



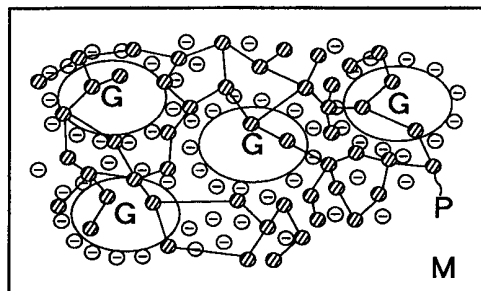
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C10M 173/02, H01L 21/304 // (C10M 173/02, 105:18, 125:26)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/54427</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月28日(28.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01895</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月9日(09.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/128268 1998年4月21日(21.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo, (JP) 大智化学産業株式会社 (OHTOMO CHEMICAL IND., CORP.)[JP/JP] 〒131-0041 東京都墨田区八広2丁目17番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鏑木新吾(KABURAGI, Shingo)[JP/JP] 芦田昭雄(ASHIDA, Akio)[JP/JP] 〒131-0041 東京都墨田区八広2丁目17番10号 大智化学産業株式会社内 Tokyo, (JP) 木内悦男(KIUCHI, Etsuo)[JP/JP] 〒370-3531 群馬県群馬郡群馬町足門762番地 三益半導体工業株式会社内 Gunma, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 石原詔二(ISHIHARA, Shoji) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋3丁目7番8号 若井ビル302号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: AQUEOUS COMPOSITION, AQUEOUS CUTTING FLUID USING THE SAME, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND CUTTING METHOD USING THE CUTTING FLUID

(54)発明の名称 水性組成物、これを用いた水性切削液、これらの製造方法、ならびにこの水性切削液を用いた切削方法



(57) Abstract

An aqueous cutting fluid which can reduce the impact on working environment and the global environment, and can achieve both preventing precipitates from becoming a hard cake and keeping high dispersibility for abrasive grains is provided. Such an aqueous cutting fluid is obtained by a method comprising dispersing abrasive grains (G) in an aqueous composition comprising a dispersion medium (M) containing a hydrophilic alcohol compound such as ethylene glycol, a lipophilic alcohol compound such as propylene glycol and water, and silica colloid particles dispersed stably in the medium. The dispersion medium (M) is odorless and not flammable. The abrasive grains (G) may settle out after a time, but they do not closely contact with one another, and therefore the resulting precipitates do not become a hard cake, which allows the re-dispersion and reuse of precipitated grains. The instant aqueous cutting fluid is inherently low viscous, and the reduction of viscosity owing to the contamination of water and the increase of viscosity owing to contamination of shavings are both moderate. As a result, the cutting fluid has a long life. And articles which have been cut using the cutting fluid can be washed with water. Further, as the dispersion medium (M) is a biodegradable low molecular weight organic compound, a waste liquid from a process using the cutting fluid can be disposed with an activated sludge.

(57)要約

作業環境や地球環境へのインパクトを抑え、砥粒の高い分散性と沈殿物のハードケーキ化の防止とを両立させ得る水性切削液を提供する。

エチレングリコール等の親水性多価アルコール系化合物と、プロピレングリコール等の親油性多価アルコール系化合物と、水とを含む分散媒M中で珪酸コロイド粒子Pが安定に分散された水性組成物に、砥粒Gを分散させる。分散媒Mは無臭かつ非引火性である。砥粒G同士は経時的に沈降しても直接密には接触しないため、沈殿物がハードケーキ化せず、再分散・再利用ができる。本水性切削液は元来が低粘度なので、水分の混入による減粘、切削屑の混入による増粘が緩やかで、長寿命である。被加工物の水洗が可能。分散媒Mが生分解性のある低分子量有機化合物なので、活性汚泥による廃液処理が可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

水性組成物、これを用いた水性切削液、これらの製造方法、ならびにこの水性切削液を用いた切削方法

5

## 技術分野

本発明は、シリコン単結晶、シリコン多結晶、化合物半導体等の半導体材料からなるインゴット、あるいはセラミック・ブロック等の被加工物を切断する際に用いられる切削液の性能安定性、安全性、廃液処理性の改善に関し、また該切削液の簡便な製造方法、ならびにこれを用いた信頼性の高い安全な切削方法に関する。

## 背景技術

一般にワイヤソーやバンドソー等の切削工具を用いて被加工物を切断する場合、切削工具と被加工物との間の潤滑、摩擦熱の除去、切削屑の洗浄を目的として切削液が広く使用されている。たとえば被加工物としてシリコン単結晶のインゴットをスライスしてウェーハを製造する場合には、鉱物油や高級炭化水素を主成分とする分散媒中にSiC（炭化珪素）等からなる遊離砥粒を分散させたスラリー状の非水性切削液が広く用いられている。

20 切断により得られたウェーハは、トリクロロエタンやジクロロメタンといった安価で洗浄力の高い塩素系有機溶媒を用いて洗浄される。

このように切削工具と被加工物と砥粒との動的接触によって切断が行われる系では、切削液中における砥粒の分散性を高めることが、切削性能を常に一定に保つ上で重要である。分散性を高めるための手法には、大別して（a）分散剤を添加する方法と、（b）増粘剤を添加する方法とがある。

25 上記（a）の方法は、砥粒そのものの分散性を積極的に高めようとするもので

ある。一般に流体中における粒子の分散性は、個々の粒子の質量が小さく、各粒子間に電気二重層あるいは吸着分子の立体障害等の要因によって十分な反発力が働き、かつ個々の粒子が一次粒子（凝集していない状態の粒子）として存在する場合に良好となり、沈降速度は遅くなる。このために、電解質、あるいはある程度  
5 度の長さを持ったアルキル鎖等の親油基を有する界面活性剤を分散剤として添加することが行われている。

一方、上記（b）の方法は、分散媒の粘度を高めることにより、砥粒のブラウン運動を阻害して沈降速度を遅らせようとするものである。増粘剤としては、ベントナイトが知られている。

10 しかしながら、非水性切削液には解決すべき課題も多い。

まず、従来の非水性切削液の分散媒として広く用いられている有機溶媒は、臭気が強く、また、種類によっては引火性を有するなど、作業環境を悪化させる原因を有している。

また、上述のようないわば油性の切削液を用いて切断された被加工物は、これ  
15 を溶解除去することが可能な有機溶媒を用いて洗浄する必要がある。しかし、たとえば半導体ウェーハの洗浄に多用されているジクロロエタンはオゾン層破壊物質に指定されているため、全廃に向けて今後は使用量を削減してゆかねばならないが、代替物質の経済性や洗浄力は現状ではまだ不足している。

上記（a）の分散剤を添加する方法には、沈殿物のハードケーキ化の問題がある。  
20

分散剤の添加によって分散性が高められた砥粒は、沈降速度は確かに遅いが、堆積の過程では互いに密に接触して反発力を上回る荷重で圧縮され、ハードケーキを形成してしまう。ハードケーキが一旦形成されると、元と同じ状態に再分散させることは困難である。したがって、このような沈殿物を生じた切削液を長時間攪拌して再利用しようとしても、結果的には砥粒濃度の低い状態で使用することになり、切削性能が低下してしまう。また、切削液の供給システムの配管が目詰ま  
25

りを起こしたり、あるいはハードケーキを粉砕するための工具の摩耗が早まる等の問題もある。

個々の砥粒の質量が大きく、各粒子間の反発力が小さければ、ハードケーキ化の問題は解消される。それは、主に分散媒中に存在する多価イオンが介在して砥粒同士を電氣的に結合させる結果、空隙の多い柔らかな凝集塊（フロキュレート）が生じるので、経時的にも比較的柔らかい沈殿物（ソフトケーキ）が形成されるからである。ソフトケーキであれば、再分散も容易である。

しかし、このような切削液中では砥粒を一次粒子状態に維持することがむずかしく、また分散媒中におけるフロキュレートの沈降速度も速いために、切削液中の砥粒濃度分布が不均一化し、切削性能が不安定となりやすい。

このため、結局は分散性の高い切削液を使用せざるを得ず、再利用の難しい使用済みの切削液は回収後、一般に焼却処分される。この焼却に際しては、有機溶媒の燃焼に起因する二酸化炭素が大量に放出され、地球温暖化防止の観点から好ましくない。

一方、上記（b）のように増粘剤を添加する方法は、切削液の粘度が不変であるという仮定の下では一定の効果が保証されるが、実際には切削液の粘度は種々の要因で変化する。

まず、切削液の粘度は、切削屑が混入すると一般に増大する。粘度が増大すると、均質な砥粒を被加工物の切断面に常に一定の割合で供給することができなくなるので、一般には切削屑の混入量が切削液の3～4重量%に達すると切削液を交換する必要がある。このことが、切削液の廃棄量を増やし、ひいてはその焼却に伴って発生する二酸化炭素の量を増やすことになる。

また、水分が混入しても非水性切削液の粘度は増大する。したがって、水分混入を防ぐために従来は、たとえばワイヤソーの装置内におけるウェーハやインゴット取付けベースの洗浄作業に大きな制約があった。すなわち、非水性切削液を用いる系では洗浄液も有機溶媒でなければならないので、切削液タンクとは別に

設けた洗浄タンクに洗浄液を満たして洗浄を行う必要がある。これでは装置の占有面積が増大し、さらには有機溶媒の使用量も増えて作業環境や地球環境がますます悪化する原因となる。

逆に、分子剪断により分散媒の分子構造が破壊されると、非水系切削液の粘度は低下し、切削性能が不安定化する。

上述したように、非水性切削液においては作業環境や地球環境へのインパクトを抑え、かつ切削性能の維持に必要な砥粒の高い分散性の達成と、再利用性や設備の保守性の改善に必要なハードケーキ化の防止とを両立させることが極めてむずかしい。

そこで本発明は、これらの問題を解決するために、切削液のベースとなる新規な水性組成物を提案し、これを用いた水性切削液、およびこれらの製造方法、ならびにこの水性切削液を用いた切削方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明の水性組成物は上述の目的を達成するために提案されるものであり、人体への害がほとんど無く無臭で、かつ生物分解性に優れていて活性汚泥法による処理が容易な比較的低分子量の多価アルコールを分散媒の主体とし、これに本剤を非引火性とならしめる分量にて水分を含有させ、かかる分散媒中で珪酸コロイドを安定に分散させたものである。上記多価アルコールとしては、親水性多価アルコール系化合物と親油性多価アルコール系化合物とを併用する。

また、本発明の水性切削液は、上記の水性組成物に砥粒を添加することで該砥粒を珪酸コロイドと共に安定に分散させたものである。かかる水性切削液によれば、砥粒の分散性が向上されることはもちろん、たとえ経時的に砥粒が沈降しても砥粒の粒子間に珪酸コロイド粒子が介在される形で堆積が進行するため、沈殿物はハードケーキ化せず、容易に再分散させることが可能となる。

かかる本発明の水性組成物を製造するには、水と、親水性多価アルコール系化

合物と、珪酸塩とを混合して珪酸を生成させた第1液を調製し、この第1液を、親油性多価アルコール系化合物を主体とする第2液と混合することにより、遊離の珪酸をコロイド粒子として安定化させる。

また、水性切削液を製造するには、上記のようにして得られた水性組成物に砥粒を添加する。

上記水性切削液は、被加工体と切削手段とを動的に接触させながら該被加工体を切削する際に用いると好適である。

#### 図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の水性切削液における砥粒の分散状態を説明する模式図である。

図2は、本発明の水性切削液における砥粒の沈降状態を説明する模式図である。

図3は、水性組成物中の水分含有量が水性切削液の粘度に及ぼす影響をB型粘度計による測定値にもとづいて示すグラフである。

15 図4は、水性組成物中の水分含有量が水性切削液の粘度に及ぼす影響をVT04型粘度計による測定値にもとづいて示すグラフである。

図5は、シリコン粉の混入量が水性切削液の粘度に及ぼす影響をB型粘度計による測定値にもとづいて示すグラフである。

図6は、シリコン粉の混入量が水性切削液の粘度に及ぼす影響をVT04型粘度計による測定値にもとづいて示すグラフである。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明につきさらに詳述する。

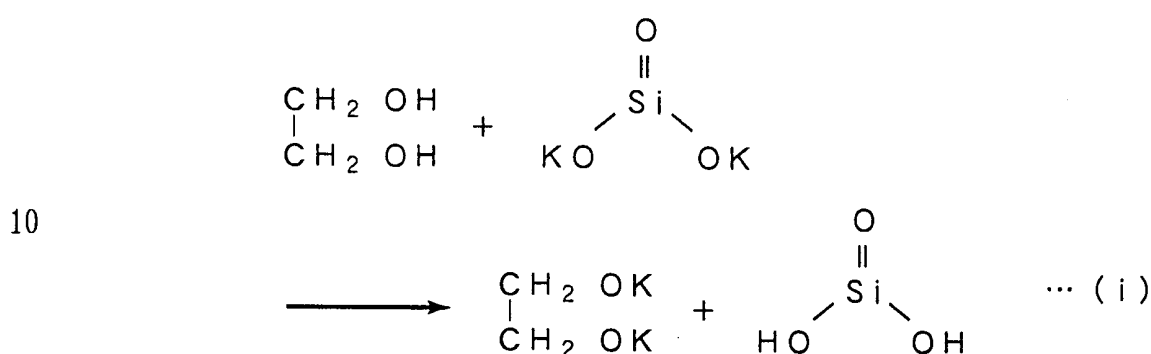
25 本発明の水性組成物は、分散媒中における珪酸コロイド粒子が親水性多価アルコール系化合物と親油性多価アルコール系化合物との最適化されたバランスの下で安定化されていることを大きな特色としている。

なお、本明細書中において親水性多価アルコール系化合物とは、親水性多価ア

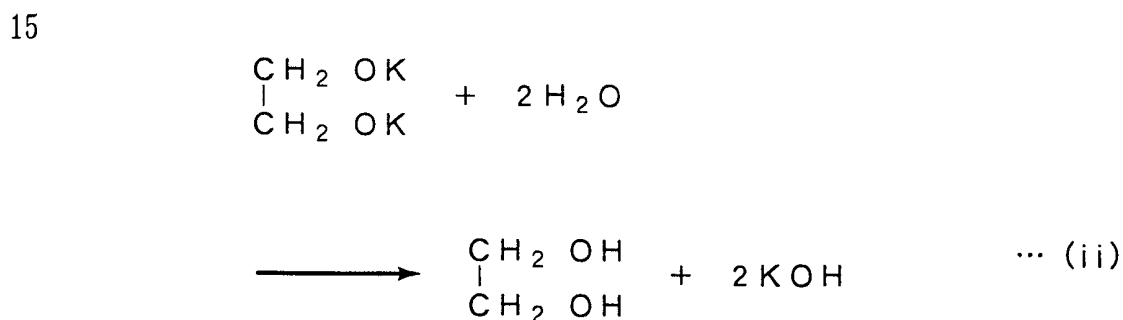
アルコールとその誘導体を指すものとする。

また親油性多価アルコール系化合物とは、親油性多価アルコールとその誘導体、あるいは親水性多価アルコールのポリマーを指すものとする。

5 親水性多価アルコール系化合物は、珪酸塩から珪酸を生成させるための触媒の役割を果たしている。一例として、エチレングリコールの作用でメタ珪酸カリウムからメタ珪酸が生成する過程を次式 (i) に示す。



副生したエチレングリコールのカリウム塩は周囲の水とのイオン交換によりエチレングリコールに再生される。この過程を次式 (ii) に示す。

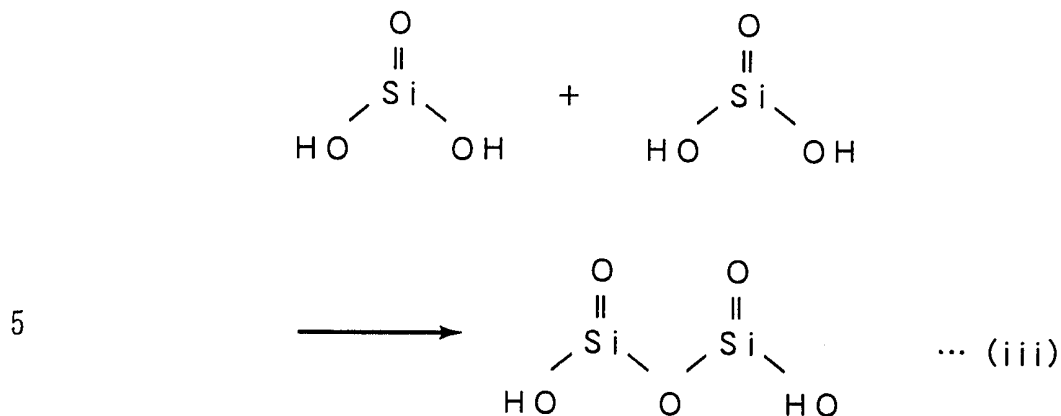


ここで、式 (i) , (ii) の反応生成物が共存する組成物は初めはゲル状を呈しているが、該組成物中の水分が非常に少ない場合は、放置により次第にゼリー状へと変化する。しかし、上記混合物中における水の含有量が多い場合には、ゼリー状とはならない。このことより、上記のゼリー化は、メタ珪酸の脱水縮合による二珪酸の生成、あるいはそれ以上の高次のポリマーの生成にもとづくものと考えられる。二珪酸の生成過程を次式 (iii) に示す。

25



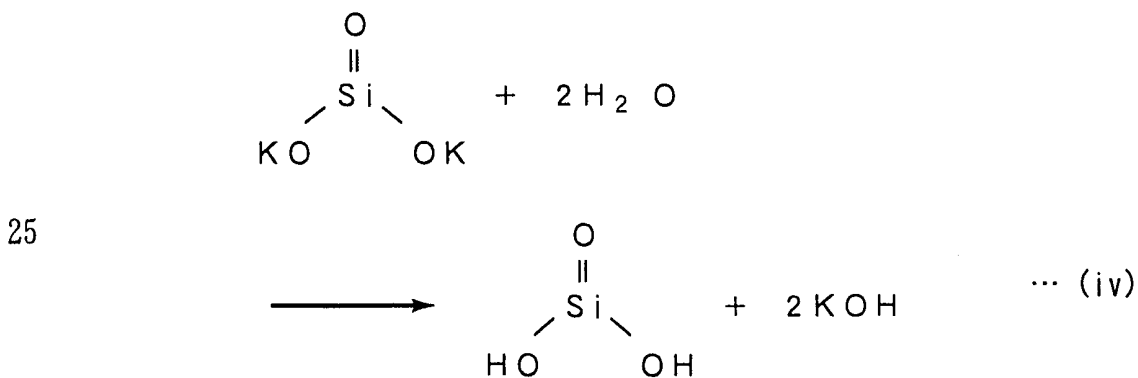
7



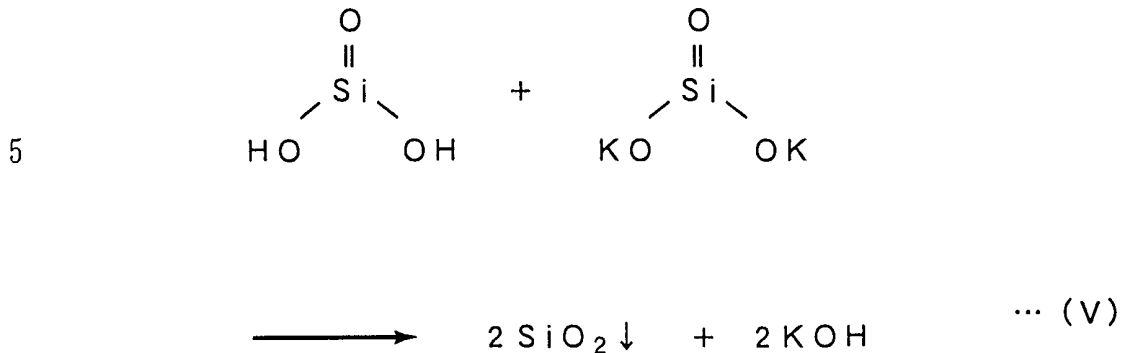
組成物がこのようにゼリー化してしまうと、たとえばこの組成物に砥粒を混合して切削液として用いようとする場合、切削面に新たな砥粒を円滑に供給することができず、切削性能を低下させることになる。したがって、組成物にはある程度  
 10 の水が含まれていることが必要である。ただし、水が多過ぎると今度は珪酸コロイド粒子が完全にイオン化して、凝集・沈殿してしまい、砥粒の分散に寄与できなくなる。

そこで本発明の水性組成物において、上記のゼリー化を防止する役割を果たすものが親油性多価アルコール系化合物である。親油性多価アルコール系化合物は、  
 15 分散媒中に適当量添加されることにより上記メタ珪酸の水への溶解度を低下させ、珪酸コロイド粒子をイオン化させずに安定化することに寄与する。

このとき、親油性多価アルコール系化合物の一部は親水性多価アルコール系化合物と同様にメタ珪酸カリウムからメタ珪酸を生成させるための触媒として機能することも考えられるが、親油性の強い環境中でメタ珪酸カリウムからメタ珪酸  
 20 を主に生成させているのは、周囲の水によるイオン交換作用である。この過程を、次式 (iv) に示す。



しかし、このときの環境の親油性が強すぎると、メタ珪酸とそのカリウム塩とが反応して酸化シリコンの微粒子が生成する。この過程を、次式 (v) に示す。



つまり、せっかく生成した珪酸がそのままの形で維持されずに、酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) に変化して沈降してしまうのである。したがって、本発明では親水性多価アルコール系化合物と親油性多価アルコール系化合物との含有量のバランスが特に重要なのである。親水性多価アルコール系化合物の含有量に対し、親油性多価アルコール系化合物の含有量をおおよそ 2.5 ~ 20.0 倍の範囲に選択することが好適である。

本発明で使用する親水性多価アルコール系化合物としてはエチレングリコールやグリセリン、およびこれらのエステル誘導体やエーテル誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、主鎖の炭素数が 2 ~ 6 の範囲にある化合物であり、単一の化合物を用いても、また複数の化合物を組み合わせる用いても良い。

一方、親油性多価アルコール系化合物としてはプロピレングリコール、およびそのエステル誘導体やエーテル誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、主鎖の炭素数がおおよそ 2 ~ 6 の範囲にある化合物であり、単一の化合物を用いても、また複数の化合物を組み合わせる用いても良い。

上記の化合物はいずれも無臭であり、人体にもほぼ無害である。

また、分子量が比較的小さく生分解性に優れているため、通常の污水处理設備で用いられている活性汚泥でも十分に分解することができる。したがって、焼却処理を要したり、これに伴って二酸化炭素を発生する懸念がない。

さらに、上記の親油性多価アルコール系化合物は、ポリエチレングリコールのようなポリマーであっても良い。ただし、ポリマーを使用する場合は室温で液状であることが必要であり、たとえばポリエチレングリコールについては重合度  $n = 200 \sim 400$  のものを使用することができる。しかし、活性汚泥や活性炭吸着による排水処理はむずかしい。

本発明の水性組成物では、分散媒中における水の含有量を 5 重量%以上、50 重量%未満とすることが特に好適である。これは換言すると、分散媒中における親水性多価アルコール系化合物と親油性多価アルコール系化合物の含有量の合計が、50～95 重量%の範囲であることを意味している。水の含有量が 5 重量%よりも少ない場合には、組成物がゼリー化したり、あるいは十分な非引火性や冷却性能を与えることができないといった問題が生ずる。一方、水の含有量が 50 重量%よりも多い場合には珪酸コロイド粒子がすべてイオン化・凝集してしまい、たとえば該組成物に砥粒を添加して水性切削液として用いようとする場合に、砥粒の分散性を著しく低下させてしまう。つまり水の含有量は、珪酸コロイド粒子を完全にイオン化させるには不足であるが、珪酸のゲル化を防止するには十分となるように選択する必要がある。

より好ましい水の含有量の範囲は、10 重量%以上、40 重量%未満である。

本発明の水性組成物中における珪酸塩の含有量は、おおよそ 0.1 重量%以上、10.0 重量%以下とすることが好適である。0.1 重量%よりも少ないと十分な量の珪酸コロイド粒子が生成せず、10.0 重量%を越えると遊離の珪酸同士の重合により水性組成物がゼリー化し易くなってしまふ。

また、本発明の水性組成物には pH 調整剤としてカルボン酸またはその誘導体を添加することも好適である。上記カルボン酸としては、キレート作用を有し、かつ生分解性の高いものが好適であり、乳酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸を例示することができる。またカルボン酸の誘導体としては、典型的にアルカリ金属塩を用いることができる。好ましい pH 調整範囲は 5.0～12.0 である。

5. 0より低い場合には生成された珪酸コロイドの安定な分散性が得られなくなり、12. 0より高い場合には珪酸コロイドが可溶化してコロイド状態を維持できなくなる。いずれにしても、水性切削液のベースとされた場合の砥粒の分散性が損なわれ、また沈降物のハードケーキ化を防止することが困難となる。

- 5 さらに、本発明の水性組成物には必要に応じて油脂、脂肪酸、あるいはエステルを潤滑剤として添加してもよい。このときの潤滑剤の添加量は、概ね30. 0重量%までとする。

さらに、潤滑剤による潤滑効果を高めるために界面活性剤をおおよそ15重量%までの範囲で添加してもよい。

- 10 かかる本発明の水性組成物を製造するにはまず、水と、親水性多価アルコールまたはその誘導体の少なくとも一方と、珪酸塩とを混合した第1液を調製する。第1液中では、前述の式(i)に示したように、親水性多価アルコール系化合物の触媒作用により珪酸塩から珪酸が生成される。

- 次に、この第1液と、親油性多価アルコールまたはその誘導体の少なくとも一方を主体とする第2液とを混合する。

上記の水性組成物に砥粒を添加すれば、砥粒が珪酸コロイドと共に安定に分散された水性切削液を製造することができる。

- 砥粒は、水性組成物に対して重量比で等倍～1. 5倍程度の範囲で添加される。砥粒は、鋼玉砂、エメリー、石英砂、黒色炭化珪素、緑色炭化珪素等、公知のものを用途に応じて選択する。半導体インゴットの切断には、緑色炭化珪素が特に適している。

本発明の水性切削液は、被加工体と切削手段とを水性切削液の存在下で動的に接触させることにより該被加工体を切削する切削方法に広く適用することができる。

- 25 特に、ワイヤソーあるいはバンドソー等の切削手段を用いて半導体インゴットの切削に本発明の水性切削液を使用した場合には、高精度な切断を容易に行うこ

とが可能となる。ただし、切削手段は特に限られるものではなく、たとえば上記ワイヤソーやバンドソーを多重化したマルチワイヤソーやマルチバンドソー等、遊離砥粒を使用したいかなる切削手段であっても構わない。

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 5 実施例 1

本実施例では、本発明の水性組成物の調製例について説明する。

まず、下記の第 1 液と第 2 液とを準備した。

<第 1 液>

	精製水	75.0 重量%
10	エチレングリコール	8.5 重量%
	珪酸カリウム	16.5 重量%

<第 2 液>

	プロピレングリコール	100 重量%
--	------------	---------

上記第 1 液中には、遊離の珪酸が生成している。

15 次に、25℃で第 2 液 75.0 重量%に対して第 1 液 24.0 重量%を添加した。この過程では、親油性多価アルコールであるプロピレングリコールの存在と相対的な水分量の低下によって、第 1 液中に生成していた遊離の珪酸がコロイド粒子を形成し、安定に分散された状態となった。

この後、pH調整用のカルボン酸としてクエン酸を 1.0 重量%添加し、pH  
20 を 6.5 に調整して水性組成物を得た。

得られた水性組成物は無臭であった。

上記水性組成物の最終的な水分含有量は 18.0 重量%であり、非引火性（1  
23℃で沸騰）であった。その他の主な性質は、粘度 = 17.5 mPa·s（東  
京計器（株）製、B型粘度計使用）、比重 = 1.049、表面張力 = 35.9 m  
25 N/m、1%水溶液のCOD（化学的酸素要求量） = 6700 mg/リットル、  
摩擦係数 = 0.110 であった。

この水性組成物は、このままでもたとえば内周刃装置や外周刃装置等による切削用の冷却剤として使用することが可能である。

### 実施例 2

ここでは、上記の水性組成物に砥粒を添加して水性切削液を調製し、その基本的な性質について検討した。

まず、実施例 1 で上述した第 1 液と第 2 液の混合比率を変えることにより、水分含有量が 13 ~ 48 重量% の 8 種類の水性組成物を調製した。

次に、これら水性組成物の各々に対し、粒径の異なる 3 種類の緑色炭化珪素砥粒、すなわち G C #600 (平均粒径  $20.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$ )、G C #800 (平均粒径  $14.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ )、および G C #1000 (平均粒径  $11.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$ ) (いずれも J I S 名称) を水性組成物と等重量にて混合し、水性切削液を調製した。

これらの水性切削液はいずれも無臭、非引火性であった。

上記の水性切削液における砥粒の沈降速度は、水分含有量が少ないものほど遅く、逆に水分含有量の多いものほど速かったが、いずれも沈降・堆積した後の砥粒はハードケーキ化を生じなかった。

ここで室温にて静置 8 時間後の切削液の液面の高さに対して砥粒の沈殿層の表面の高さが 90 % 以上となるものと不沈降タイプ、静置 24 時間後の切削液の液面の高さに対して沈殿層の表面の高さが 60 % 以下となるものを沈降タイプと定義すると、本発明の水性切削液はこれら不沈降タイプと沈降タイプの間中間的な特性を備えることが好ましい。

かかる中間的な特性を得るには、水性切削液の水分含有量を 30 重量% 以下とすればよいことがわかった。かかる水性切削液は、静置 8 時間後の液面の高さに対する砥粒の沈殿層の表面の高さの割合が 80 ~ 90 %、静置 24 時間後の割合が 65 ~ 75 % であった。

分散媒である水性組成物が低粘度であるにもかかわらず、本発明の水性切削液

が従来の沈降タイプよりも長時間、砥粒の分散状態を維持できるのは、砥粒が分散媒中で陰イオン性を示し、一方の珪酸コロイド粒子も粒子表面が陰イオンの電荷の雲（電気二重層）に取り囲まれた状態で分散媒中に浮遊しているからである。

この分散系の状態を、図1に示す。この系において、砥粒Gを取り囲む陰イオンの電荷同士の間、分散媒M中に浮遊している珪酸コロイド粒子P同士の間、砥粒Gと珪酸コロイド粒子Pとの間に、分散媒M中にイオン解離した陰イオンの介在もあってそれぞれ同電荷による反発力（ゼータ電位）が働き、砥粒Gの分散が促進されている。

この電荷反発力は、沈殿物中でも維持されている。すなわち図2に示されるように、隣接する珪酸コロイド粒子P同士はその表面の電荷密度が大きいために大きな反発力を示し、常に一定の距離を保とうとする。また、この電荷反発力は流動、振動といった物理的的刺激作用により再現性、持続力が顕著となり、沈殿物中の珪酸コロイド粒子Pにより一種の空間的なマトリクス構造が形成される。砥粒Gは、このマトリクスの中に取り込まれた状態で点在する。

しかし、本発明の水性切削液は従来の不沈降タイプよりは速やかに沈殿を生ずるので、実用上は自然沈降法による固液分離を経て砥粒を再利用することが可能である。したがって、固液分離のための装置構成も簡単で済むメリットがある。

しかも、上記水性切削液を静置した結果得られる沈殿物においては、図2に示されるように、個々の砥粒Gの間に珪酸コロイド粒子Sのマトリクスが介在されるため砥粒G同士が密着せず、ハードケーキ化のおそれがない。実際、前述の水性切削液を室温にて7日間放置した後であっても、沈殿物は容易に再分散させることができた。

ちなみに、従来の切削液では砥粒分散性に優れるものほど沈殿物のハードケーキ化が顕著に進行し、しかも自然沈降法では砥粒を容易に回収できないためにやむを得ず行っている遠心分離が、沈殿物をますます強固に凝結させるという悪循環を招いていた。

次に、得られた各水性切削液の粘度を、2種類の粘度計〔東京計器（株）製B型粘度計、およびリオン（株）製VT04型粘度計〕を用いてそれぞれ測定した。B型粘度計は被測定液中で円盤型ロータ、VT04型粘度計は円筒型ロータをそれぞれ回転させ、これらロータに加わる応力の測定から被測定液の粘度を求めるものであり、ロータの回転半径、ロータの形状、回転数の違いにより両者の測定可能範囲と精度が若干異なる。

B型粘度計による測定結果を図3、VT04型粘度計による測定結果を図4にそれぞれ示す。

これらの図の横軸は、水性組成物中の水分含有量（重量%）と「標準品」に対する増減量（重量%）との2通りで表示した。ここで「標準品」とは、実施例1で調製された水性組成物（水分含有量=18.0重量%）を指す。

縦軸は粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を表す。

また、実線はGC#600、一点鎖線はGC#800、破線はGC#1000をそれぞれ含む水性切削液の測定結果を表す。

これらの図より、本発明の水性切削液は全体傾向としていずれも水分量の増加に伴う粘度低下を示すものの、広い水分量範囲にわたって実用的な粘度を維持し得ることがわかった。特に、上述のような平均粒径がおおよそ $20\sim 10\mu\text{m}$ 程度の砥粒を用いた場合、水分量が35重量%もの広範囲で変化しても、最高時の $1/3\sim 1/4$ 程度の粘度を維持することができた。

GC#1000のように粒径の比較的小さい砥粒を用いた場合にも上述のような粘度安定性が得られることは、たとえば半導体インゴットの切断において実用上極めて有利である。粒径の小さい砥粒を用いた場合、大きい砥粒に比べて切断速度は遅くなるが、被加工物の切代（きりしろ）を減少させることができるので、半導体インゴットのような高価な材料の切断には小さい砥粒が適している。したがって、小さい砥粒を含む水性切削液の粘度安定性が向上することは、加工品質の向上と安定化、および経済性の向上に寄与する。また、切削液の交換頻度の低



減にもつながる。

また、本発明の水性切削液が水分量変化による粘度変化を起こしにくいことは、切削装置の水洗を可能とする意味でも有利である。

従来、たとえば非水性切削液を用いてワイヤソーで半導体インゴットを切断する場合は、非水性切削液への水分混入による粘度の急激な上昇を避けるために、  
5 ウェーハやインゴット取付けベースの洗浄作業はワイヤソーの装置本体の外で行わなければならないかった。

しかし、本発明の水性切削液を用いれば、切削液に多少の水分が混入しても粘度がほぼ安定に維持されるので、洗浄作業をワイヤソーの装置内で行うことが可能となり、作業効率を大幅に改善し、また設備の占有面積を削減することができる。  
10

### 実施例3

ここでは、本発明の水性切削液に切削屑のモデルとしてシリコン粉を混入させた場合の粘度の変化について調べた。

15 使用した水性切削液は、粒径の異なる3種類の砥粒GC#600、GC#800、およびGC#1000をそれぞれ含む「標準品」の水性組成物に、0～30重量%の割合でシリコン粉を混入させたものである。このシリコン粉は、通常のシリコンウェーハを粉砕して200メッシュのステンレス・フィルターを透過させたもので、粒度は75 $\mu$ m以下である。

20 B型粘度計による測定結果を図5、VT04型粘度計による測定結果を図6にそれぞれ示す。

これらの図の横軸はシリコン粉混入量（重量%）、縦軸は粘度（mPa $\cdot$ s）を表す。

また、実線はGC#600、一点鎖線はGC#800、破線はGC#1000をそれぞれ含む水性切削液の測定結果を表す。  
25

従来の非水性切削液は一般に、被加工物の切削屑が3～4重量%も混入すると

150～200%くらい的大幅な増粘を生じていたが、本発明の水性切削液は混入量10～15重量%程度までは粘度の上昇が70～130%程度に抑えられ、実用上問題なく使用できることがわかった。

5 なお、切削屑の混入により増粘した水性切削液については、精製水を添加して再びその粘度を低下させることができる。

#### 実施例4

ここでは、ワイヤソーと本発明の水性切削液を用いて実際にシリコンインゴットを切断し、その切断品質を評価した。

まず、下記の水性切削液Aを調製した。

#### 10 <水性切削液A>

分散媒：実施例1で調製した水性組成物

砥粒：GC#600，分散媒と等重量

比重：1.5～1.6

粘度：70±10 mPa·s

15 次に、上記の水性切削液Aを用い、直径8インチ、長さ300mmのシリコンインゴットを切断してウェーハを作成した。このときの加工条件Aは下記のとおりである。

#### <加工条件A>

ワイヤ：ピアノ線，直径180μm

20 ワイヤ平均線速：500m/分

平均切断速度：500μm/分

切削液の供給量：60～100リットル/分

ウェーハの厚さ：860μm

切代：240μm

25 ピッチ：1100μm

切断枚数：272枚/インゴット

得られたウェーハについて、反り、ウェーハ中心における厚さのばらつき、およびテーパーを評価した。

ここで「反り」とは、ウェーハを吸着固定しない状態で最小二乗法で算出された基準平面からプラス側とマイナス側の双方に生じた最大変位量の絶対値の和とし

5 て定義される量 ( $\mu\text{m}$ ) である。

また、「テーパー」とは、オリエンテーション・フラット部から 6 mm 内側の 1 地点、ウェーハのエッジから 6 mm 内側において先の 1 地点から中心角  $90^\circ$  ずつ隔てた 3 地点、およびウェーハ中心点の計 5 点におけるウェーハ厚みの最大値と最小値の差として定義される量 ( $\mu\text{m}$ ) である。

10 結果を表 1 にまとめた。

	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
反り ( $\mu\text{m}$ )	15	20	25	30
厚さのばらつき ( $\mu\text{m}$ )	$\pm 15$	$\pm 10$	$\pm 25$	$\pm 20$
テーパー ( $\mu\text{m}$ )	20	15	30	25

#### 実施例 5

15 ここでは、実施例 4 の水性切削液 A に代えて、砥粒の粒径をより小さくした水性切削液 B を用いた他は、同様にシリコンインゴットを切断した。

水性切削液 B の仕様は下記のとおりである。

#### <水性切削液 B>

分散媒：実施例 1 で調製した水性組成物

砥 粒：G C #800, 分散媒と等重量

20 比 重：1.5 ~ 1.6

粘 度： $80 \pm 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

加工条件 B は下記のとおりである。

## &lt;加工条件B&gt;

- ワイヤ : ピアノ線, 直径 160  $\mu\text{m}$   
ワイヤ平均線速 : 500 m/分  
平均切断速度 : 400  $\mu\text{m}$ /分  
5 切削液の供給量 : 60~100リットル/分  
ウェーハの厚さ : 860  $\mu\text{m}$   
切代 : 202  $\mu\text{m}$   
ピッチ : 1062  $\mu\text{m}$   
切断枚数 : 282枚/インゴット

- 10 得られたウェーハの切断品質については、前掲の表1にまとめた。

比較例1

上述の実施例4に対する比較として、水性切削液Aの代わりに下記の非水性切削液Aを用い、加工条件Aにしたがってシリコン・インゴットを切断した。

## &lt;非水性切削液A&gt;

- 15 分散媒 : 鉱物油 98重量%  
分散剤および界面活性剤 2重量%  
砥粒 : GC #600, 分散媒と等重量  
比重 : 1.5~1.6  
粘度 : 150  $\pm$  50 mPa·s

- 20 得られたウェーハの切断品質については、前掲の表1にまとめた。

比較例2

上述の実施例5に対する比較として、水性切削液Bの代わりに下記の非水性切削液Bを用いた他は同様の加工条件でシリコン・インゴットを切断した。

## &lt;非水性切削液B&gt;

- 25 分散媒 : 非水性切削液Aに同じ  
砥粒 : GC #800, 分散媒と等重量

比重：1.5～1.6

粘度：200±50 mPa·s

得られたウェーハの切断品質については、前掲の表1にまとめた。

以上、実施例4、5、比較例1、2の結果をみると、反り、厚さのばらつき、  
5 テーパーのいずれの項目においても、実施例において比較例よりも安定した性能  
が得られていることが明らかである。これは、比較例1、2の非水性切削液に比  
べて実施例4、5の水性切削液の方が、シリコン切削屑の混入による増粘が少な  
かったためである。

また、実施例4、5においては、洗浄水用の配管をワイヤソーの装置本体内に  
10 設置し、切断直後のウェーハやインゴット取付ベースの水洗を装置内で行うこと  
ができた。これは、水分の混入による減粘の度合いが、本発明の水性切削液では  
少ないからである。

このようにして、実施例4、5では切削液の交換頻度を従来の1/4～1/5  
に減らすことができた。

15 これに対し、比較例1、2では切断後のウェーハを装置外にて有機溶媒または  
アルカリ溶液を用いて洗浄する必要があった。また、作業環境にはオイル臭があ  
った。

以上、本発明を5例の実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施  
例に何ら限定されるものではなく、水性組成物の構成成分や各成分の含量比、水  
20 性切削液の構成成分や各成分の含量比、被加工物の種類、加工条件等の細部につ  
いては、適宜変更、選択、組合せが可能である。

#### 産業上の利用可能性

以上の説明からも明らかなように、本発明の水性組成物は比較的粘度であり  
ながら高い分散性をもって珪酸コロイド粒子を分散させた、分散媒として全く新  
25 しい概念にもとづくものである。この水性組成物は水性であるがゆえに引火性を  
示さず、また含有されている多価アルコール系化合物も無臭で分子量の比較的

い、生分解性に優れるものであるため、作業環境を悪化させず、また廃棄に際しても地球環境にインパクトを与えない。

かかる水性組成物に砥粒を分散させた本発明の水性切削液は、元来が低粘度であるために、水分や切削屑の混入による粘度変化が緩やかであり、切削液として  
5 長寿命である。また、自然沈降法による砥粒の回収が可能であり、しかも経時的に砥粒の沈殿層が形成されても珪酸コロイド粒子の介在により沈殿層のハードケ  
ーキ化が防止されるので、沈殿した砥粒を容易に再分散させることができる。こ  
のことは、省資源化やメンテナンス費用低減の観点から極めて好ましい。

本発明の水性組成物の製造方法は、水と、親水性多価アルコール系化合物と、  
10 珪酸塩とを混合し、珪酸を生成させた第1液を調製し、これを親油性多価アルコ  
ール系化合物を主体とする第2液と混合することにより、上記珪酸をコロイドと  
して安定化させるものであり、何ら特殊で大規模な装置を必要とせずに容易に製  
造することができる。

また、本発明の水性切削液は、上記水性組成物に砥粒を混合するだけで容易に  
15 製造することができる。

さらに、かかる水性切削液を使用する本発明の切削方法によれば、該水性切削  
液の交換頻度を下げながらも安定した加工品質をもって切削を行うことができ、  
切削加工の経済性、信頼性、環境保全性を改善することができる。

## 請求の範囲

1. 親水性多価アルコール系化合物と、親油性多価アルコール系化合物と、水とを含む分散媒中に珪酸コロイド粒子が分散されてなることを特徴とする水性組成物。  
5
2. 前記親水性多価アルコール系化合物がエチレングリコールであることを特徴とする請求項1記載の水性組成物。
3. 前記親油性多価アルコール系化合物がプロピレングリコールであることを特徴とする請求項1記載の水性組成物。
- 10 4. 前記分散媒中における水の含有量が5重量%以上、50重量%未満であることを特徴とする請求項1記載の水性組成物。
5. 前記分散媒中にカルボン酸またはその誘導体の少なくとも一方が含まれることを特徴とする請求項1記載の水性組成物。
6. 親水性多価アルコール系化合物と、親油性多価アルコール系化合物と、水とを含む分散媒中で、砥粒が珪酸コロイド粒子と共に分散されてなることを特徴とする水性切削液。  
15
7. 水と、親水性多価アルコール系化合物と、珪酸塩とを混合し、珪酸を生成させた第1液を調製する工程と、前記第1液を、親油性多価アルコール系化合物を主体とする第2液とを混合し、前記珪酸コロイド粒子として安定化させる工程とを有することを特徴とする水性組成物の製造方法。  
20
8. 水と、親水性多価アルコール系化合物と珪酸塩とを混合し、珪酸を生成させた第1液を調製する工程と、前記第1液を、親油性多価アルコール系化合物を主体とする第2液とを混合して前記珪酸コロイド粒子として安定化させた水性組成物を得る工程と、前記水性組成物に砥粒を混合分散させる工程とを有することを特徴とする水性切削液の製造方法。  
25
9. 被加工体と切削手段とを水性切削液の存在下で動的に接触させることにより

該被加工体を切削する切削方法であって、前記水性切削液として、親水性多価アルコール系化合物と、親油性多価アルコール系化合物と、水とを含む分散媒中に、砥粒を珪酸コロイド粒子と共に分散させたものを用いることを特徴とする切削方法。

- 5 10. 前記被加工体として半導体インゴットを切削することを特徴とする請求項9記載の切削方法。

10

15

20

25



図 1

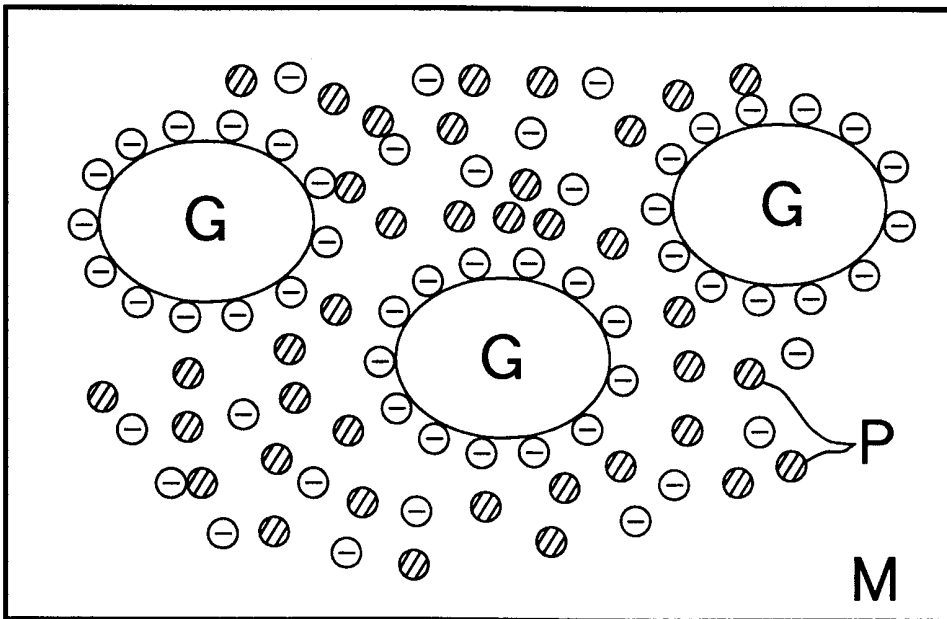


図 2

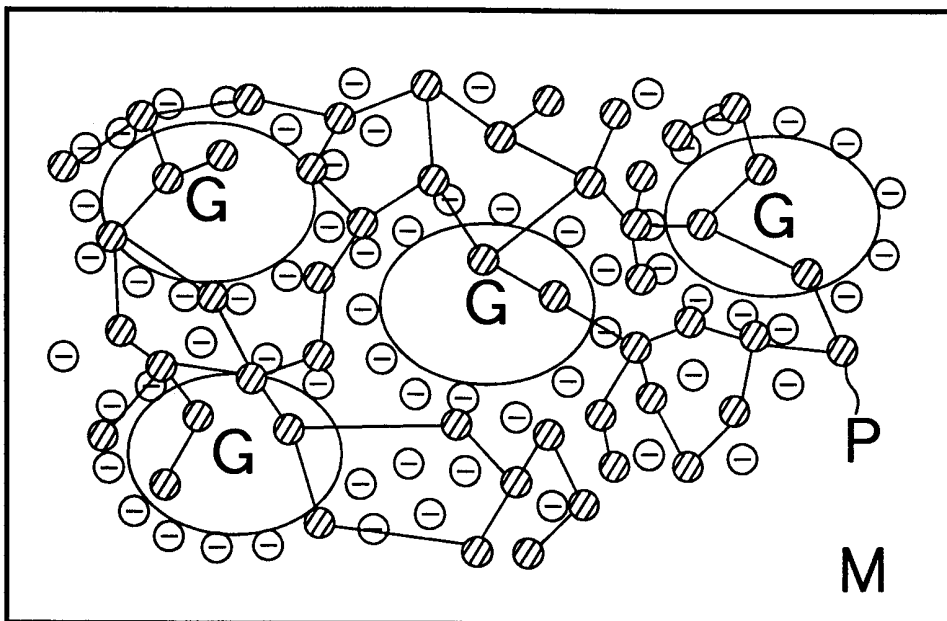
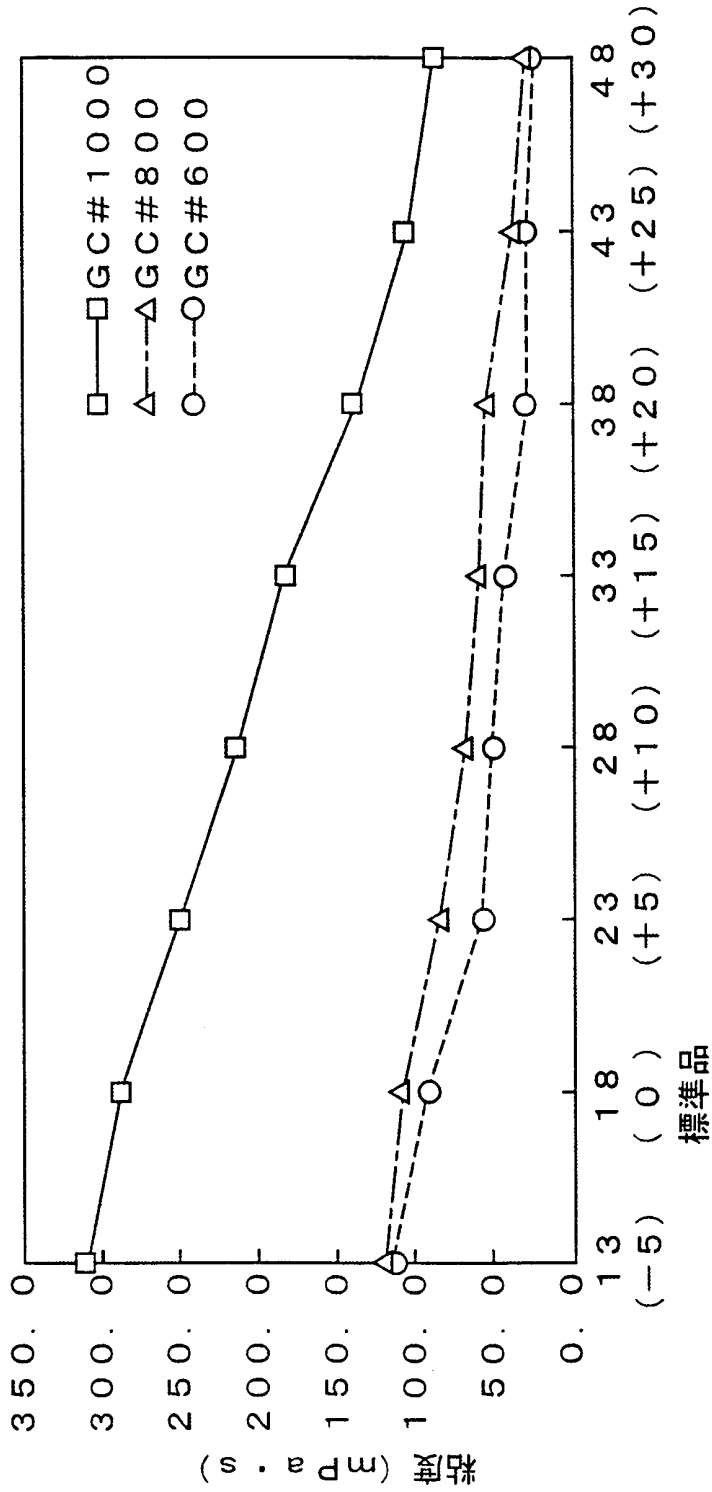
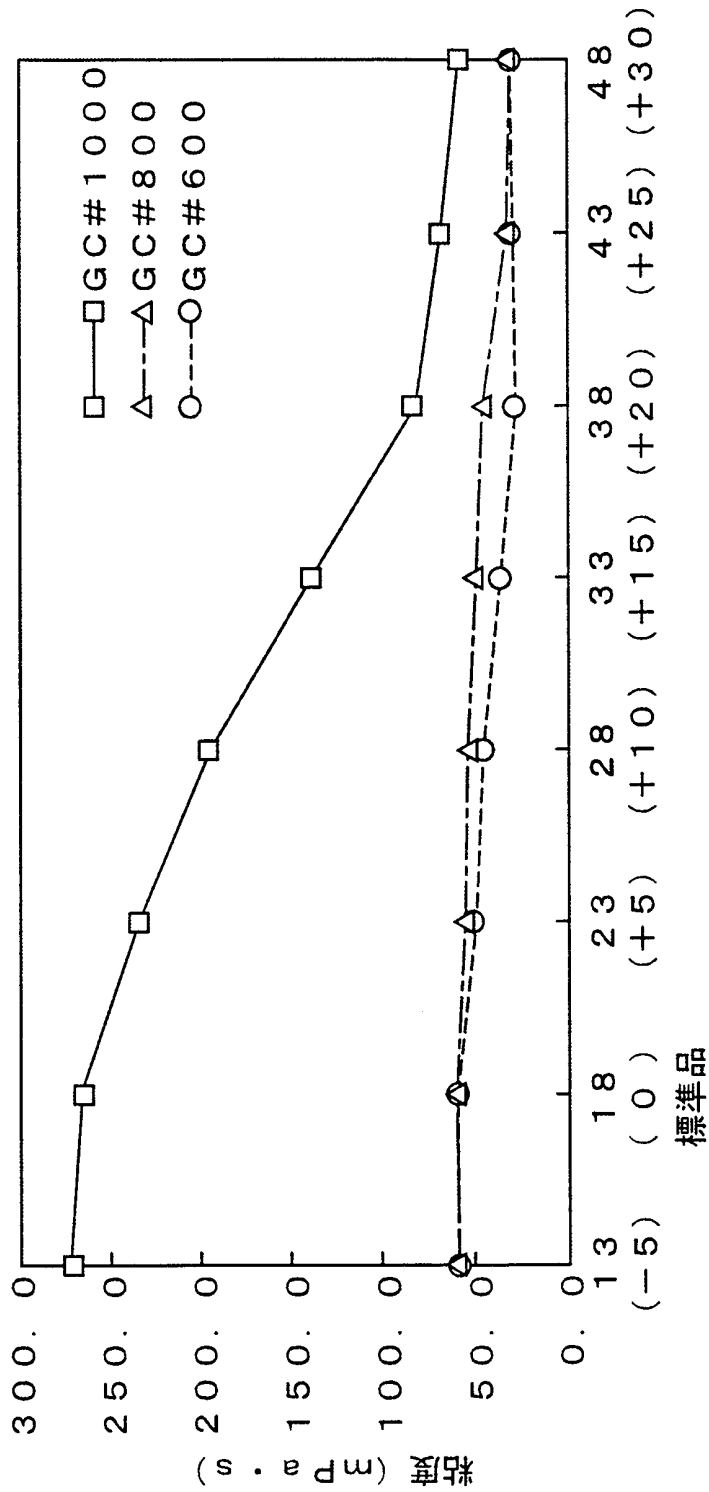


図 3



水性組成物中の水分含有量 (重量%)  
(下段カッコ内は、標準品に対する増減量)

図 4



水性組成物中の水分含有量 (重量%)  
(下段カック内は、標準品に対する増減量)

図 5

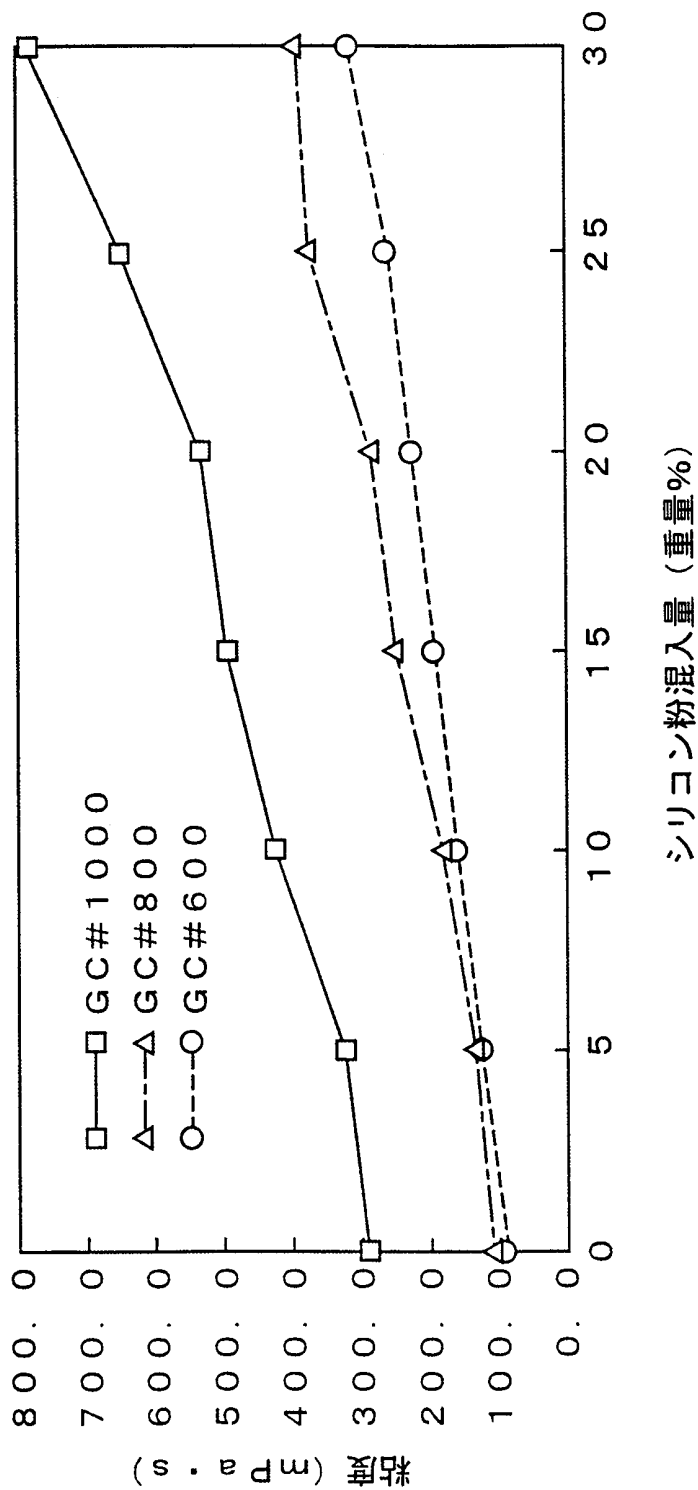
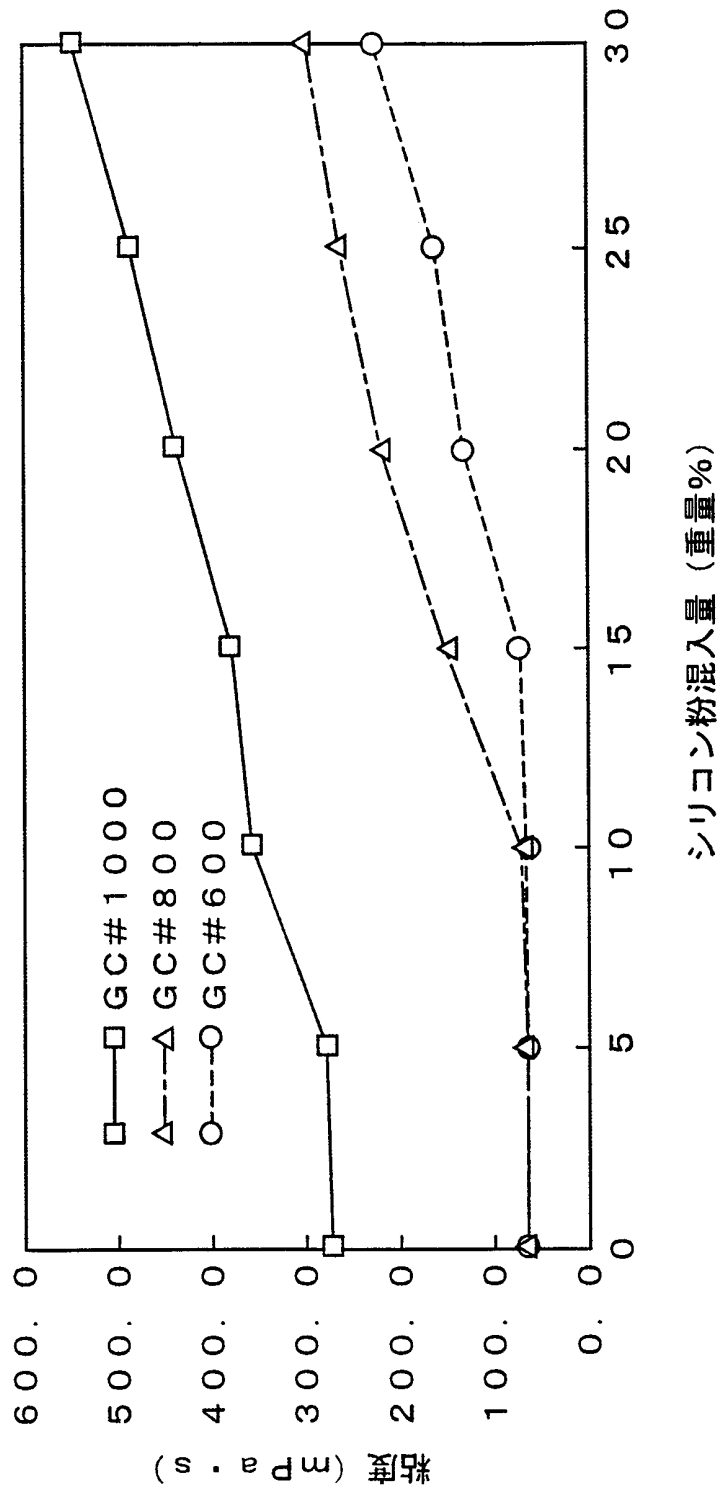


図 6



差替え用紙 (規則26)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C10M173/02, H01L21/304 // (C10M173/02, C10M105:18, C10M125:26)

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C10M173/02, C10M105/18, C10M125/26

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 10-259396, A (NEOS Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29. 09. 98) (Family: none)	1-10
A	JP, 3-181598, A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.), 7 August, 1991 (07. 08. 91) (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
6 July, 1999 (06. 07. 99)

Date of mailing of the international search report  
13 July, 1999 (13. 07. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> . C10M173/02, H01L21/304 // (C10M173/02, C10M105:18, C10M125:26)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> . C10M173/02, C10M105/18, C10M125/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 10-259396, A (株式会社ネオス) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 3-181598, A (ユシロ化学株式会社) 7. 8月. 1991 (07. 08. 91) (ファミリーなし)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06. 07. 99	国際調査報告の発送日 13.07.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 印)	4V 9155
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483