

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-246557

(P2011-246557A)

(43) 公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 173/02	(2006.01)	C 1 O M 173/02	4 H 1 O 4
C 1 O M 145/26	(2006.01)	C 1 O M 145/26	
C 1 O M 129/16	(2006.01)	C 1 O M 129/16	
C 1 O M 155/02	(2006.01)	C 1 O M 155/02	
C 1 O M 139/04	(2006.01)	C 1 O M 139/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-119557 (P2010-119557)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成22年5月25日 (2010.5.25)		三洋化成工業株式会社
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
		(74) 代理人	100118061
			弁理士 林 博史
		(72) 発明者	小玉 亜季
			京都市東山区一橋野本町11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11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	4H104 BB04A BB41C BG06C BJ03C CB14C CJ05C EA01C FA01 LA09 PA22 QA01

(54) 【発明の名称】 単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液

(57) 【要約】

【課題】 シリコン等のインゴットの切削工程において、切削液の循環使用における泡立ちなどの問題を起こさない水性切削液を提供する。

【解決手段】 HLBが1～15のノニオン界面活性剤(A)、分散剤(B)及び水を必須成分として含有し、該ノニオン界面活性剤(A)の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01～5重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液；並びに有機変性ポリシロキサン化合物(C)、分散剤(B)及び水を必須成分として含有し、該(C)の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01～5重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。

【選択図】 なし

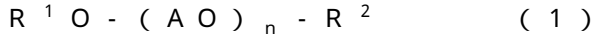
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

H L B が 1 ~ 15 のノニオン界面活性剤 (A)、分散剤 (B) 及び水を必須成分として含有し、該 (A) の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01 ~ 5 重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。

【請求項 2】

(A) が、下記一般式 (1) で表されるポリオキシアルキレン付加物である請求項 1 に記載の単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。



[式中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基； $A O$ は炭素数が 2 ~ 4 のオキシアルキレン基を表す。($A O$)_n は 1 種のアリレンオキサイド又は 2 種以上のアリレンオキサイドの付加形式を表し、異種の場合の付加形式はブロック状でもランダム状でもよい。n は $A O$ の平均付加モル数を表し、1 ~ 10 の数である。]

10

【請求項 3】

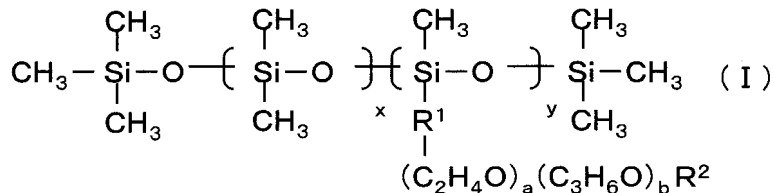
有機変性ポリシロキサン化合物 (C)、分散剤 (B) 及び水を必須成分として含有し、該 (C) の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01 ~ 5 重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。

【請求項 4】

(C) が、下記一般式 (I) で示されるポリシロキサンのアリレンオキサイド付加物又は下記一般式 (I I) で示されるアリルシランのエチレンオキサイド付加物である請求項 3 に記載の単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。

20

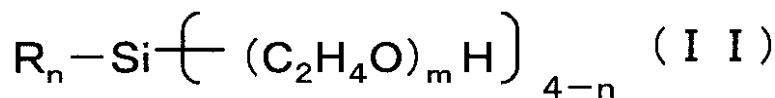
【化 1】



(式中 x は 0 ~ 120 の整数、 y は 1 ~ 40 の整数、 a は 1 ~ 30 の整数、 b は 0 ~ 30 の整数、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のアリレンもしくはアリケニレン基、 R^2 は H、炭素数 1 ~ 20 のアリルもしくはアリケニル基である。)

30

【化 2】



(式中 n は 1 ~ 3 の整数、 m は 1 ~ 30 の整数、 R は H、炭素数 1 ~ 20 のアリル、アリケニル基、またはパーフルオロアリル基である。)

40

【請求項 5】

単結晶又は多結晶インゴットがシリコンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水性切削液を用いて、単結晶又は多結晶インゴットを切断して製造されたウエハ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のウエハを用いて製造された電子材料。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ワイヤーソーを用いてシリコン単結晶又は多結晶のインゴットを切断するときに使用する、水を含有した水性切削液に関する。さらに詳しくは、循環使用における抑泡性に優れた水性切削液に関する。

【背景技術】**【0002】**

ワイヤーソーを用いて、インゴットの切削加工を行なう際に、従来からの水性切削液を使用した場合、インゴットが硬質であることや切削液の潤滑性が不足するため、ウエハの表面精度が低い。また一般の切断加工と異なり、シリコンインゴットの切削加工では切削液を循環して繰り返し使用することから、泡立ちが工程上の問題となる。

10

【0003】

水性切削液としては、例えば、プロピレングリコール等の多価アルコールと芳香族多価カルボン酸塩（イソフタル酸トリエタノールアミン塩等）とポリエチレングリコールなどのアルキレングリコールのアルキレンオキサイド付加物と水からなる組成物が提案されている（特許文献1）。

【0004】

また、切削加工においては、一般に、ワイヤーソーと被加工物の冷却、潤滑、及び被加工面の清浄化等を目的として切削液を切削加工部位に供給しながら加工を行っているが、この切削液を循環使用している際に泡立ち、切削液やその泡が溢れ出して周囲を汚染してしまう。その対策として、消泡剤を貯留タンクに添加する方法や、泡が溢れ出した箇所に消泡剤を散布する方法等が挙げられるが、十分な効果が得られていない。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2006-96951号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

30

【0006】

そこで、本発明はインゴットの切削工程において、切削液の循環使用における泡立ちなどの問題を起こさない水性切削液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

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、HLBが1～15のノニオン界面活性剤（A）、分散剤（B）及び水を必須成分として含有し、該（A）の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01～5重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液；有機変性ポリシロキサン化合物（C）、分散剤（B）及び水を必須成分として含有し、該（C）の使用時の含有量が、切削液の重量に基づいて、0.01～5重量%であることを特徴とする単結晶又は多結晶インゴット切断用水性切削液；これらの水性切削液を用いて切断して製造されたウエハ；並びにこのウエハを用いて製造された電子材料である。

40

【発明の効果】**【0008】**

本発明の水性切削液はインゴットの切削工程において、従来品と比較して低泡性であるため、循環使用における泡立ちなどの問題を起こさない。

【発明を実施するための形態】**【0009】**

本発明の水性切削液（第1発明）は、HLBが1～15のノニオン界面活性剤（A）、

50

分散剤 (B) 及び水を必須成分として含有する。

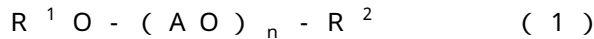
該ノニオン界面活性剤 (A) の使用時の含有量は、切削液の重量に基づいて、0.01 ~ 5 重量%であり、好ましくは0.1 ~ 1 重量%である。

本発明の水性切削液 (第2発明) は、有機変性ポリシロキサン化合物 (C) 、分散剤 (B) 及び水を必須成分として含有する。

該有機変性ポリシロキサン化合物 (C) の使用時の含有量は、切削液の重量に基づいて、0.01 ~ 5 重量%であり、好ましくは0.1 ~ 1 重量%である。

【0010】

第1発明のHLBが1 ~ 15のノニオン界面活性剤 (A) としては、下記一般式 (1) で表されるポリオキシアルキレン付加物 (A 1) が挙げられる。



[式中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基；AOは炭素数が2 ~ 4のオキシアルキレン基を表す。(AO)_nは1種のアリレンオキサイド又は2種以上のアリレンオキサイドの付加形式を表し、異種の場合の付加形式はブロック状でもランダム状でもよい。nはAOの平均付加モル数を表し、1 ~ 10の数である。]

【0011】

式中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

アルキル基としては炭素数1 ~ 6のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基などが挙げられる。

R^1 と R^2 として好ましいのは、水素原子、メチル基及びエチル基である。

【0012】

式中のAOは炭素数が2 ~ 4のオキシアルキレン基を表し、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチル基などが挙げられる。水溶性の点でオキシエチレン基、オキシプロピレン基が好ましい。

nはAOの平均付加モル数を表し、通常1 ~ 10の数である。好ましくは1 ~ 5である。10を超えると粘度が高くなり過ぎる。

(AO)_nは1種のアリレンオキサイド又は2種以上のアリレンオキサイドの付加形式を表し、異種の場合の付加形式はブロック状でもランダム状でもよい。

【0013】

ポリオキシアルキレン付加物 (A 1) の数平均分子量は、通常500以下、好ましくは300以下である。500を超えると粘度が高くなり過ぎる。

【0014】

ポリオキシアルキレン付加物 (A 1) の具体例として、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコール等の水溶性グリコール、またアルキレングリコールのアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールのアルキルエーテル等の水溶性エーテル等が挙げられる。

【0015】

ポリオキシアルキレン付加物 (A 1) のうち、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。

【0016】

ポリオキシアルキレン付加物 (A 1) のうち、ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール (ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールなど) 、ポリ1,2-プロピレングリコール (ジ1,2-プロピレングリコールなど) 、ポリ1,3-プロピレングリコール、ポリ1,2-ブチレングリコール、ポリ1,3-ブチレングリコール、ポリ1,4-ブチレングリコールなどが挙げられる。

【0017】

ポリオキシアルキレン付加物 (A 1) のうち、アルキレングリコールのモノもしくはジアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコー

10

20

30

40

50

ルジメチルエーテル、1,2-プロピレングリコールモノメチルエーテル及び1,2-プロピレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

【0018】

ポリオキシアルキレン付加物(A1)のうち、ポリアルキレングリコールのモノもしくはジアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル[ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルなど]、ポリエチレングリコールジメチルエーテル[ジエチレングリコールジメチルエーテル及びトリエチレングリコールジメチルエーテルなど]及びポリ1,2-プロピレングリコールモノメチルエーテル[ジ1,2-プロピレングリコールモノメチルエーテルなど]などが挙げられる。

10

【0019】

ポリオキシアルキレン付加物(A1)のうち好ましいのは、抑泡性の観点から、アルキレングリコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ポリアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルである。さらに好ましくは、オキシアルキレン基の炭素数が2~4であるアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール及びこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテルである。

【0020】

ノニオン界面活性剤(A)のHLBは1~15であり、抑泡性の観点から好ましくは5~12、さらに好ましくは5~10である。

【0021】

ここでの「HLB」とは、親水性と親油性のバランスを示す指標であって、例えば「界面活性剤入門」〔2007年三洋化成工業株式会社発行、藤本武彦著〕212頁に記載されている小田法による計算値として知られているものであり、グリフィン法による計算値ではない。

20

HLB値は有機化合物の有機性の値と無機性の値との比率から計算することができる。

$$HLB = 10 \times \frac{\text{無機性}}{\text{有機性}}$$

HLBを導き出すための有機性の値及び無機性の値については「界面活性剤入門」〔同前〕213頁に記載の表の値を用いて算出できる。

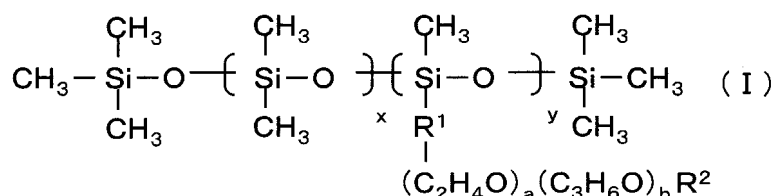
【0022】

第2発明の有機変性ポリシロキサン化合物(C)としては、分子中に珪素原子を少なくとも1個以上と、ポリオキシアルキレン鎖を含有した化合物が挙げられ、例えば、下記一般式(I)で示されるシロキサンのアルキレンオキシド付加物及び下記一般式(II)で示されるアルキルシランのエチレンオキシド付加物などが挙げられる。

30

【0023】

【化1】



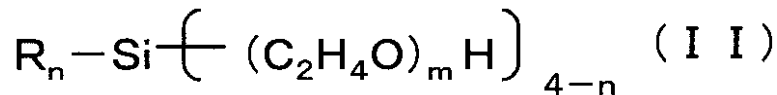
40

【0024】

(式中xは0~120の整数、yは1~40の整数、aは1~30の整数、bは0~30の整数、R¹は炭素数1~20のアルキレンもしくはアルケニレン基、R²はH、炭素数1~20のアルキルもしくはアルケニル基である。)

【0025】

【化2】



【0026】

(式中nは1～3の整数、mは1～30の整数、RはH、炭素数1～20のアルキル、アルケニル基、またはパーフルオロアルキル基である。)

10

【0027】

(C)の代表例としては、信越化学工業(株)製の商品名、KF-352、KF-945、X-22-6008、X-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093等が挙げられる。

【0028】

(C)中のオキシエチレン単位の含有量は、溶解性の観点から、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～50重量%である。

【0029】

分散剤(B)としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及び/又はその塩、ポリカルボン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリビニルスルホン酸塩、ポリアルキレングリコール硫酸エステル塩、ポリビニルアルコールリン酸エステル塩、メラミンスルホン酸塩及びリグニンスルホン酸塩などが挙げられる。

20

分散剤の含有量は、切粉の分散性の観点から、切削液の重量に基づいて、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.1～3重量%である。

分散剤(B)のうち、好ましくはナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及び/又はその塩(B1)である。

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及び/又はその塩(B1)の数平均分子量(Mn)は、切粉の分散性の観点から、通常500～3,000、好ましくは800～2,000である。なお、Mnはポリスチレンスルホン酸ソーダを標準物質としたGPCで測定

30

【0030】

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及び/又はその塩(B1)は、通常の方法、例えば、ナフタレンを硫酸でスルホン化した後、ホルムアルデヒドで縮合反応し、必要によりアルカリで中和して、粗生成物を精製する方法などで得られる。ナフタレン1モルに対する硫酸の仕込みモル数は通常1.2～1.4モルであり、スルホン化物1モルに対するホルムアルデヒドの仕込みモル数は通常0.95～0.99モルである。スルホン化の温度と時間は通常150～165で2～5時間である。スルホン化後の生成物に水を加えて希釈した後、ホルマリンを85～95で、3～6時間かけて滴下し、95～105で縮合反応を行うことができる。精製は、粗生成物に水と中和剤(例えば炭酸カルシウム)と亜硫酸塩を加え、80～95で中和工程を行うと共に未反応アルデヒドを水不溶解物とする。その後、定法により水不溶解物を除去し、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物水溶性塩の水溶液が得られる。ナフタレンに対する硫酸の仕込み量の増加、ホルマリンの仕込み量の増加、縮合反応温度の上昇、又は縮合反応時間の増加により、(B1)の数平均分子量(Mn)を増加させることができる。また、市販品としては、「セルフロ-120」(Mn=1700、第一工業製薬(株)製)、「ラベリンFH-45」(Mn=1200、第一工業製薬(株)製)、及び「DEHSCOFIX」(Mn=840、HUNTSMAN社製)等が挙げられる。

40

【0031】

本発明の水性切削液の必須成分である水の含有量は、粘度の観点から、切削液の重量に

50

基づいて、通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%である。

【0032】

本発明の水性切削液は、さらに、水混和性溶媒を含有してもよい。

水混和性溶媒は、任意の割合で水に溶解する溶媒であれば特に差しつかえなく、例えばメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、グリセリン、プロピレングリコールなどが挙げられ、作業性の観点からプロピレングリコールが好ましい。

水混和性溶媒は1種類でもよく、2種類以上の混合物であってもよい。

【0033】

水混和性溶媒の使用時の含有量は、切削液の重量に基づいて、通常20～90重量%、好ましくは30～80重量%である。

10

【0034】

本発明の水性切削液は、さらに、潤滑剤を含有してもよい。

潤滑剤としては、脂肪族モノもしくはポリカルボン酸、芳香族モノもしくはポリカルボン酸が挙げられ、好ましくは炭素数4～22の脂肪族モノもしくはポリカルボン酸である。具体的には、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。

潤滑剤の含有量は、切削液の重量に基づいて、通常0.01～10重量%、好ましくは0.01～1重量%、さらに好ましくは0.01～0.5重量%である。

【0035】

本発明の水性切削液のpHは、シリコンとの反応性の観点から通常5.0～9.0であり、好ましくは5.0～8.0である。

20

【0036】

本発明の水性切削液の粘度は、作業性の観点から通常5～50mPa・sであり、好ましくは5～40mPa・sである。

【0037】

本発明の水性切削液は、ワイヤーソーにより単結晶又は多結晶インゴットをスライス加工する際に好適に使用できる。

単結晶又は多結晶インゴットとしてはシリコン、化合物半導体等が挙げられる。好ましくはシリコンである。

また、本発明の水性切削液は、従来品と比較して低泡性であるため、循環使用における泡立ちなどの問題を起こさない。

30

【0038】

シリコンインゴットをスライス加工する方法として、遊離砥粒及び固定砥粒ワイヤーを用いる方法が挙げられる。本発明の水溶性切削液はどちらの方法でも使用できるが、固定砥粒ワイヤーを用いたシリコンインゴットのスライジング加工に特に適している。

【0039】

本発明の水性切削液を用いてシリコンインゴットをスライスして製造されたシリコンウエハを用いて製造される電子材料としては、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、CCD

、太陽電池、IC、LSI等が挙げられる。

40

【実施例】

【0040】

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。

【0041】

実施例1～4及び比較例1～3

表1記載の配合比(重量部)で各成分を配合し、実施例1～4及び比較例1～3の水性切削液を調製した。

【0042】

【表 1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4		1	2	3
配合(重量部)	ノニオン界面活性剤(A)	(A-1)	ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(Mw:280)	0.1	—	—	—	—
		(A-1)	カプリルアルコールEO20モル付加物	—	—	—	0.1	—
	分散剤(B)	(B-1)	ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	有機変性ポリシロキサン化合物(C)	(C-1)	ポリオキシエチレン変性シリコーン(Mw:1000)	—	0.1	—	—	—
	(C-1)	ジメチルポリシロキサン(Mw:500)	—	—	—	—	0.1	—
		水(W)	50	50	70	70	50	50
		プロピレングリコール	50	50	30	30	50	50
性能評価		抑泡性	○	○	○	○	×	×

10

20

30

40

【0043】

なお、表中の水はイオン交換水を用いた。

50

【 0 0 4 4 】

水溶性切削液の性能評価方法

得られた水溶性切削液について、抑泡性の評価試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

抑泡性試験（泡立ち）

抑泡性試験は高温高圧液流試験機（辻井染機工業製、LJ-2000）を用いて、次の条件で行なった。

水溶性切削液量：1300 g

流量：2.9 L / 分

循環時間：20 分

試験スタート時の温度：25

【 0 0 4 6 】

抑泡性の評価は切削液を循環させて20分後の泡の高さを測り、以下の判定基準に従って行った。

○：15 mm 未満

△：15 ~ 25 mm

×：25 mm 超

【 0 0 4 7 】

表 1 で明らかなように、実施例 1 ~ 4 の本発明の水性切削液はいずれも抑泡性に優れている。なお、実施例 1 及び 3 で使用した、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル（Mw：280）のHLBは9である。

一方、ノニオン界面活性剤（A）としてカプリルアルコールEO20モル付加物（HLB：17）を用いた比較例 1 及びポリシロキサン化合物（C）としてジメチルポリシロキサンを用いた比較例 2 は抑泡性が劣る。また、ノニオン界面活性剤（A）及びポリシロキサン化合物（C）を含まない比較例 3 は抑泡性が劣る。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 8 】

本発明の水性切削液はインゴットの切削工程において、従来品と比較して低泡性であるため、インゴットを切削するときに使用する水性切削液として有用である。

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 1 0 M 135/10	(2006.01)	C 1 0 M	135/10	
C 1 0 M 105/14	(2006.01)	C 1 0 M	105/14	
C 1 0 N 10/02	(2006.01)	C 1 0 N	10:02	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:00	Z
C 1 0 N 30/18	(2006.01)	C 1 0 N	30:18	
C 1 0 N 40/22	(2006.01)	C 1 0 N	40:22	