

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5755479号
(P5755479)

(45) 発行日 平成27年7月29日 (2015. 7. 29)

(24) 登録日 平成27年6月5日 (2015. 6. 5)

| | | |
|-----------------------|-------------------|----------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| C 1 O M 173/02 | (2006. 01) | C 1 O M 173/02 |
| C 1 O M 105/14 | (2006. 01) | C 1 O M 105/14 |
| C 1 O M 105/18 | (2006. 01) | C 1 O M 105/18 |
| C 1 O M 107/34 | (2006. 01) | C 1 O M 107/34 |
| C 1 O M 129/16 | (2006. 01) | C 1 O M 129/16 |

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-81145 (P2011-81145) | (73) 特許権者 | 000002288 |
| (22) 出願日 | 平成23年3月31日 (2011. 3. 31) | | 三洋化成工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-214638 (P2012-214638A) | | 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の |
| (43) 公開日 | 平成24年11月8日 (2012. 11. 8) | | 1 |
| 審査請求日 | 平成26年2月26日 (2014. 2. 26) | (72) 発明者 | 江尻 章伍 |
| | | | 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三 |
| | | | 洋化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 勝川 吉隆 |
| | | | 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三 |
| | | | 洋化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 山下 聖二 |
| | | | 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三 |
| | | | 洋化成工業株式会社内 |
| | | 審査官 | 中野 孝一 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 含水切削液組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水 1 0 0 重量部に対して、アルキレングリコール (a) が 1 0 ~ 1 2 0 重量部、ジアルキレングリコール (b) が 2 0 ~ 2 4 0 重量部、トリアルキレングリコール (c) が 1 0 ~ 2 3 0 重量部、およびアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) が 0 ~ 1 2 0 重量部の含有比率からなり、かつ粘度が 5 ~ 1 8 m P a ・ s 、表面張力が 4 8 ~ 5 4 m N / m であることを特徴とする含水切削液組成物 (A) 。

【請求項 2】

アルキレングリコール (a) がプロピレングリコール (a 1)、ジアルキレングリコール (b) がジプロピレングリコール (b 1)、トリアルキレングリコール (c) がトリプロピレングリコール (c 1)、およびアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) がプロピレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシプロピレングリコール (d 1) である請求項 1 記載の含水切削液組成物 (A 1) 。

【請求項 3】

シリコンインゴット切削液用である請求項 1 または 2 記載の含水切削液組成物。

【請求項 4】

水 1 モルに対して 0 . 3 ~ 1 . 5 モルの炭素数 2 および / または 3 のアルキレンオキサイドを開環付加重合反応させて製造されるアルキレンオキサイド付加物 (e) の混合物からなり、かつ粘度が 5 ~ 1 8 m P a ・ s 、表面張力が 4 8 ~ 5 4 m N / m であることを特徴

とするアルキレンオキサイド付加物 (B) の混合物 (C) の製造方法。

【請求項 5】

水とアルキレンオキサイド付加物 (B) の含有比率が下記である請求項 4 記載の水とアルキレンオキサイド付加物 (B) の混合物 (C) の製造方法。

含有比率がそれぞれ、水 100 重量部に対して、アルキレングリコール (a) が 10 ~ 120 重量部、ジアルキレングリコール (b) が 20 ~ 240 重量部、トリアルキレングリコール (c) が 10 ~ 230 重量部、およびアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) が 0 ~ 120 重量部。

【請求項 6】

プロピレンオキサイドを開環付加重合反応させて製造される請求項 4 または 5 記載の水とプロピレンオキサイド付加物 (B 1) の混合物の製造方法。

10

【請求項 7】

プロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドをランダム状またはブロック状で開環付加重合反応させて製造される請求項 4 または 5 記載の水とアルキレンオキサイド付加物 (B 2) の混合物の製造方法。

【請求項 8】

水と炭素数 2 および / または 3 のアルキレンオキサイドの開環付加重合反応で製造された水とアルキレンオキサイド付加物 (B) の混合物に、さらにアルキレングリコール (a)、ジアルキレングリコール (b)、トリアルキレングリコール (c) および 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) からなる群より選ばれる 1 種以上を必要に応じた量を追加配合して、下記含有比率からなり、かつ粘度が 5 ~ 18 mPa · s、表面張力が 48 ~ 54 mN / m である水とアルキレンオキサイド付加物の配合物 (D) の製造方法。

20

含有比率がそれぞれ、水 100 重量部に対して、アルキレングリコール (a) が 10 ~ 120 重量部、ジアルキレングリコール (b) が 20 ~ 240 重量部、トリアルキレングリコール (c) が 10 ~ 230 重量部、およびアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) が 0 ~ 120 重量部。

【請求項 9】

開環付加重合反応させるアルキレンオキサイドがプロピレンオキサイドである請求項 8 記載の水とアルキレンオキサイド付加物 (D) の配合物の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン、セラミックスまたは水晶などの脆性材料を切断するときに使用する含水切削液組成物およびその製造方法に関する。

さらに詳しくは、水とアルキレンオキサイド付加物からなる含水切削液組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

従来より、シリコンインゴットなどの脆性材料の切断は非水溶性の切削液を用いて遊離砥粒方式または固定砥粒方式で行われてきた。近年は、引火の危険を減らして作業性を改善した水溶性の切削液が開発されている (例えば特許文献 1)。

【0003】

しかし近年、ウエハの生産性向上 (加工時間の短縮や加工 1 度あたりのウエハの取れ枚数の増加) のため、加工の際のウエハ間の空隙を狭くしたり、加工中のワイヤー速度を速くするなどのニーズから、加工中のウエハ細部まで切削液が届かないという現象が発生してしまい、加工後のウエハ表面の精度が満足できないため、安定したウエハが生産できないという問題があった。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-275537公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は脆性材料の切削工程において、従来品より低粘度かつ表面張力を低く調整された含水切削液組成物；並びにこのような特性を有する含水切削液の工業的に有益な製造方法を提供することを目的とする。

10

このような特性を有する含水切削液組成物は、各構成組成物を配合することでも製造できるが、通常これらの各構成組成物は蒸留などによる精製が行われているのに対し、本発明の製造方法を実施することにより、工業的に工程の簡素化が図れ、環境面（二酸化炭素の排出量削減）やコスト面において有益といえる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(1) 水100重量部に対して、アルキレングリコール(a)が10~120重量部、ジアルキレングリコール(b)が20~240重量部、トリアルキレングリコール(c)が10~230重量部、およびアルキレンオキサイドの4量体以上のポリオキシアルキレングリコール(d)が0~120重量部の含有比率からなり、かつ粘度が5~18mPa・s、表面張力が48~54mN/mであることを特徴とする含水切削液組成物(A)

20

(2) 水1モルに対して0.3~1.5モルのアルキレンオキサイドを開環付加重合反応させて製造されるアルキレンオキサイド付加物(e)の混合物からなり、かつ粘度が5~18mPa・s、表面張力が48~54mN/mであることを特徴とする水とアルキレンオキサイド付加物(B)の混合物の製造方法；およびこの方法で製造された含水切削液組成物

(3) 水とアルキレンオキサイドの開環付加重合反応で製造された水とアルキレンオキサイド付加物(B)に、必要に応じて配合調整した含有比率からなり、かつ粘度が5~18mPa・s、表面張力が48~54mN/mである水とアルキレンオキサイド付加物(B)の配合物(C)の製造方法；およびこの方法で製造された含水切削液組成物である。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明の含水切削液はシリコンインゴットの切削工程において、特定の化合物をある含有比率で構成されていることより、表面張力低下能に優れるため、加工中のウエハ細部まで切削液が届くため、加工後のウエハ表面の精度が満足でき、安定したウエハが生産できる。かつ、粘度の低い含水切削液を提供することにより、切削加工後のシリコンウエハの洗浄工程において、洗浄性能を向上させることができるという利点がある。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

本願発明は、

(1) アルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、およびアルキレンオキサイドの4量体以上のポリオキシアルキレングリコールが水100重量部に対して特定の範囲で含有され、かつ粘度と表面張力を特定の範囲に有する含水切削液(第1発明)；

(2) 水1モルに対して0.3~1.5モルの炭素数2および/または3のアルキレンオキサイドを開環付加重合反応させて製造されるアルキレンオキサイド付加物(e)の混合物からなり、かつ粘度と表面張力を特定の範囲に有するアルキレンオキサイド付加物(B)

50

)の混合物(C)の製造方法(第2発明);

(3)第2発明の製造法において、開環付加重合反応後に、特定の範囲の粘度と表面張力を有するようにするために必要に応じた量のアルキレンオキサイド付加物をさらに追加配合する水とアルキレンオキサイド付加物の配合物(D)の製造方法(第3発明)の3つである。

【0009】

本願の第1発明の含水切削液は、アルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、およびアルキレンオキサイドの4量体以上のポリオキシアルキレングリコールが水100重量部に対して特定の範囲で含有され、かつ粘度と表面張力を特定の範囲に有する。

10

【0010】

含水切削液に含まれるアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して10~120重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは20~100重量部である。

アルキレングリコールの含有比率が10重量部未満になると、含水切削液の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。含有比率が120重量部より多くなると、含水切削液の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。

【0011】

含水切削液に含まれるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコールが好ましく、1,2-プロピレングリコールがさらに好ましい。

20

【0012】

含水切削液に含まれるジアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して20~240重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは40~200重量部である。

ジアルキレングリコールの含有比率が20重量部未満になると、含水切削液の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が240重量部より多くなると、含水切削液の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

30

【0013】

含水切削液に含まれるジアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、ジ1,2-プロピレングリコール、ジ1,3-プロピレングリコール、ジ1,2-ブチレングリコール、ジ1,3-ブチレングリコール、ジ1,4-ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からジエチレングリコール、ジ1,2-プロピレングリコール、ジ1,3-プロピレングリコールが好ましく、ジ1,2-プロピレングリコールがさらに好ましい。

【0014】

含水切削液に含まれるトリアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して10~230重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは40~200重量部である。

40

トリアルキレングリコールの含有比率が10重量部未満になると、含水切削液の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が230重量部より多くなると、含水切削液の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【0015】

含水切削液に含まれるトリアルキレングリコールとしては、トリエチレングリコール、トリ1,2-プロピレングリコール、トリ1,3-プロピレングリコール、トリ1,2-ブチレングリコール、トリ1,3-ブチレングリコール、トリ1,4-ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からトリエチレ

50

ングリコール、トリ 1, 2 - プロピレングリコール、トリ 1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、トリ 1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

【 0 0 1 6 】

含水切削液に含まれるアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率の範囲は水 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 1 2 0 重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは 5 ~ 8 0 重量部である。

アルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率が 1 2 0 重量部より多くなると、含水切削液の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【 0 0 1 7 】

含水切削液に含まれるアルキレンオキサイドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - ブチレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - ブチレングリコール、ポリオキシ 1, 4 - ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

10

【 0 0 1 8 】

上記範囲でアルキレンオキサイド付加物を有する含水切削液の粘度は 5 ~ 1 8 m P a · s であり、加工中のウエハへの濡れ性と加工後ウエハの洗浄性の観点から好ましくは 8 ~ 1 5 m P a · s である。

20

【 0 0 1 9 】

上記範囲でアルキレンオキサイド付加物を有する含水切削液の表面張力は 4 8 ~ 5 4 m N / m であり、加工中のウエハへの濡れ性の観点から好ましくは 4 9 ~ 5 3 m N / m である。

【 0 0 2 0 】

本発明のシリコンインゴットスライス用切削液は、ワイヤーによりシリコンインゴットをスライス加工する際に好適である。

シリコンインゴットを加工する方法として、遊離砥粒および固定砥粒ワイヤーを用いる方法があり、本発明の切削液はいずれにも適用できるが、固定砥粒ワイヤーを用いて切削液を連続的に供給させながら加工する固定砥粒方式に特に適している。

30

【 0 0 2 1 】

本願の第 2 の発明の製造方法は、水 1 モルに対して特定のモル数の炭素数 2 および / または 3 のアルキレンオキサイドを開環付加重合させて製造されるアルキレンオキサイド付加物 (B) の混合物 (C) の製造方法であって、かつ粘度と表面張力を特定の範囲に有する。

具体的には、アルキレンオキサイドとして、プロピレンオキサイド (以下、 P O と略称することがある。) 単独、エチレンオキサイド (以下、 E O と略称することがある。) 単独、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドをランダム状、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを逐次付加反応させてブロック状の開環付加重合物である。

40

好ましくはプロピレンオキサイド単独、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドをランダム状の開環付加重合物であり、さらにこのましくはプロピレンオキサイド単独の開環付加重合物である。

そして、この製造方法で製造されたアルキレンオキサイド付加物 (B) の混合物 (C) は、第 1 発明と同じ特定の粘度範囲と表面張力範囲を有する。

【 0 0 2 2 】

開環付加重合で製造される本発明の混合物 (C) において、反応させる水 1 モルに対して E O および / または P O のモル数 (E O 単独モル数、 P O 単独モル数、あるいは E O と P O の併用の場合はその合計モル数) の範囲は 0 . 3 ~ 1 . 5 である。

含水切削液として使用する混合物の性能と混合物の製造コストの観点から好ましくは 0 .

50

5 ~ 1.2、さらに好ましくは0.7 ~ 1.0である。

EOおよび/またはPOのモル数が0.3未満であると、含水切削液として使用する混合物(C)の表面張力が低く、加工後の表面粗さが悪化する。EOおよび/またはPOのモル数が1.5より多くなると、製造時間が長くなり製造コストが増し、さらに含水切削液として使用する混合物(C)の粘度が高くなるので加工後のウエハ洗浄性が悪化する。

【0023】

上記範囲で製造される混合物(C)の粘度は5 ~ 18 mPa・sであり、含水切削液として使用したときの加工中のウエハへの濡れ性と加工後ウエハの洗浄性の観点から好ましくは8 ~ 15 mPa・sである。

【0024】

上記範囲で製造される混合物(C)の表面張力は48 ~ 54 mN/mであり、含水切削液として使用したときの加工中のウエハへの濡れ性の観点から好ましくは49 ~ 53 mN/mである。

【0025】

上記範囲で製造される混合物(C)に含まれるアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して10 ~ 120重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは20 ~ 100重量部である。

アルキレングリコールの含有比率が10重量部未満になると、含水切削液として使用する混合物(C)の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。含有比率が120重量部より多くなると、含水切削液の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。

【0026】

上記範囲で製造される混合物(C)に含まれるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコールが挙げられる。粘度及び表面張力の観点から、1,2-プロピレングリコールが好ましい。

【0027】

上記範囲で製造される混合物に含まれるジアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して20 ~ 240重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは40 ~ 200重量部である。

ジアルキレングリコールの含有比率が20重量部未満になると、含水切削液として使用する混合物(C)の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が240重量部より多くなると、含水切削液の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【0028】

上記範囲で製造される混合物(C)に含まれるジアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、ジ1,2-プロピレングリコール、ジ1,3-プロピレングリコール、水EO1モルPO1モル付加物、水EO1モルOX1モル付加物、水PO1モルOX1モル付加物などが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からジ1,2-プロピレングリコール、水EO1モルPO1モル付加物が好ましい。

【0029】

上記範囲で製造される混合物(C)に含まれるトリアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して10 ~ 230重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは40 ~ 200重量部である。

トリアルキレングリコールの含有比率が10重量部未満になると、含水切削液として使用する混合物(C)の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が230重量部より多くなると、含水切削液として使用する混合物の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【0030】

上記範囲で製造される混合物(C)に含まれるトリアルキレングリコールとしては、トリエチレングリコール、トリ1,2-プロピレングリコール、トリ1,3-プロピレングリコール、水EO1モルPO2モル付加物、水EO1モルOX2モル付加物、水EO1モルPO1モルOX1モル付加物、水EO2モルPO1モル付加物、水EO2モルOX1モル

10

20

30

40

50

付加物、水 P O 1 モル O X 2 モル付加物、水 P O 2 モル O X 1 モルなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からトリ 1, 2 - プロピレングリコール、水 E O 1 モル P O 2 モル付加物、水 E O 2 モル P O 1 モル付加物が好ましい。

【 0 0 3 1 】

上記範囲で製造される混合物 (C) に含有されるアルキレンオキシドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率の範囲は水 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 1 2 0 重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは 5 ~ 8 0 重量部である。

アルキレンオキシドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率が 1 2 0 重量部より多くなると、含水切削液として使用する混合物 (C) の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【 0 0 3 2 】

上記範囲で製造される混合物 (C) に含まれるアルキレンオキシドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - プロピレングリコール、水ポリ E O P O 付加物、水ポリ E O O X 付加物、水ポリ P O O X 付加物、水ポリ E O P O O X 付加物などが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点から水ポリ E O P O 付加物、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコールが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の混合液 (C) は、シリコンインゴットスライス用切削液として使用でき、ワイヤーによりシリコンインゴットをスライス加工する際に好適である。

シリコンインゴットを加工する方法として、遊離砥粒および固定砥粒ワイヤーを用いる方法があり、本発明の混合物はいずれにも適用できるが、固定砥粒ワイヤーを用いて切削液を連続的に供給させながら加工する固定砥粒方式に特に適している。

【 0 0 3 4 】

本願の第 3 の発明の製造方法は、第 2 発明の製造法において、開環付加重合反応後に、特定の範囲の粘度と表面張力を有するようにするために必要に応じた量のアルキレンオキシド付加物をさらに追加配合する水とアルキレンオキシド付加物の配合物 (D) の製造方法である。

そして、この製造方法で製造されたアルキレンオキシド付加物の配合物 (D) は、第 1 発明と同じ特定の粘度範囲と表面張力範囲を有する。

【 0 0 3 5 】

具体的には、前述の第 2 発明で製造された水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に、さらにアルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールおよび 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールからなる群より選ばれる 1 種以上を必要に応じた量を追加配合した混合物 (D) であって、かつ粘度と表面張力を特定の範囲に有する。

そして、含有比率がそれぞれ、水 1 0 0 重量部に対して、アルキレングリコール (a) が 1 0 ~ 1 2 0 重量部、ジアルキレングリコール (b) が 2 0 ~ 2 4 0 重量部、トリアルキレングリコール (c) が 1 0 ~ 2 3 0 重量部、およびアルキレンオキシドの 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコール (d) が 0 ~ 1 2 0 重量部である。

【 0 0 3 6 】

水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に配合されるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に配合されるジアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、ジ 1, 2 - プロピレングリコール、ジ 1, 3 - プロピレングリ

10

20

30

40

50

コール、ジ 1, 2 - ブチレングリコール、ジ 1, 3 - ブチレングリコール、ジ 1, 4 - ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からジエチレングリコール、ジ 1, 2 - プロピレングリコール、ジ 1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、ジ 1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

【 0 0 3 8 】

水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に配合されるトリアルキレングリコールとしては、トリエチレングリコール、トリ 1, 2 - プロピレングリコール、トリ 1, 3 - プロピレングリコール、トリ 1, 2 - ブチレングリコール、トリ 1, 3 - ブチレングリコール、トリ 1, 4 - ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からトリエチレングリコール、トリ 1, 2 - プロピレングリコール、トリ 1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、トリ 1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に配合される 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - ブチレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - ブチレングリコール、ポリオキシ 1, 4 - ブチレングリコールなどが挙げられる。水への溶解度、製造コスト、粘度及び表面張力の観点からポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリオキシ 1, 3 - プロピレングリコールが好ましく、ポリオキシ 1, 2 - プロピレングリコールがさらに好ましい。

20

【 0 0 4 0 】

追加配合して得られた混合物 (D) の粘度は $5 \sim 18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、含水切削液として使用したときの加工中のウエハへの濡れ性と加工後ウエハの洗浄性の観点から好ましくは $8 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

【 0 0 4 1 】

追加配合した得られた混合物 (D) の表面張力は $48 \sim 54 \text{ mN/m}$ であり、含水切削液として使用したときの加工中のウエハへの濡れ性の観点から好ましくは $49 \sim 53 \text{ mN/m}$ である。

【 0 0 4 2 】

水とアルキレンオキシドの混合物 (C) に追加配合するアルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールおよび 4 量体以上のポリオキシアルキレングリコールの量および種は、配合後の混合物 (D) の粘度が $5 \sim 18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は $48 \sim 54 \text{ mN/m}$ の範囲内になれば、特に限定しない。

30

【 0 0 4 3 】

追加配合して得られた混合物 (D) に含まれるアルキレングリコールの含有比率の範囲は水 100 重量部に対して 10 ~ 120 重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは 20 ~ 100 重量部である。

アルキレングリコールの含有比率が 10 重量部未満になると、混合物 (D) の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。含有比率が 120 重量部より多くなると、混合物 (D) の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。

40

【 0 0 4 4 】

追加配合して得られた混合物 (D) に含まれるジアルキレングリコールの含有比率の範囲は水 100 重量部に対して 20 ~ 240 重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは 40 ~ 200 重量部である。

ジアルキレングリコールの含有比率が 20 重量部未満になると、混合物 (D) の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が 240 重量部より多くなると、混合物 (D) の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【 0 0 4 5 】

追加配合して得られた混合物 (D) に含まれるトリアルキレングリコールの含有比率の

50

範囲は水100重量部に対して10～230重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは40～200重量部である。

トリアルキレングリコールの含有比率が10重量部未満になると、混合物(D)の表面張力が高くなり、加工後のウエハ表面粗さが悪化する。含有比率が230重量部より多くなると、混合物(D)の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【0046】

追加配合して得られた混合物(D)に含まれるアルキレンオキシドの4量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率の範囲は水100重量部に対して0～120重量部であり、粘度及び表面張力の観点から好ましくは5～80重量部である。

アルキレンオキシドの4量体以上のポリオキシアルキレングリコールの含有比率が120重量部より多くなると、混合物(D)の粘度が高くなり洗浄性が不十分となる。

【0047】

本発明の混合液(D)は、シリコンインゴットスライス用切削液として使用でき、ワイヤーによりシリコンインゴットをスライス加工する際に好適である。

シリコンインゴットを加工する方法として、遊離砥粒および固定砥粒ワイヤーを用いる方法があり、本発明の混合液はいずれにも適用できるが、固定砥粒ワイヤーを用いて切削液を連続的に供給させながら加工する固定砥粒方式に特に適している。

【実施例】

【0048】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

【0049】

実施例1～3および比較例1～2

表1記載の配合比(重量部)で各成分を配合して切削液を調製した。

なお、表1中のPGはプロピレングリコール、DPGはジプロピレングリコール、TPGはトリプロピレングリコール、PPGはポリオキシプロピレングリコールの略称記号を表す。

【0050】

【表1】

| | | 実施例 | | | 比較例 | |
|------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 含有比率 (対水100部) | PG | 37 | 54 | 30 | 140 | 10 |
| | DPG | 122 | 164 | 84 | 43 | 22 |
| | TPG | 63 | 139 | 88 | 12 | 61 |
| | 4量体以上のPPG | 11 | 44 | 32 | 2 | 138 |
| 表面張力(mN/m) | | 51.6 | 49.6 | 49.5 | 56.3 | 49.2 |
| 粘度(mPa·s) | | 13.8 | 14.8 | 14.8 | 10 | 21.6 |
| 性能 | 表面粗さ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| | 洗浄性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

【0051】

<切削液の表面張力と粘度の測定>

切削液の表面張力は、自動動的表面張力計(FACE; 協和界面化学(株)製)を用いて25℃で測定した。

切削液の粘度は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて25℃で測定した。

その結果を表1に示す。

【0052】

切削液について、ウエハ表面粗さの測定と洗浄性の性能評価を行った。

その結果を表1に示す。

【0053】

< ウエハ表面粗さの測定 >

被切断材として25mm角の単結晶シリコンインゴットを用い、固定砥粒ワイヤー、シングルワイヤーソー型切断機(SOUTH BAY TECHNOLOGY製)で切断試験を実施した。

切断条件：クーラント流量50ml/分、

切断後のウエハ表面粗さ(Ra)を原子間力顕微鏡(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、E-Sweep)を用いて測定した。

【0054】

下記の判定基準に従い、表面粗さを評価した。

：Raが0.5μm未満

×：Raが0.5μm以上

【0055】

< 洗浄性の性能評価方法 >

(1) 含水切削液100部に対してシリコンインゴットの切り屑を想定したケイ素粉末(高純度化学研究所社製；粒子径1μm以下)10部を加え、ディスパーサー(T.K.ロボミックス；プライミクス(株)製)を用いて3000回転で1分間攪拌分散してケイ素粉末を含むスラリーを作成した。

(2) 約2.5cm四方に切断した多結晶シリコンウエハ上に上記で調製したスラリーのスポイト一滴分(0.02g)を付着させ、20分間静置させて試験片とした。

(3) この試験片を垂直に立てた状態で25のイオン交換水中に静かに入れて全体を浸漬させ、水中で静置させる。

(4) 水中でスラリーがシリコンウエハ上から剥がれ滑り落ちて除去されるのを観察して、浸漬直後から除去されるのに要した時間を記録した。

【0056】

洗浄性の評価は、

：浸漬後5分未満でウエハ上のスラリーが除去される。

×：ウエハ上のスラリーが除去されるのに要する時間が5分以上であるか、または除去されない。

【0057】

実施例5～8および比較例3～4

下記記載の製造方法によりアルキレンオキサイド付加物の混合物(B-1)～(B-4)および(B'-1)、(B'-2)を製造し、含水切削液とした。水1モルに対するPOまたはEOのモル数、および各成分の含有比率(重量部)を表2に示す。

なお、各成分比率はガスクロマトグラフィー(GC-2014；島津製作所(株)製)で算出した。

また、プロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドをランダム状またはブロック状で開環付加重合反応させる場合であっても、生成するアルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、4量体以上のポリオキシアルキレングリコールとしてガスクロマトグラフィーで各成分比率を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、そのピーク面積比から算出することは可能である。

ただし、得られる生成物はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加物となり、ガスクロマトグラフィーでは保持時間が近すぎて分離ができず、おのおのの生成物の区別はできない。

【0058】

10

20

30

40

【表 2】

| | | 実施例 | | | | 比較例 | |
|----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 3 | 4 |
| | | (B-1) | (B-2) | (B-3) | (B-4) | (B'-1) | (B'-2) |
| 仕込み モル比 | 水 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | EO | | | | 0.2 | | |
| | PO | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 0.8 | 0.1 | 3 |
| 含有比率 (対水100 部) | AG | 78 | 31 | 29 | 30 | 123 | 22 |
| | DAG | 104 | 96 | 77 | 92 | 82 | 55 |
| | TAG | 43 | 81 | 91 | 82 | 19.6 | 98 |
| | 4量体以上のPAG | 8 | 26 | 36 | 29 | 3.5 | 128 |
| 表面張力 (mN/m) | | 52.1 | 50.1 | 49.0 | 51.9 | 56.0 | 48.5 |
| 粘度 (mPa·s) | | 12.0 | 14.2 | 15.3 | 13.5 | 10.5 | 20.0 |
| 性能 | 表面粗さ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| | 洗浄性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

10

【0059】

なお、表 2 中の AG はアルキレングリコール、DAG はジアルキレングリコール、TAG はトリアルキレングリコール、PAG はポリオキシアルキレングリコールの略称であり、プロピレンオキサイド単独で開環付加重合した場合は、AG はプロピレングリコール、DAG はジプロピレングリコール、TAG はトリプロピレングリコール、PAG はポリオキシプロピレングリコールを表す。

20

【0060】

作成した含水切削液の表面張力、粘度及びウエハ表面粗さ、洗浄性は上記と同様の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

【0061】

<アルキレンオキサイド付加物の混合物の製造方法>

実施例 5

ステンレス製加圧反応装置に水 382 部と水酸化ナトリウム 0.5 部を仕込み、窒素置換後に、90～140 でプロピレンオキサイド 618 部の約 4 時間で圧入した（水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 0.5 モル）。

30

同温度でさらに 4 時間反応させて、プロピレングリコール（PG）とジプロピレングリコール（DPG）とトリプロピレングリコール（TPG）と 4 量体以上のポリプロピレングリコール（PPG）と水の混合物（B-1）を得た。

【0062】

実施例 6

実施例 5 において、水を 237 部、プロピレンオキサイドを 763 部とした以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、本発明の混合物（B-2）を得た（水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 1.0 モル）。

【0063】

実施例 7

実施例 5 において、水を 171 部、プロピレンオキサイドを 829 部とした以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、本発明の混合物（B-3）を得た。（水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 1.5 モル）

40

【0064】

実施例 8

実施例 5 において、水を 246 部、プロピレンオキサイドを 634 部、エチレンオキサイドを 120 部とした以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、本発明の混合物（B-4）を得た（水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 0.8 モル、エチレンオキサイド 0.2 モル）。

【0065】

50

比較例 3

実施例 5 において、水を 750 部、プロピレンオキサイドを 250 部とした以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、本発明の混合物 (B' - 1) を得た (水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 0.1 モル)。

【0066】

比較例 4

実施例 5 において、水を 93 部、プロピレンオキサイドを 907 部とした以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、本発明の混合物 (B' - 2) を得た (水 1 モルに対してプロピレンオキサイド 3.0 モル)。

【0067】

実施例 9

比較例 3 で得られた (B' - 1) 80 部に対して DPG 20 部を追加配合して含水切削液を調製した。

追加配合した切削液の配合後の各成分比率を表 3 に示す。

【0068】

実施例 10、11

実施例 9 と同様にして、比較例 3 で得られた (B' - 1)、比較例 4 で得られた (B' - 2)、TPG、PG を追加配合して実施例 10 と実施例 11 の切削液を調製した。

【0069】

【表 3】

| | | 実施例 | | |
|-----------------------------|-----------|------|------|------|
| | | 9 | 10 | 11 |
| 追加 配合 比率 (重量部) | (B'-1) | 80 | 70 | |
| | (B'-2) | | | 80 |
| | PG | | | 20 |
| | DPG | 20 | | |
| | TPG | | 30 | |
| 配合後 含有比率 (対水100 部) | PG | 92 | 78 | 92 |
| | DPG | 133 | 53 | 63 |
| | TPG | 9 | 50 | 110 |
| | 4量体以上のPPG | 2 | 1 | 3 |
| 表面張力 (mN/m) | | 52.3 | 50.9 | 50.6 |
| 粘度 (mPa·s) | | 13.1 | 14.2 | 16.5 |
| 性能 | 表面粗さ | ○ | ○ | ○ |
| | 洗浄性 | ○ | ○ | ○ |

【0070】

作成した含水切削液の表面張力、粘度及びウエハ表面粗さ、洗浄性は上記と同様の操作で測定した。結果を表 3 に示す。

【0071】

本発明の実施例 1 ~ 3、5 ~ 8、9 ~ 11 の含水切削液はいずれも、切削後のウエハ表面粗さが少なく、ウエハ洗浄性に優れている。なお、実施例 1 ~ 3 は配合のみで作成した切削液、実施例 5 ~ 8 は水とアルキレンオキサイドとの反応で得られた混合物を使用した切削液、実施例 9 ~ 11 は水とアルキレンオキサイドとの反応で得られた混合物にアルキレンオキサイド付加物を追加配合した切削液を用いている。

一方、プロピレングリコールの含有比率が高い比較例 1 及び比較例 3 は、切削液の表面

10

20

30

40

50

張力が高く、加工中のウエハ細部まで切削液が届かないため、加工後のウエハ表面の精度が不十分である。

また4量体以上のポリプロピレングリコールの含有比率が高い比較例2及び比較例4は、切削液の粘度が高く、加工後のウエハ上に切削液が残りやすくなり、洗浄性が不十分である。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の含水切削液は、加工後の表面精度及び洗浄性能が優れているため、シリコン、セラミックスまたは水晶などの脆性材料だけでなく水晶、炭化ケイ素、サファイヤ等の硬質な材料切断するとき使用する切削液としても有用である。

また、本発明の含水切削液を用いてシリコンインゴットを切削加工して製造されたシリコンウエハは、例えばメモリー素子、発振素子、増幅素子、トランジスタ、ダイオード、太陽電池、LSIの電子材料として利用でき、これらの電子材料は、パソコン、携帯電話、ディスプレイ、オーディオ等に使用することができる。

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | F I | |
|----------------|-----------|----------------|---------|
| C 1 0 M 145/26 | (2006.01) | C 1 0 M 145/26 | |
| C 0 7 C 41/03 | (2006.01) | C 0 7 C 41/03 | |
| H 0 1 L 21/304 | (2006.01) | H 0 1 L 21/304 | 6 1 1 W |
| B 2 8 D 7/02 | (2006.01) | B 2 8 D 7/02 | |
| B 2 8 D 5/04 | (2006.01) | B 2 8 D 5/04 | C |
| C 1 0 N 20/00 | (2006.01) | C 1 0 N 20:00 | Z |
| C 1 0 N 20/02 | (2006.01) | C 1 0 N 20:02 | |
| C 1 0 N 30/00 | (2006.01) | C 1 0 N 30:00 | Z |
| C 1 0 N 30/02 | (2006.01) | C 1 0 N 30:02 | |
| C 1 0 N 40/22 | (2006.01) | C 1 0 N 40:22 | |

- (56)参考文献 特開2011-021096(JP,A)
 特開平10-130635(JP,A)
 特開2006-111728(JP,A)
 特開2006-096951(JP,A)
 特表平09-504031(JP,A)
 特開平10-130181(JP,A)
 特開2007-31502(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0、
 C 0 7 C 4 1 / 0 3、
 H 0 1 L 2 1 / 3 0 4、
 H 0 1 L 2 1 / 4 6 3、
 B 2 8 D 1 / 0 0 - 7 / 0 4、
 C 0 9 K 3 / 1 4