加工後之半導體基板；且此第 4 步驟中，使用本發明之半導體基板之洗淨方法。

【0105】 於第 1 步驟中用以形成接著層之接著劑組成物，雖可使用上述

之各種接著劑，惟本發明之半導體基板的洗淨方法，係對去除由聚矽氧烷系接著劑所獲得之接著層有效，且對去除由含有因矽氫化反應而硬化之成分（A）之聚矽氧烷系接著劑所獲得之接著層更有效。

因此，以下針對利用使用聚矽氧烷系接著劑（接著劑組成物）而獲得之接著層來製造加工後之半導體基板時，藉由本發明之洗淨方法去除該接著層之例子進行說明，但本發明並不限於此。

【0106】 首先，針對製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所獲得之接著層之積層體的第 1 步驟進行說明。

【0107】 於某態樣中，如此之第 1 步驟係包含：於半導體基板或支撐基板之表面塗布接著劑組成物而形成接著劑塗布層之步驟；以及將半導體基板及支撐基板經由接著劑塗布層接合，並在實施加熱處理及減壓處理之至少一者的同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重從而使其密著，然後，實施後加熱處理，藉此形成積層體之步驟。

於其他態樣中，如此之第 1 步驟係例如包含：於半導體基板之晶圓之電路面塗布接著劑組成物，並將其加熱而形成接著劑塗布層之步驟；於支撐基板之表面塗布剝離劑組成物，並將其加熱而形成剝離劑塗布層之步驟；以及對半導體基板之接著劑塗布層及支撐基板之剝離劑塗布層實施加熱處理及減壓處理之至少一者的同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重而使其密著，然後，實施後加熱處理，藉此形成積層體之步驟。又，雖各別於半導體基板上塗布接著劑組成物並進行加熱、於支撐基板上塗布剝離劑組成物並進行加熱，惟亦可於任一者之基板各別依次進行接著劑組成物及剝離劑組成物之塗布及加熱。

上述各態樣中，要採用加熱處理、減壓處理、兩者並用中哪一種處理條件，係思酌接著劑組成物之種類及剝離劑組成物之具體組成、由兩組成物所獲得之膜之相容性、膜厚、所求之接著強度等各種狀況後而決定。

【0108】 於此，例如半導體基板為晶圓，支撐基板為支撐體。塗布接著劑組成物之標的，可為半導體基板及支撐基板中任一者或者兩者。

【0109】 晶圓，可列舉例如：直徑 300mm、厚度 770μm 左右之矽晶圓或玻璃晶圓，但不限於此等。

尤其是，本發明之半導體基板之洗淨方法，可於抑制對附有凸塊之半導體基板的凸塊之損傷，同時可有效地洗淨基板。

如此之附有凸塊之半導體基板之具體例，可列舉：具有球凸塊、印刷凸塊、柱形凸塊（stud bump）、鍍凸塊等之凸塊之矽晶圓；通常可從凸塊高度 1~200μm 左右、凸塊直徑 1~200μm、凸塊間距（bump pitch）1~500μm 的條件中適宜地選擇。

鍍凸塊之具體例，可列舉：SnAg（錫銀）凸塊、SnBi（錫鉍）凸塊、Sn（錫）凸塊、AuSn（金錫）凸塊等以 Sn（錫）為主體之合金鍍等，但並不限於此等。

【0110】 支撐體（載體），並無特別限定，可列舉例如：直徑 300mm、厚度 700mm 左右之矽晶圓，但並不限於此。

【0111】 剝離劑組成物，可列舉含有用於此種用途之剝離劑成分之組成物。

【0112】 塗布方法並無特別限定，但通常為旋轉塗布法。又，亦可採用另外以旋轉塗布法等形成塗布膜，再貼覆片材狀塗布膜之方法，此亦稱為塗布

或塗布膜。

【0113】 已塗布之接著劑組成物之加熱溫度，係根據接著劑組成物所含之接著劑成分之種類及量、是否含有溶劑、所期望之接著層厚度等而異，故不能一概地規定，但通常為 80~150℃，其加熱時間通常為 30 秒~5 分。

【0114】 已塗布之剝離劑組成物之加熱溫度，係根據交聯劑、酸產生劑、酸等之種類及量、是否含有溶劑、所期望之剝離層厚度等而異，故不能一概地規定，惟從實現合適之硬化之觀點而言為 120℃以上；從防止過度硬化之觀點而言為 260℃以下；其加熱時間通常為 1~10 分。

加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

【0115】 塗布接著劑組成物，再將其加熱而獲得之接著劑塗布層之膜厚，通常為 5~500μm。

【0116】 塗布剝離劑組成物，再將其加熱而獲得之剝離劑塗布層之膜厚，通常為 5~500μm。

【0117】 加熱處理，考慮到使接著劑塗布層軟化而實現與剝離劑塗布層適宜地貼合之觀點、實現剝離劑塗布層之合適的硬化之觀點等，通常係在 20~150℃的範圍內適宜地決定。尤其是，從抑制、避免接著劑成分或剝離劑成分之過度硬化或不必要之變質之觀點而言，理想為 130℃以下，更理想為 90℃以下；其加熱時間，從確實地表現接著能力或剝離能力之觀點而言，通常為 30 秒以上，理想為 1 分以上，惟從抑制接著層或其他部件之變質之觀點而言，通常為 10 分以下，理想為 5 分以下。

【0118】 減壓處理，可使半導體基板、接著劑塗布層及支撐基板，或者使半導體基板、接著劑塗布層、剝離劑塗布層及支撐基板暴露在 10~10,000Pa

之氣壓下。減壓處理的時間，通常為 1~30 分。

【0119】 本發明之理想態樣中，基板與塗布層、或者塗布層彼此之間，理想係藉由減壓處理進行貼合，更理想係藉由並用加熱處理與減壓處理進行貼合。

【0120】 半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重，只要是不會對半導體基板及支撐基板與其等之間的層造成不良影響，且可使此等確實地密著之荷重則無特別限定，通常在 10~1000N 之範圍內。

【0121】 後加熱溫度，從獲得充分的硬化速度之觀點而言，理想為 120℃以上；從防止基板、接著劑成分、剝離劑成分等之變質之觀點而言，理想為 260℃以下。加熱時間，從實現硬化所帶來之晶圓之適宜接合之觀點而言，通常為 1 分以上；進一步從接著劑之物性穩定化之觀點等而言，理想為 5 分以上；從避免因過度加熱而對接著層造成不良影響等之觀點而言，通常為 180 分以下，理想為 120 分以下。加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

又，後加熱處理之一目的，係使接著劑成分（S）更適宜地硬化。

【0122】 接著，對加工使用以上說明之方法所獲得之積層體之半導體基板的第 2 步驟進行說明。

施於本發明所使用之積層體之加工之一例，可列舉與半導體基板表面之電路面為相反之背面的加工，典型而言可列舉藉由研磨晶圓背面來薄化晶圓。使用如此之薄化後之晶圓進行矽穿孔電極（TSV）等之形成，接著自支撐體剝離薄化晶圓以形成晶圓之積層體，從而實行三維安裝。此外，於此前後亦進行晶圓背面電極等之形成。雖於晶圓之薄化及 TSV 製程中會在接著於支撐體之狀態下負荷 250~350℃的熱，惟用於本發明之積層體所含之接著層具有對該熱之耐

熱性。

例如，直徑300mm、厚度770μm左右之晶圓，可研磨與表面之電路面為相反之背面，使其薄化至厚度80~4μm左右。

【0123】 針對分離加工後之半導體基板及接著層與支撐基板的第 3 步驟進行說明。

第3步驟，係將加工後之半導體基板及接著層、與支撐基板分離。此時，積層體中包含剝離層之情形，通常亦將剝離層與支撐基板同時去除。

將加工後之半導體基板及接著層、與支撐基板分離之方法，可在接著層及與和其相接之剝離層或支撐基板之間剝離；如此之剝離方法，可列舉：雷射剝離、藉由具有銳部之機材之機械性剝離、以人工撕揭之剝離等，但並不限於此等。

【0124】 接著，針對除去加工後之半導體基板上之接著層，並洗淨加工後之半導體基板的第4步驟進行說明。

第4步驟，係藉由本發明之洗淨方法去除半導體基板上之接著層的步驟，具體而言，例如藉由本發明之洗淨方法來有效率地去除薄化基板上之接著層。此時之各條件係如上所述。

【0125】 第4步驟後，若有必要，亦可藉由含有鹽之洗淨劑組成物除去殘留於半導體基板上之接著層殘渣，惟須注意不會對半導體基板、尤其是具有凸塊的半導體基板之凸塊造成損傷。

【0126】 本發明之加工後之半導體基板之製造方法雖具備上述之第1步驟至第4步驟，但亦可包含此等步驟以外之步驟。此外，與第1步驟至第4步驟相關之上述構成要素及方法要素，只要是在不脫離本發明之宗旨之範圍內，

可進行各種變更。

〔實施例〕

【0127】 以下，列舉實施例及比較例以說明本發明，惟本發明並不僅限於下述實施例。又，本發明所使用之裝置及用於剝離用組成物之溶劑經氣相層析所得之純度，係如下所述：

〔裝置〕

（1）自轉公轉攪拌機：新基（THINKY）股份有限公司製之自轉公轉攪拌機ARE-500

（2）黏度計：東機產業股份有限公司製之旋轉黏度計TVE-22H

（3）攪拌機：AS ONE股份有限公司製之可變式攪拌轉子1-1186-12

（4）光學顯微鏡：奧林巴斯（Olympus）股份有限公司製之半導體/FPD檢查顯微鏡MX61L

【0128】 〔溶劑〕

正辛烷：東京化成工業股份有限公司製，純度＞98.5%

環辛烷：東京化成工業股份有限公司製，純度＞98.0%

正壬烷：富士軟片和光純藥工業股份有限公司製，純度＞98.0%

正癸烷：三協化學股份有限公司製，純度＞97.0%

2-辛酮：東京化成工業股份有限公司製，純度＞98.0%

己酸丁酯：東京化成工業股份有限公司製，純度＞98.0%

正辛酸乙酯：東京化成工業股份有限公司製，純度＞98.0%

【0129】 〔1〕接著劑組成物之調製

〔調製例1〕

於自轉公轉攪拌機專用600mL攪拌容器中添加：作為（a1）的含乙烯基之MQ樹脂（瓦克化學公司製）95g、作為溶劑的對薄荷烷（日本萜類化學（Nippon Terpene Chemicals）股份有限公司製）93.4g及作為（A2）的1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇（東京化成工業股份有限公司製）0.41g，並以自轉公轉攪拌機攪拌5分鐘。

於所獲得之混合物中添加：作為（a2）的黏度100mPa·s之含SiH基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）19.0g、作為（a1）的黏度200mPa·s之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）29.5g、作為（B）的為聚二甲基矽氧烷之黏度1000000mm^2/s之聚有機矽氧烷（瓦克化學公司製，商品名AK1000000）65.9g、作為（A3）的1-乙炔基-1-環己醇（瓦克化學公司製）0.41g，並以自轉公轉攪拌機進一步攪拌5分鐘。

然後，於所獲得之混合物中添加：作為（A2）的鉑觸媒（瓦克化學公司製）0.20g及作為（a1）的黏度1000mPa·s之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）17.7g以自轉公轉攪拌機攪拌5分鐘而另外獲得之混合物的14.9g；並以自轉公轉攪拌機進一步攪拌5分鐘，再以尼龍過濾器300網目過濾所獲得之混合物而獲得接著劑組成物。

【0130】 〔2〕評價用基板之製作

〔製造例1〕

於作為裝置側之晶圓的4cm×4cm矽晶圓（厚度775μm）上，以旋轉塗布機塗布調製例1中所獲得之組成物，並使用加熱板以120℃加熱1.5分鐘，接著以200℃加熱10分鐘，而於晶圓上形成厚度60μm之薄膜，從而獲得附有接著層之

晶圓。

【0131】〔製造例2〕

切割附有凸塊之基板以準備4cm×4cm之樣品基板。又，每一個樣品基板之凸塊的數量為5044個，且凸塊之結構係：柱部由銅所成，蓋部由錫銀（銀1.8質量%）所成，以及柱與蓋之間由鎳所成。

【0132】〔3〕剝離時間之測量

〔實施例1〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為實施例1之剝離用組成物的正辛烷9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為10秒。

【0133】〔比較例1〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為比較例1之剝離用組成物的環辛烷9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為40秒。

【0134】〔實施例2〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為實施例2之剝離用組成物的正壬烷9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為13秒。

【0135】〔實施例3〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為實施例3之剝離用組成物的正癸烷9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為18秒。

【0136】〔比較例2〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為比較例2之剝離用組成物的2-辛酮9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為38秒。

【0137】〔比較例3〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為比較例3之剝離用組成物的己酸丁酯9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為36秒。

【0138】 〔比較例4〕

將製造例1中製作之附有接著層的晶圓，浸漬於作為比較例4之剝離用組成物的正辛酸乙酯9mL，並測量出至接著層開始從晶圓上剝離為止之時間為38秒。

【0139】 實施例及比較例之結果示於表 1。如表 1 所示，使用剝離用組成物之溶劑由碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成之剝離用組成物的情形（實施例 1~3），與使用不含有碳數 8~10 之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，而是含有與該直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物具有相同程度之碳數之化合物之剝離用組成物的情形（比較例 1~4）相比，半導體基板上之接著層之剝離時間極短。

【0140】 〔表 1〕

	溶劑之種類	剝離時間(秒)
實施例 1	正辛烷	10
比較例 1	環辛烷	40
實施例 2	正壬烷	13
實施例 3	正癸烷	18
比較例 2	2-辛酮	38
比較例 3	己酸丁酯	36
比較例 4	正辛酸乙酯	38

【0141】 〔4〕對凸塊有無損傷之確認

將製造例 2 中製作之樣品基板，各別浸漬於實施例 1~3 之剝離用組成物 9mL，靜置一小時後以異丙醇及丙酮洗淨，再以光學顯微鏡觀察有無凸塊損傷。其結果，係無論在任一基板中皆未觀察到凸塊損傷。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種半導體基板之洗淨方法，其係包含使用剝離用組成物將半導體基板上之接著層剝離之步驟，其特徵係，

該剝離用組成物係含有溶劑且不含有鹽；且

該溶劑係由碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

【請求項2】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

【請求項3】如請求項1所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；該接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

【請求項4】如請求項3所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

【請求項5】如請求項4所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該矽氧烷系接著劑係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

【請求項6】如請求項3至5中任一項所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著劑組成物，係含有剝離劑成分（B）。

【請求項7】如請求項6所述之半導體基板之洗淨方法，其中，該接著劑組成物，係含有相對於該接著劑成分（S）為25質量%以上之該剝離劑成分（B）。

【請求項8】一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第1步驟，製造具備半導體基板、支撐基板、及由接著劑組成物所得之接著層之積層體；

第2步驟，加工所得之積層體之半導體基板；

第3步驟，自支撐基板分離半導體基板及接著層；以及

第4步驟，使用剝離用組成物剝離半導體基板上之接著層；其特徵係

該剝離用組成物，係含有溶劑且不含有鹽；且

該溶劑係由碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

【請求項9】如請求項8所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

【請求項10】如請求項8所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；該接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中之至少一種。

【請求項11】如請求項10所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

【請求項12】如請求項11所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該矽氧烷系接著劑，係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

【請求項13】如請求項10至12中任一項所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著劑組成物係含有剝離劑成分（B）。

【請求項14】如請求項13所述之加工後之半導體基板之製造方法，其中，該接著劑組成物係含有相對於該接著劑成分（S）為25質量%以上之該剝離劑成分（B）。

【請求項15】一種剝離用組成物，其係於將半導體基板洗淨時用以剝離該半導體基板上之接著層，其特徵係，

含有溶劑且不含有鹽；且

該溶劑係由碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物所成。

【請求項16】如請求項15所述之剝離用組成物，其中，該碳數8~10之直鏈狀脂肪族飽和碳氫化合物，係選自正辛烷、正壬烷及正癸烷中之至少一種。

【請求項17】如請求項15所述之剝離用組成物，其中，該接著層為使用含有接著劑成分（S）之接著劑組成物所得之膜；該接著劑成分（S）係含有選自矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑及酚樹脂系接著劑中至少一種。

【請求項18】如請求項17所述之剝離用組成物，其中，該接著劑成分（S）係含有矽氧烷系接著劑。

【請求項19】如請求項18所述之剝離用組成物，其中，該矽氧烷系接著劑係含有因矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A）。

【請求項20】如請求項19所述之剝離用組成物，其中，該接著劑組成物係含有剝離劑成分（B）。

【請求項21】如請求項20所述之剝離用組成物，其中，該接著劑組成物係含有相對於該接著劑成分（S）為25質量%以上之該剝離劑成分（B）。