



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월28일  
(11) 등록번호 10-2669766  
(24) 등록일자 2024년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C11D 7/50 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)  
C11D 3/28 (2006.01) C11D 3/43 (2006.01)  
C11D 7/26 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)  
H01L 21/304 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C11D 7/50 (2013.01)  
C11D 3/2068 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7002686  
(22) 출원일자(국제) 2020년07월30일  
심사청구일자 2022년01월25일  
(85) 번역문제출일자 2022년01월25일  
(65) 공개번호 10-2022-0025847  
(43) 공개일자 2022년03월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/029340  
(87) 국제공개번호 WO 2021/039274  
국제공개일자 2021년03월04일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-154914 2019년08월27일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020160070386 A

(73) 특허권자  
가부시끼가이샤 레조낙  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방  
1고  
(72) 발명자  
하야시, 코타로  
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1쵸메 13반  
9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이  
(74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

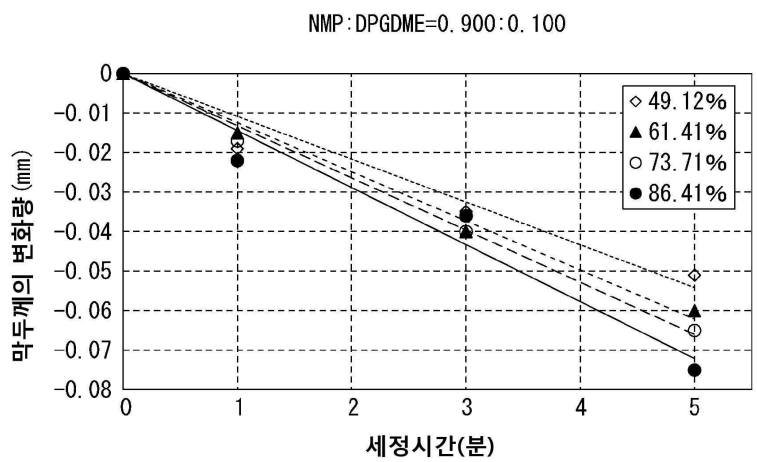
심사관 : 박애영

(54) 발명의 명칭 조성물, 및 접착성 폴리머의 세정 방법

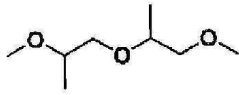
(57) 요약

접착제 표면과의 친화성이 우수하고, 높은 에칭 속도를 달성할 수 있는 조성물이 제공된다. 일실시양태의 조성물은 제4급 불화 알킬암모늄 또는 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물과, 비프로톤성 용매로서 (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물, 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르를 포함하고, (B)디프로필렌글리콜 (뒷면에 계속)

대표도 - 도6



디메틸에테르에 있어서 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 50질량% 이상이다.



(1)

(52) CPC특허분류

- C11D 3/28* (2013.01)
- C11D 3/43* (2013.01)
- C11D 7/26* (2013.01)
- C11D 7/32* (2013.01)
- H01L 21/304* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

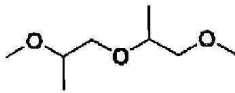
- KR1020160073288 A
- KR1020190046723 A
- KR1020150071022 A
- JP2004000969 A

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제4급 불화 알킬암모늄 또는 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물과, 비프로톤성 용매로서 (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아마이드 화합물, 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르를 포함하는 조성물로서, 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르에 있어서 식(1):



(1)

로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 50질량% 이상인 조성물.

**청구항 2**

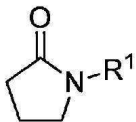
제 1 항에 있어서,

식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 60질량% 이상인 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (A)N-치환 아마이드 화합물이 식(2):



(2)

(식(2)에 있어서, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

로 나타내어지는 2-피롤리돈 유도체 화합물인 조성물.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 (A)N-치환 아마이드 화합물이, 식(2)에 있어서 R<sup>1</sup>이 메틸기 또는 에틸기인 2-피롤리돈 유도체 화합물인 조성물.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제4급 불화 알킬암모늄의 함유량이 0.01~10질량%인 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제4급 불화 알킬암모늄이  $R^2R^3R^4R^5N^+F^-$ 로 나타내어지는 불화 테트라알킬암모늄이며,  $R^2 \sim R^5$ 가 각각 독립해서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 및 n-부틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 알킬기인 조성물.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 비프로톤성 용매 100질량%에 대해서, 상기 (A)N-치환 아마이드 화합물의 함유량이 50~95질량%이며, 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르의 함유량이 5~50질량%인 조성물.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

접착성 폴리머의 분해 세정 조성물인 조성물.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

상기 접착성 폴리머가 폴리오르가노실록산 화합물인 조성물.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조성물을 이용하여 기재 상의 접착성 폴리머를 세정하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는 조성물, 및 접착성 폴리머의 세정 방법에 관한 것이다. 특히, 본 개시는 반도체 웨이퍼의 박형화 프로세스에 있어서, 디바이스 웨이퍼 상에 잔류한 디바이스 웨이퍼와 지지 웨이퍼(캐리어 웨이퍼)의 가접착에 사용되는 접착성 폴리머를 포함하는 접착제를 분해 세정하기 위해서 사용할 수 있는 조성물, 및 상기 조성물을 사용한 접착성 폴리머의 세정 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체의 고밀도화를 위한 3차원 실장기술에 있어서는 반도체 웨이퍼의 1매당 두께가 얇게 되고, 실리콘 관통 전극(TSV)에 의해 결선된 복수의 반도체 웨이퍼가 적층되어 있다. 구체적으로는 반도체 디바이스를 형성한 디바이스 웨이퍼의 디바이스를 형성시키고 있지 않은 면(이면)을 연마에 의해 박형화한 후, 그 이면에 TSV를 포함하는 전극 형성이 행해진다.

[0003] 디바이스 웨이퍼의 이면의 연마 공정에 있어서는 디바이스 웨이퍼에 기계적 강도를 부여하기 위해서, 캐리어 웨이퍼라고도 불리는 지지 웨이퍼가 디바이스 웨이퍼의 반도체 디바이스 형성면에 접착제를 이용하여 가접착된다. 지지 웨이퍼로서 예를 들면 유리 웨이퍼 또는 실리콘 웨이퍼가 사용된다. 연마 공정 후, 필요에 따라 디바이스 웨이퍼의 연마면(이면)에 Al, Cu, Ni, Au 등을 포함하는 금속 배선 또는 전극 패드, 산화막, 질화막 등의 무기막, 또는 폴리이미드 등을 포함하는 수지층이 형성된다. 그 후에 디바이스 웨이퍼의 이면을, 링 프레임에 의해 고정된 아크릴 접착층을 갖는 테이프에 접합함으로써, 디바이스 웨이퍼가 테이프에 고정된다. 그 후에 디바이스 웨이퍼는 지지 웨이퍼로부터 분리되고(디본딩), 디바이스 웨이퍼 상의 접착제는 박리되고, 디바이스 웨이퍼 상의 접착제의 잔류물은 세정제를 이용하여 세정 제거된다.

[0004] 디바이스 웨이퍼의 가접착 용도에는 내열성이 양호한 폴리오르가노실록산 화합물을 접착성 폴리머로서 포함하는 접착제가 사용된다. 특히, 접착제가 가교된 폴리오르가노실록산 화합물인 경우, Si-O 결합의 절단 및 용제에 의한 분해 생성물의 용해의 2개의 작용이 세정제에 요구된다. 그러한 세정제로서, 예를 들면 테트라부틸암모늄플루오라이드(TBAF) 등의 불소계 화합물을 극성의 비프로톤성 용매에 용해시킨 것을 들 수 있다. TBAF의 불화물 이온은 Si-F 결합 생성을 통한 Si-O 결합의 절단에 관여하는 점에서, 세정제에 예칭 성능을 부여할 수 있다. 극성 비프로톤성 용매는 TBAF를 용해할 수 있고, 또한 불화물 이온에 대해서 수소 결합을 통한 용매화를 형성하지 않는 점에서, 불화물 이온의 반응성을 높일 수 있다.

- [0005] 특허문헌 1(일본 특허공개 2014-133855호 공보)에는 극성 비프로톤성 용매에 테트라알킬암모늄히드록시드를 용해시킨 실록산 수지의 세정액이 기재되어 있다.
- [0006] 특허문헌 2(일본 특허공표 2015-505886호 공보)에는 TBAF를 에스테르 또는 케톤에 용해시킨 폴리실록산의 세정액이 기재되어 있다.
- [0007] 특허문헌 3(일본 특허공개 2004-000969호 공보)에는 TBAF를 프로필렌글리콜 알킬에테르아르코에이트에 용해시킨 세정액이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2014-133855호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2015-505886호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2004-000969호 공보

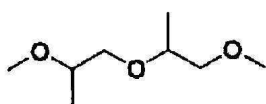
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] TBAF 등의 불소 화합물 및 용매를 포함하는 세정제에 있어서의 용매의 역할은 반응성 물질인 극성이 높은 불소 화합물을 충분히 용해시키고, 극성이 낮은 접착제의 표면과의 친화성을 충분한 것으로 해서, 불소 화합물에 포함되는 불화물 이온의 반응성을 확보하면서, 접착제의 분해 생성물을 용해하는 것에 있다고 생각된다.
- [0010] 접착제에 포함되는 접착성 폴리머에는 내열성, 박리성 등을 개선할 목적으로 치환기가 도입되어 있는 경우가 있고, 그것에 의해 접착제의 표면은 여러가지 극성을 나타내는 경우가 있다. 세정제는 그러한 여러가지 극성을 나타내는 접착제의 표면에 대해서 뛰어난 친화성을 나타내고, 그것에 의해 높은 에칭 속도를 달성하는 것이 요구되고 있다.
- [0011] 본 개시는 접착제 표면과의 친화성이 우수하고, 높은 에칭 속도를 달성할 수 있는 조성물을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명자는 제4급 불화 알킬암모늄 또는 그 수화물, 질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물, 및 디프로필렌글리콜디메틸에테르를 포함하는 조성물에 있어서, 디프로필렌글리콜디메틸에테르에 있어서의 특정 이성체의 비율을 조정함으로써 높은 에칭 속도를 달성할 수 있는 것을 찾아냈다.
- [0013] 즉 본 발명은 다음 [1]~[10]을 포함한다.
- [0014] [1]
- [0015] 제4급 불화 알킬암모늄 또는 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물과, 비프로톤성 용매로서 (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물, 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르를 포함하는 조성물로서, 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르에 있어서 식(1):



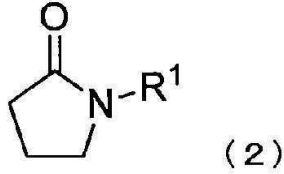
(1)

- [0016]
- [0017] 로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 50질량% 이상인 조성물.
- [0018] [2]

[0019] 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 60질량% 이상인 [1]에 기재된 조성물.

[0020] [3]

[0021] 상기 (A)N-치환 아미드 화합물이 식(2):



[0022]

[0023] (식(2)에 있어서, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)로 나타내어지는 2-피롤리돈 유도체 화합물인 [1] 또는 [2]에 기재된 조성물.

[0024] [4]

[0025] 상기 (A)N-치환 아미드 화합물이 식(2)에 있어서 R<sup>1</sup>이 메틸기 또는 에틸기인 2-피롤리돈 유도체 화합물인 [3]에 기재된 조성물.

[0026] [5]

[0027] 상기 제4급 불화 알킬암모늄의 함유량이 0.01~10질량%인 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0028] [6]

[0029] 상기 제4급 불화 알킬암모늄이 R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>로 나타내어지는 불화 테트라알킬암모늄이며, R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>가 각각 독립해서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 및 n-부틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 알킬기인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0030] [7]

[0031] 상기 비프로톤성 용매 100질량%에 대해서, 상기 (A)N-치환 아미드 화합물의 함유량이 50~95질량%이며, 상기 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르의 함유량이 5~50질량%인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0032] [8]

[0033] 접착성 폴리머의 분해 세정 조성물인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0034] [9]

[0035] 상기 접착성 폴리머가 폴리오르가노실록산 화합물인 [8]에 기재된 조성물.

[0036] [10]

[0037] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 조성물을 이용하여 기재 상의 접착성 폴리머를 세정하는 방법.

**발명의 효과**

[0038] 본 개시의 조성물은 접착제 표면과의 친화성이 높고, 그 때문에 조성물 중에 비교적 저농도의 불소 화합물을 사용한 경우라도, 높은 세척 속도를 얻을 수 있다. 이것은 세정제의 고성능화 및 저코스트화의 양쪽에 유리하다.

[0039] 상술의 기재는 본 발명의 모든 실시양태 및 본 발명에 관한 모든 이점을 개시한 것이라고 간주해서는 안된다.

**도면의 간단한 설명**

[0040] 도 1은 세정 시험 1의 NMP:DPGDME=0.764:0.236(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 2는 세정 시험 2의 NMP:DPGDME=0.764:0.236(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그

래프이다.

도 3은 세정 시험 1의 NMP:DPGDME=0.600:0.400(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 4는 세정 시험 2의 NMP:DPGDME=0.600:0.400(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 5는 세정 시험 1의 NMP:DPGDME=0.900:0.100(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 6은 세정 시험 2의 NMP:DPGDME=0.900:0.100(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 7은 세정 시험 2의 NEP:DPGDME=0.764:0.236(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 8은 세정 시험 2의 NEP:DPGDME=0.600:0.400(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

도 9는 세정 시험 2의 NEP:DPGDME=0.900:0.100(질량비)에 관한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

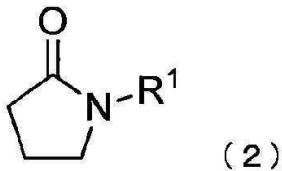
- [0041] 이하, 본 발명을 더 상세하게 설명한다.
- [0042] [조성물]
- [0043] 일실시양태의 조성물은 제4급 불화 알킬암모늄 또는 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물과, 비프로톤성 용매로서, (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물, 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르(DPGDME)를 포함한다.
- [0044] <제4급 불화 알킬암모늄 또는 그 수화물>
- [0045] 제4급 불화 알킬암모늄 또는 그 수화물은 Si-O 결합의 절단에 관여하는 불화물 이온을 방출한다. 제4급 알킬암모늄 부분은 염인 제4급 불화 알킬암모늄을 비프로톤성 용매에 용해시킬 수 있다. 제4급 불화 알킬암모늄으로서 특별히 제한 없이 여러가지 화합물을 사용할 수 있다. 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물로서, 예를 들면 3수화물, 4수화물 및 5수화물을 들 수 있다. 제4급 불화 알킬암모늄은 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 좋다.
- [0046] 일실시양태에서는 제4급 불화 알킬암모늄은  $R^2R^3R^4R^5N^+F^-$ 로 나타내어지는 불화 테트라알킬암모늄이며,  $R^2 \sim R^5$ 가 각각 독립해서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 및 n-부틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 알킬기이다. 그러한 제4급 불화 알킬암모늄으로서, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라에틸암모늄플루오라이드, 테트라프로필암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드 등을 들 수 있다. 분해 세정 성능, 입수 용이성, 가격 등의 관점으로부터, 제4급 불화 알킬암모늄은 테트라부틸암모늄플루오라이드(TBAF)인 것이 바람직하다.
- [0047] 조성물 중의 제4급 불화 알킬암모늄의 함유량은 0.01~10질량%인 것이 바람직하다. 여기에서 「제4급 불화 알킬암모늄의 함유량」은 조성물 중에 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물이 포함되는 경우에는 수화수의 질량을 뺀 제4급 불화 알킬암모늄만의 질량으로서 환산한 값이다. 조성물 중의 제4급 불화 알킬암모늄의 함유량은 1~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 3~7질량%인 것이 더욱 바람직하고, 4~6질량%인 것이 특히 바람직하다. 제4급 불화 알킬암모늄의 함유량을 0.01질량% 이상으로 함으로써 접착성 폴리머를 효과적으로 분해 및 세정할 수 있고, 10질량% 이하로 함으로써 디바이스 웨이퍼의 디바이스 형성면에 포함되는 금속부분의 부식을 방지 또는 억제할 수 있다.
- [0048] <비프로톤성 용매>
- [0049] 조성물은 비프로톤성 용매로서, (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물, 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르를 포함한다.
- [0050] 조성물 중의 비프로톤성 용매의 함유량은 80~99.99질량%인 것이 바람직하고, 85~99.95질량%인 것이 보다 바람

직하고, 90~99.9질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0051] <(A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물>

[0052] (A)질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 N-치환 아미드 화합물(본 개시에 있어서 단지 「(A)N-치환 아미드 화합물」이라고도 한다.)은 비교적 고극성의 비프로톤성 용매이며, 조성물 중에 제4급 불화 알킬암모늄 및 그 수화물을 균일하게 용해 또는 분산할 수 있다. 본 개시에 있어서 「(A)N-치환 아미드 화합물」은 질소원자 상에 활성 수소를 갖지 않는 요소 화합물(카르바미드 화합물)도 포함한다. (A)N-치환 아미드 화합물로서, 특별히 제한 없이 여러가지 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, 테트라메틸요소 등의 비환식 N-치환 아미드; 2-피롤리돈 유도체, 2-피페리돈 유도체, ε-카프로락탐 유도체, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘(DMI), 1-메틸-3-에틸-2-이미다졸리딘, 1,3-디에틸-2-이미다졸리딘, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘(N,N'-디메틸프로필렌요소) 등의 환식 N-치환 아미드를 들 수 있다. (A)N-치환 아미드 화합물은 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 좋다.

[0053] 일실시양태에서는 (A)N-치환 아미드 화합물은 식(2):



[0054]

[0055] (식(2)에 있어서, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)로 나타내어지는 2-피롤리돈 유도체 화합물이다. 탄소원자수 1~4의 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 식(2)로 나타내어지는 2-피롤리돈 유도체 화합물로서, 예를 들면 N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), N-프로필피롤리돈, N-부틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

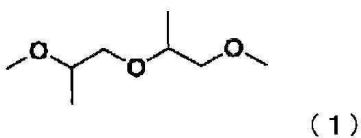
[0056] 극성이 비교적 높고, 제4급 불화 알킬암모늄의 용해 능력이 우수하고, 입수가 용이한 점에서, (A)N-치환 아미드 화합물은 식(2)에 있어서 R<sup>1</sup>이 메틸기 또는 에틸기인 2-피롤리돈 유도체 화합물인 것이 바람직하고, 식(2)에 있어서 R<sup>1</sup>이 메틸기인 2-피롤리돈 유도체 화합물, 즉 N-메틸피롤리돈인 것이 보다 바람직하다.

[0057] 비프로톤성 용매 중의 N-치환 아미드 화합물의 함유량은 비프로톤성 용매를 100질량%로 했을 때에 50~95질량%인 것이 바람직하고, 60~95질량%인 것이 보다 바람직하고, 70~90질량%인 것이 더욱 바람직하다.

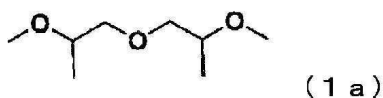
[0058] <(B)디프로필렌글리콜디메틸에테르>

[0059] (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르(DPGDME)를 (A)N-치환 아미드 화합물과 조합함으로써 접촉제 표면에 대해서 높은 친화성을 나타내는 혼합 용매계를 형성할 수 있다. 그러한 혼합 용매계를 사용한 조성물은 제4급 불화 알킬 암모늄의 반응 활성이 유효하게 이용된 높은 예칭 속도를 달성할 수 있다.

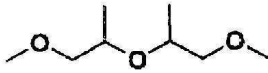
[0060] 디프로필렌글리콜디메틸에테르에는 이하의 3종류의 구조 이성체가 존재한다.



[0061]



[0062]



(1 b)

- [0063]
- [0064] 본 개시의 조성물에 있어서, 디프로필렌글리콜디메틸에테르의 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율은 디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 50질량% 이상이며, 바람직하게는 60질량% 이상이다. 디프로필렌글리콜디메틸에테르의 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율은 디프로필렌글리콜디메틸에테르 전량에 대해서 50~99질량%로 하는 것이 바람직하고, 60~95질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 70~95질량%로 하는 것이 더욱 바람직하고, 80~90질량%로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체를 포함하는 디프로필렌글리콜디메틸에테르는 예를 들면 니폰 뉴카자이 가부시키가이샤(식(1)로 나타내어지는 구조 이성체가 80질량% 이상), 및 다우·케미컬 니혼 가부시키가이샤(식(1)로 나타내어지는 구조 이성체가 45질량% 이상)로부터 입수할 수 있다.
- [0066] 비프로톤성 용매 중의 디프로필렌글리콜디메틸에테르의 함유량은 비프로톤성 용매를 100질량%로 했을 때에 5~50질량%로 하는 것이 바람직하고, 5~40질량%인 것이 보다 바람직하고, 10~30질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 조성물은 (A)N-치환 아마이드 화합물 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르 이외의 추가의 비프로톤성 용매를 포함해도 좋다. 그러한 추가의 비프로톤성 용매로서, 예를 들면 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜디n-부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜의 디알킬에테르; 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르, 디옥틸에테르, 부틸헥실에테르, 부틸옥틸에테르 등의 디알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0068] 추가의 비프로톤성 용매의 인화점은 21℃ 이상인 것이 바람직하다. 인화점이 21℃ 이상, 즉 위험물 제4류 제1석유류에 비해당인 추가의 비프로톤성 용매를 사용함으로써 조성물의 제조 및 사용에 있어서의 설비, 작업환경 등의 요건을 경감할 수 있다. 예를 들면 디에틸렌글리콜디메틸에테르 및 디부틸에테르의 인화점은 각각 51℃ 및 25℃이다. 또, 디프로필렌글리콜디메틸에테르의 인화점은 60℃이다. 인화점은 태그 밀폐법(JIS K 2265-1:2007)에 의해 측정된다.
- [0069] 비프로톤성 용매 중의 추가의 비프로톤성 용매의 함유량은 비프로톤성 용매를 100질량%로 했을 때에 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 일실시양태에서는 비프로톤성 용매는 추가의 비프로톤성 용매를 포함하지 않는, 즉, (A)N-치환 아마이드 화합물 및 (B)디프로필렌글리콜디메틸에테르로 이루어진다.
- [0070] <첨가제 및 그 밖의 성분>
- [0071] 조성물은 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않는 범위에서, 임의 성분으로서, 산화 방지제, 계면활성제, 방부제, 발포 방지제 등의 첨가제를 포함해도 좋다.
- [0072] 일실시양태에서는 조성물은 프로톤성 용매를 실질적으로 포함하지 않거나, 또는 포함하지 않는다. 예를 들면 조성물 중의 프로톤성 용매의 함유량을 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 1질량% 이하로 할 수 있다. 조성물에 포함될 수 있는 프로톤성 용매는 제4급 불화 알킬암모늄의 수화물에 유래하는 물이어도 좋다.
- [0073] 일실시양태에서는 조성물은 케톤 및 에스테르로부터 선택되는 비프로톤성 용매를 실질적으로 포함하지 않거나, 또는 포함하지 않는다. 예를 들면 조성물 중의 케톤 및 에스테르로부터 선택되는 비프로톤성 용매의 함유량을 1질량% 이하, 0.5질량% 이하, 또는 0.1질량% 이하로 할 수 있다. 이 실시양태에서는 불소 화합물의 존재 하, 케톤 또는 에스테르로부터 생성하는 반응 생성물(알돌 자기 축합물) 또는 분해 생성물(알콜 및 카르복실산)이 불화물 이온에 용매화하는 것에 의한 불화물 이온의 실활을 억제하고, 예칭 속도의 경시에서의 저하를 억제할 수 있다.
- [0074] 본 개시의 조성물은 여러가지 접착제에 포함되는 접착성 폴리머의 분해 세정 조성물로서 사용할 수 있다. 접착성 폴리머는 본 개시의 조성물을 이용하여 세정할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 접착제는 접착성 폴리머에 추가해서, 임의 성분으로서, 경화제, 경화촉진제, 가교제, 계면활성제, 레벨링제, 충전제 등을 포함해도 좋다.

- [0075] <접착성 폴리머>
- [0076] 일 실시양태에서는 접착성 폴리머는 Si-O 결합을 포함한다. 접착성 폴리머는 제4급 불화 알킬암모늄의 불화물 이온에 의한 Si-O 결합의 절단에 의해 저분자화하거나 또는 가교구조를 잃고, 비프로톤성 용매에 용해 가능하게 되고, 그 결과, 디바이스 웨이퍼 등의 표면으로부터 접착성 폴리머를 제거할 수 있다.
- [0077] Si-O 결합을 포함하는 접착성 폴리머는 폴리오르가노실록산 화합물인 것이 바람직하다. 폴리오르가노실록산 화합물은 다수의 실록산 결합(Si-O-Si)을 포함하는 점에서, 조성물을 이용하여 효과적으로 분해 및 세정할 수 있다. 폴리오르가노실록산 화합물로서, 예를 들면 실리콘엘라스토머, 실리콘겔, 및 MQ 수지 등의 실리콘 레진, 및 이들의 에폭시 변성체, 아크릴 변성체, 메타크릴 변성체, 아미노 변성체, 메르캅토 변성체 등의 변성체를 들 수 있다. 폴리오르가노실록산 화합물은 실리콘 변성 폴리우레탄, 실리콘 변성 아크릴 수지 등의 실리콘 변성 폴리머이어도 좋다.
- [0078] 일 실시양태에서는 접착성 폴리머는 부가 경화형의 실리콘엘라스토머, 실리콘겔, 또는 실리콘레진이다. 이들 부가 경화형 실리콘은 에틸렌성 불포화기 함유 폴리오르가노실록산, 예를 들면 비닐 말단 폴리디메틸실록산 또는 비닐 말단 MQ 수지와, 가교제로서 폴리오르가노하이드로젠실록산, 예를 들면 폴리메틸하이드로젠실록산을 포함하고, 백금 촉매 등의 히드로실릴화 촉매를 이용하여 경화된다.
- [0079] 별도의 실시양태에서는 접착성 폴리머는 아랄킬기, 에폭시기, 또는 페닐기 함유 폴리디오르가노실록산, 특히 아랄킬기, 에폭시기, 또는 페닐기 함유 폴리디메틸실록산을 포함한다. 이러한 접착성 폴리머를 포함하는 접착제를, 상기 부가 경화형 실리콘을 포함하는 접착제와 조합해서 가접착에 사용해도 좋다.
- [0080] [접착성 폴리머의 세정 방법]
- [0081] 실리콘 웨이퍼 등의 기재 상에 있는 접착성 폴리머의 세정은 조성물을 이용하여, 종래 알려진 여러가지 방법으로 행할 수 있다. 접착성 폴리머의 세정 방법으로서, 예를 들면 스핀 코터 등을 이용하여 소정의 속도로 기재를 회전시키면서, 접착성 폴리머와 접촉하도록 기재 상에 조성물을 토출한다(스핀 에치), 기재 상의 접착성 폴리머에 대해서 조성물을 분무한다(스프레이), 조성물을 넣은조에 접착성 폴리머를 갖는 기재를 침지한다(디핑) 등을 들 수 있다. 분해 세정의 온도는 기재 상의 접착성 폴리머의 종류 및 부착량에 따라 다양해도 좋고, 일반적으로 20℃~90℃, 바람직하게는 40℃~60℃이다. 분해 세정의 시간은 기재 상의 접착성 폴리머의 종류 및 부착량에 따라 다양해도 좋고, 일반적으로 5초~10시간, 바람직하게는 10초~2시간이다. 분해 세정시에 조성물의 욱 또는 기재에 초음파를 적용해도 좋다.
- [0082] 분해 세정후에 기재를 이소프로필알콜(IPA) 등의 알콜, 이온 교환수(DIW) 등을 이용하여 린스해도 좋고, 기재를 질소 가스, 공기 등의 분무, 상압하 또는 감압하에서의 가열 등에 의해 건조해도 좋다.
- [0083] [디바이스 웨이퍼의 제조 방법]
- [0084] 일 실시양태에서는 디바이스 웨이퍼의 제조 방법은 조성물을 이용하여 디바이스 웨이퍼 상의 접착성 폴리머를 세정하는 것을 포함한다. 세정후, 필요에 따라 디바이스 웨이퍼를 린스 또는 건조해도 좋다.
- [0085] 디바이스 웨이퍼의 제조 방법은 또한 이하의 공정: 실리콘 웨이퍼 등의 기재 상에 반도체 디바이스를 형성해서 디바이스 웨이퍼를 얻는 것, 디바이스 웨이퍼의 반도체 디바이스 형성면과 지지 웨이퍼를 대향시켜서, 디바이스 웨이퍼와 지지 웨이퍼를, 접착성 폴리머를 포함하는 접착제를 통해 가접착하는 것, 디바이스 웨이퍼의 디바이스 형성면의 반대면(이면)을 연마함으로써 디바이스 웨이퍼를 박형화하는 것, 디바이스 웨이퍼로부터 지지 웨이퍼를 분리하는 것을 포함해도 좋다. 반도체 디바이스의 형성, 디바이스 웨이퍼와 지지 웨이퍼의 가접착, 디바이스 웨이퍼의 이면의 연마, 및 디바이스 웨이퍼의 지지 웨이퍼로부터의 분리는 종래 알려진 방법으로 행할 수 있고, 특별히 제한되지 않는다.
- [0086] [지지 웨이퍼의 재생 방법]
- [0087] 조성물은 디바이스 웨이퍼의 제조에 사용한 지지 웨이퍼의 재생에 사용할 수 있다. 일 실시양태에서는 지지 웨이퍼의 재생 방법은 조성물을 이용하여 지지 웨이퍼 상의 접착성 폴리머를 세정하는 것을 포함한다. 세정후, 필요에 따라 지지 웨이퍼를 린스 또는 건조해도 좋다.
- [0088] 실시예
- [0089] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 실시예에 의해 제한되는 것은

아니다.

- [0090] 구조 이성체의 혼합물인 디프로필렌글리콜디메틸에테르(DPGDME)로서, 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 다른 것을, 이하의 순서에 의해 조제했다.
- [0091] 1.식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율 86.41질량%
- [0092] 니폰 뉴카자이 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME를 사용했다.
- [0093] 2.식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율 73.71질량%
- [0094] 니폰 뉴카자이 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME 및 다우·케미컬 니혼 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME를 2:1의 비율로 혼합했다.
- [0095] 3.식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율 61.41질량%
- [0096] 니폰 뉴카자이 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME 및 다우·케미컬 니혼 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME를 1:2의 비율로 혼합했다.
- [0097] 4.식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율 49.12질량%
- [0098] 다우·케미컬 니혼 가부시키가이샤로부터 입수한 DPGDME를 사용했다.
- [0099] 조성물(5질량% TBAF/혼합 용매)의 조제
- [0100] 실시예 1
- [0101] 125mL의 폴리에틸렌 용기에 1.167g의 테트라부틸암모늄플루오라이드·3수화물(TBAF·3H<sub>2</sub>O)(간토 가가쿠 가부시키가이샤, 97% 특급)을 투입하고, 13.572g의 N-메틸-피롤리돈(NMP), 4.197g의 DPGDME(니폰 뉴카자이 가부시키가이샤)의 순으로 투입하고, 혼합함으로써 TBAF·3H<sub>2</sub>O를 용해시켰다. 이렇게 해서, DPGDME 중의 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 86.41질량%이며, NMP:DPGDME의 질량비가 0.764:0.236인 5질량% TBAF 혼합 용매의 조성물을 조제했다.
- [0102] 실시예 2~3 및 비교예 1
- [0103] 실시예 1과 동일한 순서로, 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 73.71질량%, 61.41질량%, 또는 49.12질량%인 DPGDME를 사용하고, DPGDME 중의 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율이 73.71질량%(실시예 2), 61.41질량%(실시예 3), 49.12질량%(비교예 1)이며, NMP:DPGDME의 질량비가 0.764:0.236인 5질량% TBAF 혼합 용매의 조성물을 조제했다.
- [0104] 실시예 4~9 및 비교예 2~3
- [0105] 실시예 1~3 및 비교예 1과 동일한 순서로, NMP:DPGDME의 질량비가 0.600:0.400(실시예 4~6 및 비교예 2), 또는 0.900:0.100(실시예 7~9 및 비교예 3)인 5질량% TBAF 혼합 용매의 조성물을 조제했다.
- [0106] 실시예 10~18 및 비교예 4~6
- [0107] N-메틸-피롤리돈(NMP) 대신에 N-에틸-피롤리돈(NEP)을 사용한 것 이외는 실시예 1~3 및 비교예 1과 동일한 순서로, NEP:DPGDME의 질량비가 0.764:0.236(실시예 10~12 및 비교예 4), 0.600:0.400(실시예 13~15 및 비교예 5), 또는 0.900:0.100(실시예 16~18 및 비교예 6)인 5질량% TBAF 혼합 용매의 조성물을 조제했다.
- [0108] 실시예 및 비교예의 조성물의 배합을 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸다.
- [0109] [표 1-1]

	식(1)로 나타내어지는 구조이성체의 비율 (질량%)	NMP:DPGDME =0.600:0.400	NMP:DPGDME =0.764:0.236	NMP:DPGDME =0.900:0.100
실시예	86.41	실시예 4	실시예 1	실시예 7
	73.71	실시예 5	실시예 2	실시예 8
	61.41	실시예 6	실시예 3	실시예 9
비교예	49.12	비교예 2	비교예 1	비교예 3

[0110]

[0111] [표 1-2]

	식(1)로 나타내어지는 구조이성체의 비율 (질량%)	NEP:DPGDME =0.600:0.400	NEP:DPGDME =0.764:0.236	NEP:DPGDME =0.900:0.100
실시예	86.41	실시예 13	실시예 10	실시예 16
	73.71	실시예 14	실시예 11	실시예 17
	61.41	실시예 15	실시예 12	실시예 18
비교예	49.12	비교예 5	비교예 4	비교예 6

[0112]

[0113] 세정 시험 1

[0114] 12인치(300mm) 실리콘 웨이퍼(두께 770 $\mu$ m) 상에 실리콘 수지를 건조막 두께가 110 $\mu$ m가 되도록 도포했다. 그 후에 핫플레이트 상에서, 140 $^{\circ}$ C에서 15분간, 190 $^{\circ}$ C에서 10분간 가열하고, 실리콘 웨이퍼 상에 접착제층을 형성했다. 접착제층을 갖는 실리콘 웨이퍼를 1cm $\times$ 1cm의 사이즈로 분할해서 시험편으로 하고, 시험편의 중심부의 두께를 마이크로미터를 이용하여 측정했다.

[0115] 마그네틱 스테러 상에 용적 50cc의 스크류관병을 두었다. 스크류관병에 15.0mL의 조제 직후(조제후 30분 이내)의 조성물과 교반자를 투입했다. 조성물 중에 시험편 1매를 침지하고, 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 1분간, 900rpm의 회전수로 교반자를 회전시켰다. 침지후, 시험편을 핀셋으로 취출하고, 이소프로필알콜(IPA)의 세정 병을 이용하여 충분히 린스했다. 그 후에 동일하게 해서 시험편을 이온 교환수(DIW)의 세정 병을 이용하여 충분히 린스했다. 시험편에 질소 가스를 분무해서 부착된 물을 건조시킨 후, 시험편의 중심부의 두께를 마이크로미터를 이용하여 측정했다. 세정 시간을 2분간, 3분간, 5분간으로 해서 같은 시험을 행했다. 교반 시간마다의 침지 전후에서의 시험편의 두께의 차, 즉 실리콘 수지의 막두께의 변화량을 산출하고, 이들의 근사 직선(절편은 0)의 기울기를 조성물의 에칭 속도(ER)로 했다.

[0116] 세정 시험 2

[0117] 12인치(300mm) 실리콘 웨이퍼(두께 770 $\mu$ m)를 1.5cm $\times$ 1.5cm의 사이즈로 분할했다. SYLGARD(등록상표) 184(토레이·다우코닝 가부시키가이샤제)의 주제 약 2.339g과 경화제 0.2388g을 혼합한 접착제를 파스티르 피펫으로 빨아 내고, 분할한 실리콘 웨이퍼 상에 1방울 적하했다. 그 후에 건조기(125 $^{\circ}$ C)에서 20분간 가열하고, 실리콘 웨이퍼 상에 접착제층을 형성했다. 이것을 시험편으로 하고, 시험편의 중심부의 두께를 마이크로미터를 이용하여 측정했다.

[0118] 마그네틱 스테러 상에 용적 50cc의 스크류관병을 두었다. 스크류관병에 15.0mL의 조제 직후(조제후 30분 이내)의 조성물과 교반자를 투입했다. 조성물 중에 시험편 1매를 침지하고, 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 1분간, 900rpm의 회전수로 교반자를 회전시켰다. 침지후, 시험편을 핀셋으로 취출하고, 이소프로필알콜(IPA)의 세정 병을 이용하여 충분히 린스했다. 그 후에 동일하게 해서 시험편을 이온 교환수(DIW)의 세정 병을 이용하여 충분히 린스했다. 시험편에 질소 가스를 분무하여 부착된 물을 건조시킨 후, 시험편의 중심부의 두께를 마이크로미터를 이용하여 측정했다. 세정 시간을 3분간, 5분간으로 해서 같은 시험을 행했다. 교반 시간마다의 침지 전후에서의 시험편의 두께의 차, 즉 실리콘 수지의 막두께의 변화량을 산출하고, 이들의 근사 직선(절편은 0)의 기울기를 조성물의 에칭 속도(ER)로 했다.

[0119] 결과를 표 2(실시예 1~3, 비교예 1), 표 3(실시예 4~6, 비교예 2), 표 4(실시예 7~9, 비교예 3), 표 5(실시예 10~12, 비교예 4), 표 6(실시예 13~15, 비교예 5), 및 표 7(실시예 16~18, 비교예 6)에 나타낸다. 또한 세정 시간(분)에 대한 막두께의 변화량(mm)의 그래프를 근사 직선과 합쳐서, 도 1(NMP:DPGDME=0.764:0.236, 세정 시험 1), 도 2(NMP:DPGDME=0.764:0.236, 세정 시험 2), 도 3(NMP:DPGDME=0.600:0.400, 세정 시험 1), 도 4(NMP:DPGDME=0.600:0.400, 세정 시험 2), 도 5(NMP:DPGDME=0.900:0.100, 세정 시험 1), 도 6(NMP:DPGDME=0.900:0.100, 세정 시험 2), 도 7(NEP:DPGDME=0.764:0.236, 세정 시험 2), 도 8(NEP:DPGDME=0.600:0.400, 세정 시험 2), 및 도 9(NEP:DPGDME=0.900:0.100, 세정 시험 2)에 나타낸다. 도 1~도 9의 범례의 수치는 식(1)로 나타내어지는 구조 이성체의 비율(%), 「질량」의 표기는 생략)이다.

[0120] [표 2]

NMP:DPGDME=0.764:0.236 (질량비)			
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)	
		세정시험 1	세정시험 2
실시예 1	86.41	12.2	14.8
실시예 2	73.71	10.6	14.2
실시예 3	61.41	9.9	13.6
비교예 1	49.12	8.6	12.6

[0121]

[0122] [표 3]

NMP:DPGDME=0.600:0.400 (질량비)			
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)	
		세정시험 1	세정시험 2
실시예 4	86.41	11.9	13.8
실시예 5	73.71	11.3	13.4
실시예 6	61.41	10.8	12.6
비교예 2	49.12	10.4	11.8

[0123]

[0124] [표 4]

NMP:DPGDME=0.900:0.100 (질량비)			
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)	
		세정시험 1	세정시험 2
실시예 7	86.41	12.9	14.4
실시예 8	73.71	11.3	13.2
실시예 9	61.41	10.6	12.4
비교예 3	49.12	9.7	10.8

[0125]

[0126] [표 5]

NEP:DPGDME=0.764:0.236 (질량비)		
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)
		세정시험 2
실시예 10	86.41	13.6
실시예 11	73.71	12.8
실시예 12	61.41	11.6
비교예 4	49.12	10.2

[0127]

[0128] [표 6]

NEP:DPGDME=0.600:0.400 (질량비)		
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)
		세정시험 2
실시예 13	86.41	13.4
실시예 14	73.71	12.0
실시예 15	61.41	11.4
비교예 5	49.12	9.9

[0129]

[0130] [표 7]

NEP:DPGDME=0.900:0.100 (질량비)		
	식(1)로 나타내어지 구조이성체의 비율 (질량%)	ER (μm/min)
		세정시험 2
실시예 16	86.41	12.4
실시예 17	73.71	11.6
실시예 18	61.41	10.9
비교예 6	49.12	9.5

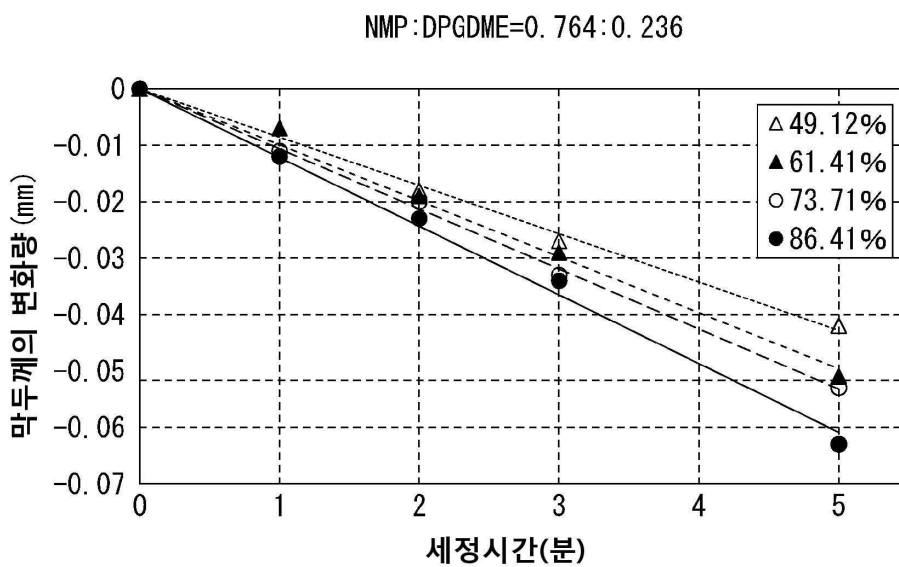
[0131]

[0132] (산업상 이용가능성)

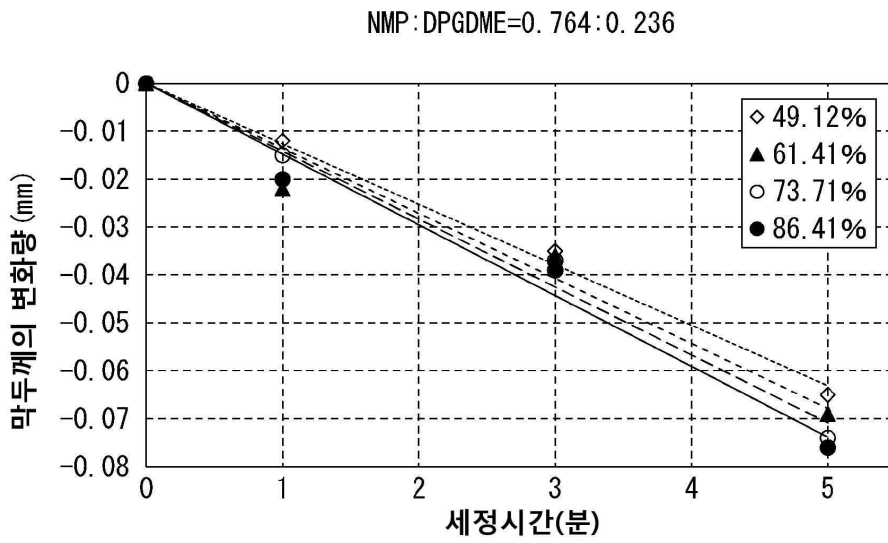
[0133] 본 개시의 조성물은 반도체 웨이퍼의 박형화 프로세스에서 사용되는 접착제, 특히 폴리오르가노실록산 화합물을 접착성 폴리머로서 포함하는 접착제의 잔류물을 디바이스 웨이퍼 상으로부터 분해 세정하는 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

**도면**

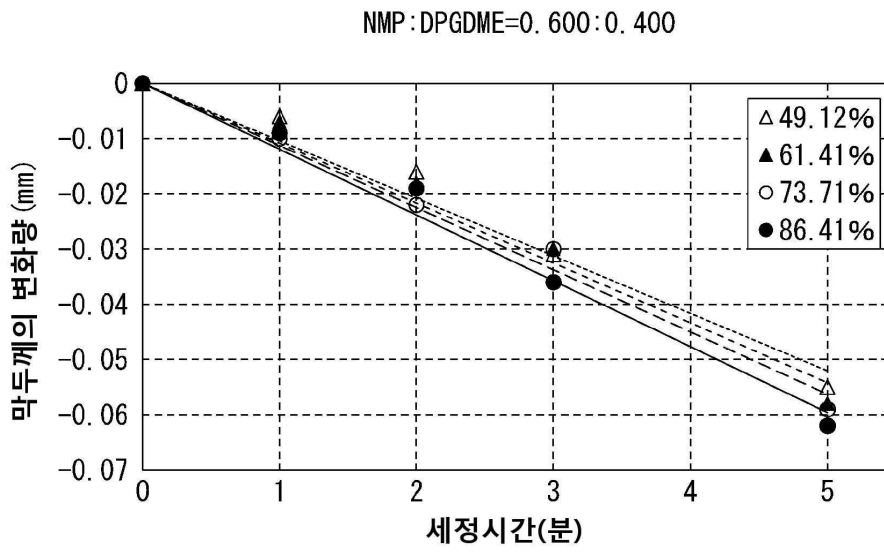
**도면1**



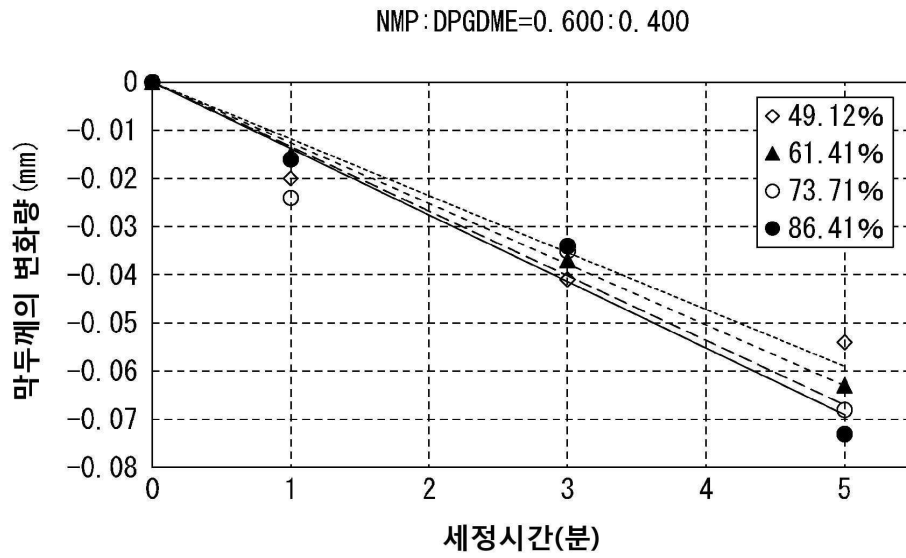
도면2



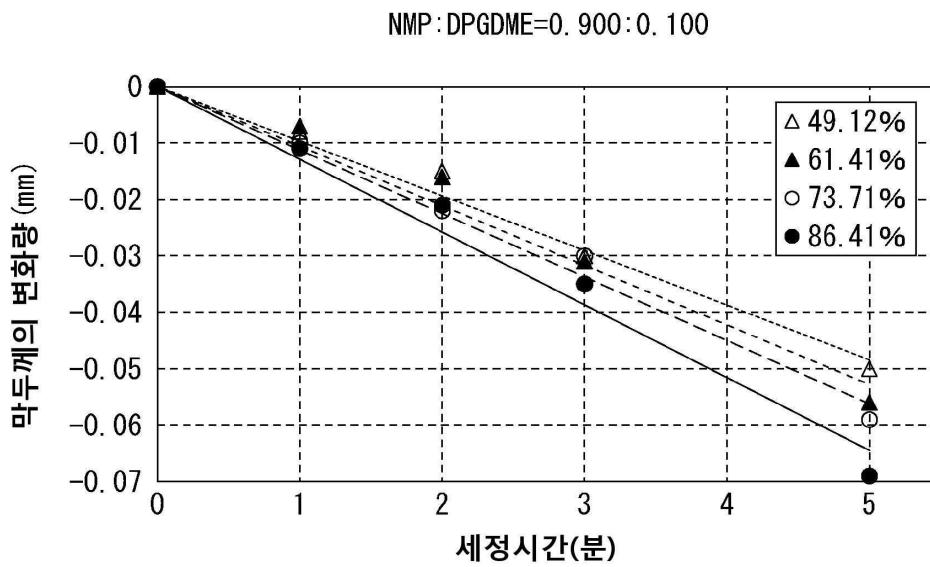
도면3



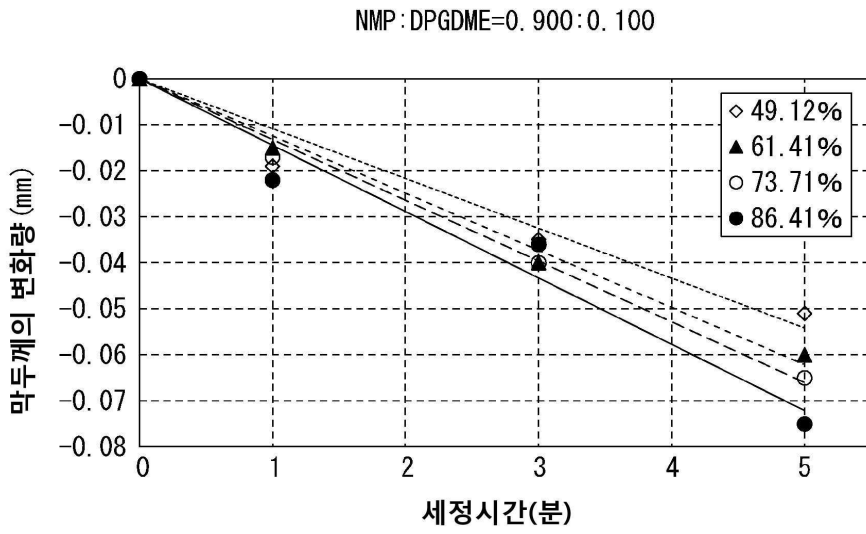
도면4



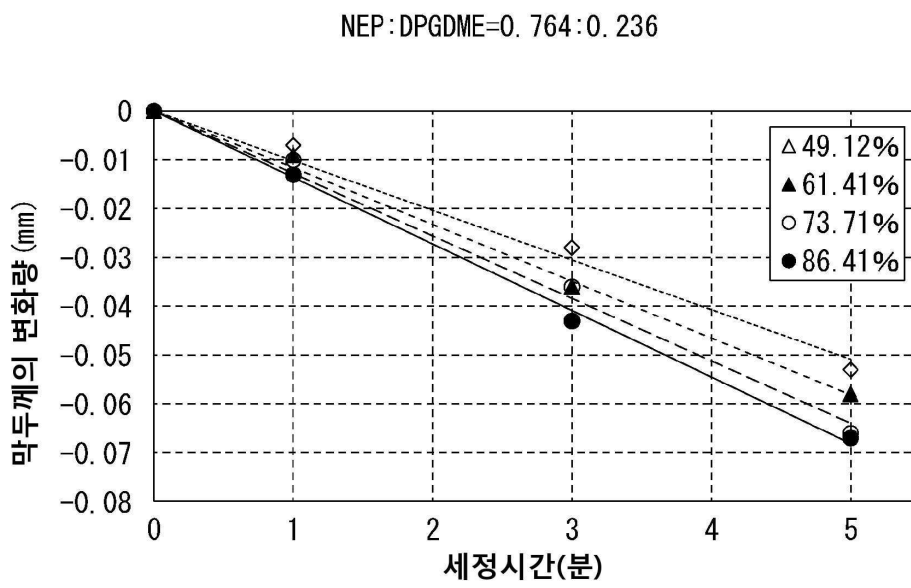
도면5



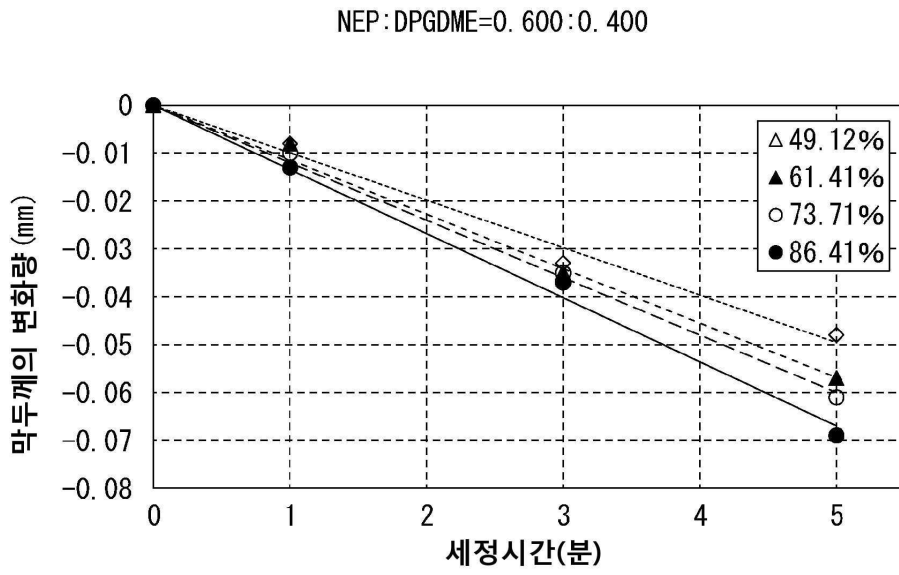
도면6



도면7



도면8



도면9

