

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/024486 A1

PCT

(51) 国際特許分類:

C10M 173/02 (2006.01) C10M 129/04 (2006.01)
B28D 5/04 (2006.01) C10M 129/16 (2006.01)
B28D 7/02 (2006.01) C10M 129/30 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01) C10M 129/38 (2006.01)
C10M 105/14 (2006.01) C10M 129/52 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 105/24 (2006.01) C10N 40/22 (2006.01)
C10M 105/26 (2006.01) C10N 40/32 (2006.01)
C10M 105/30 (2006.01)

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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005340

(22) 国際出願日: 2010年8月30日(30.08.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-199489 2009年8月31日(31.08.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小玉 亜季 (KODAMA, Aki) [JP/JP]; 〒8891602 宮崎県宮崎市清武町今泉甲 3 7 3 7 - 2 Miyazaki (JP). 勝川 吉隆 (KATSUKAWA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒6050995 京都府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 Kyoto (JP). 岡本 毅 (OKAMOTO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-SOLUBLE CUTTING FLUID FOR SLICING SILICON INGOTS

(54) 発明の名称: シリコンインゴットスライス用水溶性切削液

(57) Abstract: In the context of cutting silicon ingots, the provided water-soluble cutting fluid is more lubricating than existing products and therefore increases cutting efficiency. The provided cutting fluid also inhibits the generation of flammable hydrogen from reactions between water and silicon, and is therefore highly safe. Furthermore, the provided cutting fluid is a low-foaming cutting fluid and therefore does not cause problems with repeated usage, such as foaming. The provided water-soluble cutting fluid for slicing silicon ingots is characterized by containing, as essential components: a monovalent or divalent aliphatic carboxylic acid (A) having a carbon number (including the carbon in the carbonyl group) between 4 and 10; and either a polyhydroxy organic acid (B) having a ΔpK_a , as defined by formula (1), between 0.9 and 2.3, or a salt (BA) of said organic acid (B). (1) $\Delta pK_a = (pK_{a2}) - (pK_{a1})$ Here, pK_{a1} is the acid dissociation constant for dissociation of the first proton from the organic acid (B), an n-protonic acid H_nA , resulting in $H_{n-1}A + H^+$; and pK_{a2} is the acid dissociation constant for dissociation of the second proton, resulting in $H_{n-2}A + H^+$.

(57) 要約: 本発明はシリコンインゴットの切削工程において、従来品より潤滑性が優れているため、切削加工効率を向上させることができ、また、水とシリコンの反応による引火性の水素発生が抑制されるため、安全性に優れ、また低泡性であるため、循環使用における泡立ちなどの問題を起こさない水溶性切削液を提供する。炭素数 (カルボニル基の炭素を含める) が 4 ~ 10 の 1 価もしくは 2 価の脂肪族カルボン酸 (A)、および下記数式 (1) で表される ΔpK_a が 0.9 ~ 2.3 の多価の有機酸 (B) または該有機酸 (B) の塩 (BA) を必須成分として含有することを特徴とするシリコンインゴットスライス用水溶性切削液。 $\Delta pK_a = (pK_{a2}) - (pK_{a1})$ (1) ただし、n 塩基酸 H_nA である有機酸 (B) が $H_{n-1}A + H^+$ となる解離段を 1 としたときの酸解離定数を pK_{a1} ; $H_{n-2}A + H^+$ となる解離段を 2 としたときの酸解離定数を pK_{a2} と表す。

WO 2011/024486 A1

明 細 書

発明の名称：シリコンインゴットスライス用水溶性切削液

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンインゴットを切削するときに使用する水溶性切削液に関する。

背景技術

[0002] ワイヤソーを用いて、シリコンインゴットの切削加工を行なう際に、従来から使用されている切削液を使用した場合、シリコン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不十分である。また、シリコンインゴットの切削加工では切削液を循環使用することから、泡立つなどの欠点が挙げられている。

[0003] 水溶性切削液としては、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 参照）。

[0004] また、従来の水溶性切削液では、引火の危険性を減らし、冷却効率を高める目的で比熱の高い水の含有率を高くしているために、切断加工装置に使用されている金属やワイヤーが腐食劣化するという問題があった。

その対策として、アミン系化合物を配合することで腐食を抑制した水溶性の切削液が開発されている（特許文献 2 参照）。

[0005] 一方で、水とシリコンの反応における水素ガスの発生を抑制する目的で、切削時に発生するシリコン微粉末を酸化するための酸化剤を配合した水溶性の切削液が開発されている（特許文献 3 参照）。

しかし、水とシリコンの反応性は抑えられるものの、加工装置や固定砥粒ワイヤーを腐食するという問題があった。

[0006] また、切削加工においては、一般に、ワイヤーと被加工物のシリコンインゴットの冷却、潤滑、および被加工面の清浄化等を目的として切削液を加工

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塗付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。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-96951号公報

特許文献2：特開2005-15617号公報

特許文献3：特開2006-88455号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明はシリコンインゴットの切削工程において、従来品より潤滑性に優れ、切削加工効率を向上させることができ、また切削液の循環使用における泡立ちなどの問題を起こさず、また加工装置の金属部分やワイヤーに対する耐腐食性が良好かつ、水とシリコンの反応による水素発生を抑制できる水溶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

[0009] 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、炭素数（カルボニル基の炭素を含める）が4～10の1価もしくは2価の脂肪族カルボン酸（A）、および第1解離段の酸解離定数と第2解離段の酸解離定数の差 ΔpK_a が特定の範囲にある多価の有機酸（B）または該有機酸（B）の塩（BA）を必須成分として含有することを特徴とするシリコンインゴットスライス用水溶性切削液；このシリコンインゴットスライス用水溶性切削液を用いて固定砥粒ワイヤーによりシリコンインゴットを切断する工程を含むシリコンインゴットをスライスする製造

方法：シリコンインゴットスライス用水溶性切削液を用いてシリコンインゴットを切断して製造されたシリコンウエハ；並びにこのシリコンウエハを用いて製造された電子材料である。

発明の効果

[0010] 本発明の水溶性切削液はシリコンインゴットの切削工程において、従来品と比較して潤滑性が優れているため、切削加工効率を向上させることができる。

また、水とシリコンの反応による引火性の水素発生が抑制されるため、安全性に優れる。また低泡性であるため、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

[0011] 本発明のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液は、特定の炭素数を有する脂肪族カルボン酸（A）と、特定の ΔpK_a を有する多価の有機酸（B）または該有機酸（B）の塩（BA）を必須成分として含有することを特徴とする。

[0012] 本発明のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液の必須成分である脂肪族カルボン酸（A）のカルボニル基の炭素を含めた炭素数は、通常4～10、好ましくは6～10である。4未満では潤滑性が不十分であり、10を超えると水への溶解性が低下する。

[0013] 脂肪族カルボン酸（A）の価数は1価または2価であるが、好ましくは2価である。

また、脂肪族カルボン酸（A）は脂肪族飽和カルボン酸または脂肪族不飽和カルボン酸であるが、好ましくは脂肪族飽和カルボン酸である。

[0014] 脂肪族カルボン酸（A）の具体例として、脂肪族モノカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

[0015] 脂肪族モノカルボン酸として、ブチル酸、バレリアン酸、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、クロトン酸、イソクロトン酸、ソルビン酸、オブツシル酸、カプロレイン酸などが挙げられる。

[0016] 脂肪族ジカルボン酸として、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンコハク酸、アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸、2, 4-ヘキサンジエン二酸などが挙げられる。

[0017] 脂肪族カルボン酸（A）のうち、潤滑性と抑泡性の観点から、好ましくは脂肪族ジカルボン酸、さらに好ましくはアゼライン酸、セバシン酸である。

[0018] 本発明の切削液は使用前に水や水混和性有機溶媒でさらに希釈される場合もあるが、使用時の切削中の脂肪族カルボン酸（A）の含有量は、切削液に対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.01～1重量%である。

0.01重量%未満では潤滑性が不十分であり、10重量%を超えると抑泡性が不十分である。

[0019] 本発明のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液に含有する多価の有機酸（B）は、第1解離段の酸解離定数と第2解離段の酸解離定数の差 ΔpK_a が特定の範囲にある多価の有機酸である。

すなわち、本発明の多価の有機酸（B）は下記数式（1）で表される ΔpK_a が0.9～2.3である。

$$\Delta pK_a = (pK_{a2}) - (pK_{a1}) \quad (1)$$

[0020] ここで、 n 塩基酸である有機酸（B）を H_nA と表したときに、 $H_{n-1}A + H^+$ となる第1解離段の酸解離定数を pK_{a1} とし、 $H_{n-2}A + H^+$ となる第2解離段の酸解離定数を pK_{a2} と表す。その差が ΔpK_a である。

[0021] なお、ここでの酸解離定数 pK_{a1} 、 pK_{a2} は、水溶液中の化合物の解離定数の逆数の対数値を表し、 pK_a は、例えば「化学便覧基礎編II改訂4版」〔平成5年、丸善（株）〕317～321頁の表に記載されている。 ΔpK_a は、この表の値を用いて算出できる。

[0022] 有機酸（B）の ΔpK_a は通常0.9～2.3、好ましくは1.4～2.2である。

0.9未満では水とシリコンの反応による水素発生が抑制が不十分であり、

2. 3 を超えると金属に対する耐腐食性が低下する。

[0023] 多価の有機酸 (B) としては、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価有機リン酸などが挙げられるが、好ましくは多価カルボン酸である。

さらに好ましくは、多価カルボン酸が芳香族多価カルボン酸 (B 1)、および/またはヒドロキシ多価カルボン酸 (B 2) である。

[0024] 多価の有機酸 (B) の具体例として、フマル酸 ($pK_{a1}=2.85$ 、 $pK_{a2}=4.10$ 、 $\Delta pK_a=1.25$)、フタル酸 ($pK_{a1}=2.75$ 、 $pK_{a2}=4.93$ 、 $\Delta pK_a=2.18$)、イソフタル酸 ($pK_{a1}=3.50$ 、 $pK_{a2}=4.50$ 、 $\Delta pK_a=1.00$)、テレフタル酸 ($pK_{a1}=3.54$ 、 $pK_{a2}=4.46$ 、 $\Delta pK_a=0.92$)、リンゴ酸 ($pK_{a1}=3.24$ 、 $pK_{a2}=4.71$ 、 $\Delta pK_a=1.47$)、アスパラギン酸 ($pK_{a1}=1.93$ 、 $pK_{a2}=3.70$ 、 $\Delta pK_a=1.77$)、*m*-アミノ安息香酸 ($pK_{a1}=3.12$ 、 $pK_{a2}=4.72$ 、 $\Delta pK_a=1.60$)、クエン酸 ($pK_{a1}=2.90$ 、 $pK_{a2}=4.34$ 、 $\Delta pK_a=1.44$)、コハク酸 ($pK_{a1}=4.00$ 、 $pK_{a2}=5.20$ 、 $\Delta pK_a=1.20$) などが挙げられる。

[0025] 多価の有機酸 (B) は、水とシリコンの反応による水素発生の抑制性の観点から、好ましくはフタル酸、リンゴ酸、クエン酸である。

[0026] 多価の有機酸 (B) の塩 (BA) としては、有機酸 (B) のアンモニウム塩 (BA 1)、有機酸 (B) の脂肪族アミン塩 (BA 2)、有機酸 (B) の無機アルカリ塩 (BA 3)、有機酸 (B) のアルカノールアミン塩 (BA 4)、およびこれらの混合物が挙げられる。

[0027] 有機酸 (B) の脂肪族アミン塩 (BA 2) としては、有機酸 (B) のメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、エチルメチルアミン、プロピルメチルアミン、ブチルメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチ

レンジアミン、ピペリジン、ピペラジン、キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、DBUおよびDBNなどの塩が挙げられる。

[0028] 有機酸 (B) の無機アルカリ塩 (BA3) としては、有機酸 (B) のリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムなどの塩が挙げられる。

[0029] 有機酸 (B) のアルカノールアミン塩 (BA4) としては、有機酸 (B) のモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N-(アミノエチル) エタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ) エタノール、エチレンジアミンのエチレンオキサイド付加物 (付加モル数10) 及びヒドロキシルアミンなどの塩が挙げられる。

[0030] 多価の有機酸 (B) の塩 (BA) の具体例として、フマル酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、リンゴ酸塩、アスパラギン酸塩、m-アミノ安息香酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩などが挙げられる。

[0031] 多価の有機酸 (B) の代わりに、その塩 (BA) を使用してもいいし、有機酸 (B) とその塩 (BA) を併用してもよい。また、含有させた多価の有機酸 (B) の一部または全部が別途配合した塩基性化合物と系内で塩を形成してもよい。

[0032] 本発明の有機酸 (B) は水とシリコンの反応による水素発生の抑制性を向上させる目的で含有させる。

本発明の切削液中の有機酸 (B) の含有量は、使用時の切削液に対して、通常0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.1~1重量%である。

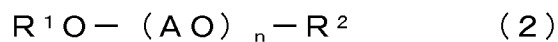
0.01重量%未満では反応抑制性が不十分であり、10重量%を超えても効果は同等で経済的に意味がない。

[0033] 本発明の水溶性切削液の水溶性とは、水と任意の割合で混和して分離しな

いことを意味する。

そして、本発明の水溶性切削液は、使用前に水、あるいは水と任意の割合で混和しえる水混和性有機溶媒で希釈して使用してもよい。

[0034] 本発明のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液には、安定した流量で循環させるために粘度を下げたり、切粉の分散性を良くする目的で、ポリオキシアルキレン付加物（C）を含有させることが好ましく、下記化学式（2）で表される。



[0035] [式（2）中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基； 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種または2種以上のアルキレンオキサイドの付加形式を表し、2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。]

[0036] 式（2）中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子また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、エチル基である。

[0037] 式（2）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。

[0038] $(AO)_n$ は1種のアルキレンオキサイドまたは2種以上のアルキレンオキサイドの付加形式を表し、2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、通常1～10の数である。好ましくは1～5、さらに好ましくは1～3である。10を超えると粘度が高くなり過ぎ、泡立ちが起こる。

[0039] 本発明におけるポリオキシアルキレン付加物（C）の数平均分子量は、通

常500以下、好ましくは300以下、さらに好ましくは200以下である。

500を超えると粘度が高くなり過ぎ、泡立ちが問題となる傾向がある。

[0040] ポリオキシアルキレン付加物(C)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。

[0041] ポリオキシアルキレン付加物(C)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。

[0042] ポリオキシアルキレン付加物(C)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。

[0043] ポリオキシアルキレン付加物(C)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。

[0044] ポリオキシアルキレン付加物(C)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。

[0045] ポリオキシアルキレン付加物 (C) のうち好ましいのは、作業性の観点から、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およ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およ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。

特に好ましくは、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコールモノメチルエーテル、1, 2-プロピ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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルである。

[0046] 本発明のポリオキシアルキレン付加物 (C) は水分相溶性の観点から HLB は、8～45 が好ましく、より好ましくは 10～45 であり、この範囲であれば水分相溶性の観点で優れている。

[0047] ここでの HLB 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「乳化・可溶化の技術」〔昭和 51 年、工学図書 (株)〕や「新界面活性剤入門」〔1996 年、藤本武彦著〕132 頁と 197～199 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。

そして、HLB を導き出すための有機性値及び無機性値については「有機概念図—基礎と応用—」〔昭和 59 年、三共出版 (株)〕や「新界面活性剤入門」〔1996 年、藤本武彦著〕198 頁に記載の表の値を用いて算出できる。

[0048] 本発明の切削液中のポリオキシアルキレン付加物 (C) の含有量は、使用時の切削液に対して、好ましくは 60～90 重量%、さらに好ましくは 65～80 重量%である。

[0049] 本発明の水溶性切削液中の水の量は、使用時の切削液に対して、好ましく

は10～40重量%、さらに好ましくは20～35重量%である。

- [0050] 該ポリオキシアルキレン付加物（C）に対する該脂肪族カルボン酸（A）の含有量が、通常0.001～1.0重量%、好ましくは0.001～0.5重量%、さらに好ましくは0.001～0.1重量%である。

該ポリオキシアルキレン付加物（C）に対する芳香族多価カルボン酸（B1）とヒドロキシ多価カルボン酸（B2）の合計の含有量が、通常0.01～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.01～3重量%である。

- [0051] 本発明の水溶性切削液は、さらに、pH調整剤（D）、分散剤（E）などを含有してもよい。

- [0052] pH調整剤（D）としては、塩酸などの無機酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。

pH調整剤は、本発明の水溶性切削液を用いてスライシングされた被加工物を洗浄する際に、洗浄液が強酸または強アルカリ性を示さないように、好ましくは1重量%の水溶液とした際のpHが5～9、さらに好ましくは5～8になるように添加される。pH調整剤の含有量は、切削液に対して、5重量%以下である。

- [0053] 分散剤（E）としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物および／またはその塩、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およびリグニンスルホン酸塩などが挙げられる。分散剤の含有量は、切削液に対して、0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%である。0.01重量%以上であれば分散効果がさらに発揮されやすく、5重量%以下であれば切粉が凝集しにくい傾向にある。

- [0054] 本発明の水溶性切削液は、ワイヤーによりシリコンインゴットをスライディング加工する際に好適に使用できる。

- [0055] シリコンインゴットを加工する方法として、遊離砥粒及び固定砥粒ワイヤ

一を用いる方法が挙げられる。本発明の水溶性切削液は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。

実施例

[0056] 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。

[0057] 実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 6

表 1 記載の配合比（重量部）で水酸化カリウム水溶液以外の各成分を配合した後に、水酸化カリウム水溶液で pH が 5.8 前後になるように調整し、実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 6 の水溶性切削液を調製した。

[0058]

[表1]

【表1】

実加例										比較例					
										1	2	3	4	5	6
水溶性切削液の配合比（重量部）	脂肪族カルボン酸（A）	アゼライン酸（A-1）	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	0.8	0.5
		シユウ酸（A'-1）	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
	多価の有機酸（B） またはその塩	クエン酸（B-1）	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	-	0.3	-	0.3	-	-	-
		フタル酸（B-2）	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソフタル酸（B-3）	-	-	-	-	-	0.3	-	-	0.5	-	-	-	-
		フタル酸塩（BA-1）	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	0.5	-	-
		マレイン酸（B'-1）	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
		プロピレングリコール（G-1）	-	-	70	70	70	70	70	-	-	-	74	74	-
	ポリオキシアルキレン付加物（C）	ジエチレングリコール（G-2）	30	30	-	-	-	-	-	30	30	30	-	-	30
		ジエチレングリコールモノメチルエーテル（G-3）	40	40	-	-	-	-	-	40	40	40	-	-	40
	pH調整剤	ポリエチレングリコール（Mw1000）（C'-1）	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	10.5	-
性能評価	分散剤	50%水酸化ナトリウム水溶液	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2
		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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	0.5
	水		28	29	29	29	29	29	29	29	29	29	15	15	29
	潤滑性（磨耗係数）		0.27	0.34	0.25	0.30	0.19	0.23	0.23	0.52	0.47	0.53	0.47	0.21	0.24
	反発抑制性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x
	抑泡性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	○

[0059] なお、表1中の「フタル酸塩（BA-1）」はフタル酸／トリエタノールアミン（1：2モル）の塩を用いた。

[0060] 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、潤滑性、反応抑制性、抑泡性の評価試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0061] (a) 潤滑性試験 (摩擦係数)

摩擦係数はピン (ボール) ・オン・ディスクタイプの摩擦磨耗試験器 (レスカ製、FRP-2000) を使用し、水溶性切削液 20 g に浸したシリコンウエハと鋼球間の摩擦係数を測定して潤滑性を評価した。

潤滑性試験は次の条件で行った。

シリコンウエハ：試験片 40 mm × 40 mm

荷重：100 g

線速度：5.23 cm/s

測定温度：25℃

[0062] 通常、摩擦係数は 0.40 以下が要望され、摩擦係数が高いと潤滑性が不足するため、ウエハの表面精度が不十分になる。

[0063] (b) 反応抑制性

水とシリコンの反応による水素発生 of 抑制性の評価は以下に示す方法で行った。

(1) ガラスサンプル瓶に水性切削液 18 g とシリコン粉末 (高純度化学研究所製、純度 99%、平均粒径 1 μm) を 2 g 加え、38 kHz の超音波洗浄機を用いて超音波を 2 分間照射して、シリコン粉末を分散してスラリーを得た。

(2) 水を満たして逆さに水槽に伏せたメスシリンダーにガラス管の一端を導入し、その他端を、穴の空いたゴム栓で封をしたガラスサンプル瓶に、上記のスラリーを入れた。

上記のスラリーが入ったガラスサンプル瓶の口に、ガラス管を通したゴム栓でそのサンプル瓶の封をし、水を満たして逆さに水槽に伏せたメスシリンダーにそのガラス管の他端を導入し、発生した水素ガスをメスシリンダー内部の水と置換させるようにセットした。

(3) これらの水槽、メスシリンダー、ガラス管およびスラリーの入ったサンプル瓶の一連のセットを、60℃の恒温高温槽に2時間静置し、その間に発生する水素を水上置換法にてメスシリンダーに回収して水素発生量を測定した。

[0064] 反応抑制性の評価は以下の判断基準に従って行った。

○：水素ガス発生量が10mL未満

△：水素ガス発生量が10～20mL

×：水素ガス発生量が20mL以上

[0065] (c) 抑泡性試験（泡立ち）

抑泡性試験は高温高压液流試験機（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：1300g

流量：2.9L/分

循環時間：20分

試験スタート時の温度：25℃

[0066] 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。

○：15mm未満

△：15～25mm

×：25mm超

[0067] 表1で明らかなように、実施例1～7の本発明の水溶性切削液はいずれも、摩擦係数が低いので潤滑性が優れており、反応抑制性と抑泡性も共に優れている。

一方、必須成分の脂肪族カルボン酸として炭素数の少ないシュウ酸を用いた比較例1、および脂肪族カルボン酸を用いない比較例2～4は摩擦係数が高く潤滑性が劣る。

脂肪族カルボン酸として ΔpK_a が0.73であるアゼライン酸のみを用い必須成分の特定範囲内の ΔpK_a の有機酸を併用しない比較例5は反応抑制

性が劣る。また、 ΔpK_a が4.08のマレイン酸を用いた比較例6も反応抑制性が劣る。

一方、ポリオキシアルキレン付加物として高分子量のポリエチレングリコールを用いた比較例4と比較例5は抑泡性が劣る。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明の水溶性切削液は、潤滑性、水とシリコンによる水素発生反応の抑制性、抑泡性が優れているため、シリコンインゴットを切削するときに使用する水溶性切削液として有用である。

本発明の水溶性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、例えば太陽光発電装置、パソコン、携帯電話、ディスプレイ、オーディオなどに使用することができる。

また、本発明の水溶性切削液は、水晶、炭化ケイ素、サファイヤなどの硬質な被加工物を切削する際に使用する切削液としても有用である。

請求の範囲

[請求項1] 炭素数（カルボニル基の炭素を含める）が4～10の1価もしくは2価の脂肪族カルボン酸（A）、および下記数式（1）で表される ΔpK_a が0.9～2.3の多価の有機酸（B）または該有機酸（B）の塩（BA）を必須成分として含有することを特徴とするシリコンインゴットスライス用水溶性切削液。

$$\Delta pK_a = (pK_{a2}) - (pK_{a1}) \quad (1)$$

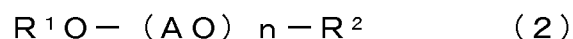
ただし、 n 塩基酸 H_nA である有機酸（B）が $H_{n-1}A + H^+$ となる解離段を1としたときの酸解離定数を pK_{a1} ； $H_{n-2}A + H^+$ となる解離段を2としたときの酸解離定数を pK_{a2} と表す。

[請求項2] 該多価の有機酸（B）が多価カルボン酸である請求項1記載の水溶性切削液。

[請求項3] 該多価カルボン酸が芳香族多価カルボン酸（B1）、および／またはヒドロキシ多価カルボン酸（B2）である請求項2記載の水溶性切削液。

[請求項4] 該多価の有機酸（B）または該有機酸（B）の塩（BA）が、フタル酸、フタル酸塩、イソフタル酸、イソフタル酸塩、テレフタル酸、テレフタル酸塩、クエン酸、クエン酸塩、リンゴ酸およびリンゴ酸塩からなる群より選ばれる1種以上である請求項1～3いずれか記載の水溶性切削液。

[請求項5] さらに、下記化学式（2）で表され数平均分子量が500以下であるポリオキシアルキレン付加物（C）を含有する請求項1～4いずれか記載の水溶性切削液。



[式（2）中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基； 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種のアルキレンオキサイドまたは2種以上のアルキ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。]

[請求項6] 該ポリオキシアルキレン付加物（C）のHLBが8～45である請求項5記載の水溶性切削液。

[請求項7] 該ポリオキシアルキレン付加物（C）が、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およびポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルからなる群より選ばれる1種以上のポリオキシアルキレン付加物である請求項5または6記載の水溶性切削液。

[請求項8] 該ポリオキシアルキレン付加物（C）に対する該脂肪族カルボン酸（A）の含有量が0.001～1.0重量%である請求項5～7いずれか記載の水溶性切削液。

[請求項9] 該ポリオキシアルキレン付加物（C）に対する芳香族多価カルボン酸（B1）とヒドロキシ多価カルボン酸（B2）の合計の含有量が0.01～10重量%である請求項5～8いずれか記載の水溶性切削液。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか記載のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液を用いて固定砥粒ワイヤーによりシリコンインゴットを切断する工程を含むシリコンインゴットをスライスする製造方法。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか記載のシリコンインゴットスライス用水溶性切削液を用いてシリコンインゴットを切断して製造されたシリコンウエハ。

[請求項12] 請求項11記載のシリコンウエハを用いて製造された電子材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C10M173/02, B28D5/04, B28D7/02, H01L21/304, C10M105/14, C10M105/18, C10M105/24, C10M105/26, C10M105/30, C10M129/04, C10M129/16, C10M129/30, C10M129/38, C10M129/52, C10N30/06, C10N40/22, C10N40/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	WO 2009/031515 A1 (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraph [0009]; examples & JP 2009-62426 A	1-12
A	WO 2009/041443 A1 (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; examples & JP 2009-79083 A	1-12
A	JP 2006-96951 A (Kyodo Yushi Co., Ltd. et al.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims; paragraph [0016]; examples & CN 1754949 A & KR 10-2006-0051695 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 November, 2010 (02.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-238983 A (Kyodo Yushi Co., Ltd. et al.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims; paragraph [0015]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2006-182901 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims; paragraph [0024]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2000-160185 A (Kyodo Yushi Co., Ltd. et al.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005340

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C10M173/02(2006.01)i, B28D5/04(2006.01)i, B28D7/02(2006.01)i,
H01L21/304(2006.01)i, C10M105/14(2006.01)n, C10M105/18(2006.01)n,
C10M105/24(2006.01)n, C10M105/26(2006.01)n, C10M105/30(2006.01)n,
C10M129/04(2006.01)n, C10M129/16(2006.01)n, C10M129/30(2006.01)n,
C10M129/38(2006.01)n, C10M129/52(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n,
C10N40/22(2006.01)n, C10N40/32(2006.01)n*

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（I P C））

Int.Cl. C10M173/02, B28D5/04, B28D7/02, H01L21/304, C10M105/14, C10M105/18, C10M105/24, C10M105/26, C10M105/30, C10M129/04, C10M129/16, C10M129/30, C10M129/38, C10M129/52, C10N30/06, C10N40/22, C10N40/32

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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 請求項の番号
A	WO 2009/031515 A1（協同油脂株式会社）2009.03.12, 請求の範囲、段落[0009]、実施例 & JP 2009-62426 A	1-12
A	WO 2009/041443 A1（協同油脂株式会社）2009.04.02, 請求の範囲、実施例 & JP 2009-79083 A	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

0 2 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

江間 正起

4 V

4 0 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2006-96951 A (協同油脂株式会社 et al.) 2006.04.13, 特許請求の範囲、段落[0016]、実施例 & CN 1754949 A & KR 10-2006-0051695 A	1-12
A	JP 2003-238983 A (協同油脂株式会社 et al.) 2003.08.27, 特許請求の範囲、段落[0015]、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-182901 A (ユシロ化学工業株式会社) 2006.07.13, 特許請求の範囲、段落[0024]、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-160185 A (協同油脂株式会社 et al.) 2000.06.13, 特許請求の範囲、段落[0014] (ファミリーなし)	1-12

発明の属する分野の分類

C10M173/02(2006.01)i, B28D5/04(2006.01)i, B28D7/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i,
C10M105/14(2006.01)n, C10M105/18(2006.01)n, C10M105/24(2006.01)n,
C10M105/26(2006.01)n, C10M105/30(2006.01)n, C10M129/04(2006.01)n,
C10M129/16(2006.01)n, C10M129/30(2006.01)n, C10M129/38(2006.01)n,
C10M129/52(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/22(2006.01)n, C10N40/32(2006.01)n