(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
2010 年 1 月 7 日(07.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/001961 A1

(51) 国際特許分類:
B24B 57/02 (2006.01) *B28D 7/02* (2006.01)
B28D 5/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062126

(22) 国際出願日: 2009 年 7 月 2 日(02.07.2009)

(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 2008-173355 2008 年 7 月 2 日(02.07.2008) JP
特願 2009-146448 2009 年 6 月 19 日(19.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 Osaka (JP). 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１１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): 梶本 公彦 (KAJIMOTO, Kimihiko). 北條 義之 (HOJO, Yoshiyuki). 奥野 哲啓 (OKUNO, Tetsuhiro). 山田康博 (YAMADA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6050995 京都府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 Kyoto (JP). 勝川 吉隆 (KATSUKAWA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒6050995 京都府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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満５丁目１－３南森町パークビル 野河特許事務所 Osaka (JP).

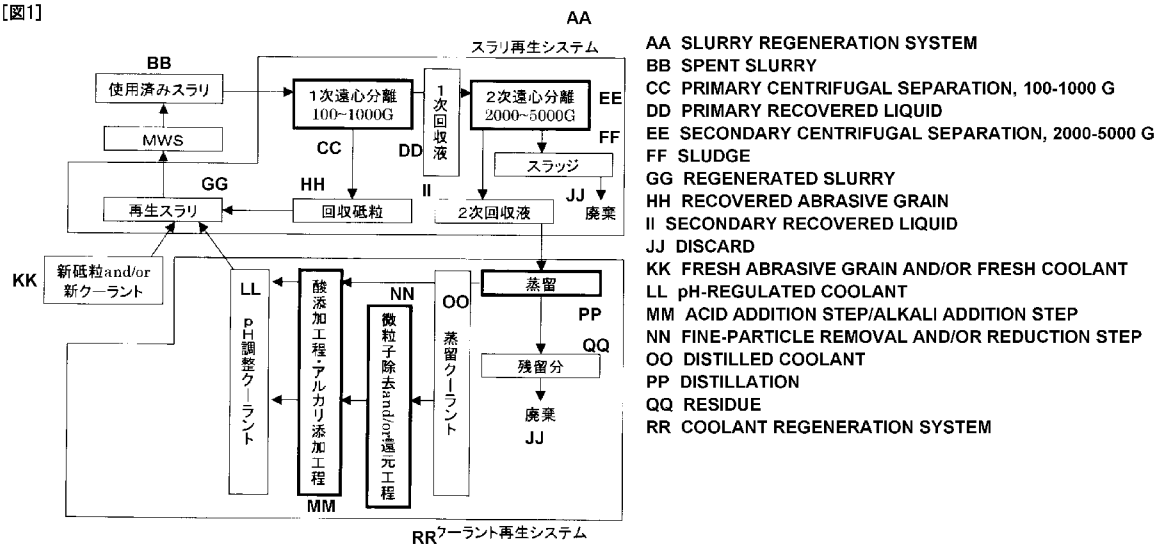
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD OF REGENERATING COOLANT AND METHOD OF REGENERATING SLURRY

(54) 発明の名称: クーラント再生方法およびスラリー再生方法

[図1]



(57) **Abstract**: A method of regenerating a coolant is provided with which a regenerated slurry can be inhibited from having an increased viscosity. The method of coolant regeneration comprises subjecting a spent slurry discharged after the cutting of a silicon ingot with a slurry containing abrasive grains and a water-soluble coolant to at least a distillation step to obtain a distilled coolant and obtaining a regenerated coolant therefrom, wherein the distilled coolant comprises at least 5 wt.% water and at least 80 wt.% propylene glycol.

(57) 要約: 再生スラリーの粘度増加を抑制できるクーラント再生方法を提供することを課題とする。砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーを少なくとも蒸留工程に付し、得られた蒸留クーラントから再生クーラントを得るクーラント再生方法であって、前記蒸留クーラントが５重量%以上の水と８０重量%以上のプロピレングリコールを含有するクーラント再生方法により、上記の課題を解決する。

WO 2010/001961 A1

(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, 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 (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)）

明　細　書

発明の名称 ： クーラント再生方法およびスラリー再生方法

技術分野

[0001] 本発明はクーラント再生方法およびスラリー再生方法に関する。詳しくは太陽電池用単結晶シリコン、太陽電池用多結晶シリコン、半導体集積回路用単結晶シリコンなどのシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーからクーラントを再生するクーラント再生方法と、それを用いたスラリー再生方法に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池や半導体集積回路（ＩＣチップ）用として広く用いられるシリコン単結晶または多結晶からなる薄板（以下、シリコンウェハ）の製造工程において、切断装置としてワイヤソーが広く使用されている。ワイヤソーのうち、一度に多数枚（例えば、１００枚以上）の切断を行うように構成されたワイヤソーを、特にマルチワイヤソー（以下、ＭＷＳと表記）と呼ぶ場合がある。

[0003] すなわちＭＷＳとは、複数のローラ間に螺旋状に巻回されたワイヤにワーク（本発明においてはシリコンインゴット）を押圧し、ワークとワイヤとの接触部にスラリーを供給しながらワイヤを移動させることによってワークを薄板状に切断する装置である。

[0004] また、ここで用いるスラリーとは、鉱油をベースとした油性クーラントまたは水を用いた水溶性クーラントに対し、炭化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどからなる砥粒を混合したものである。

[0005] よって、ワイヤソーによる切断においては、切断が進むに従いワークの切屑がスラリー中に増加し、切断性能が低下する。一般に、スラリー中の切屑含有量が一定値に達すると、そのスラリーは使用済みスラリーとして排出される。

[0006] 排出された使用済みスラリーは、燃焼処理（油性クーラントの場合）や濃

縮処理（水性クーラントの場合）を経て、産業廃棄物として廃棄（埋め立て処分など）されるのが一般的である。このような産業廃棄物の処理は、燃焼や濃縮のためのコストやエネルギー消費による製品コスト（本発明においてはシリコンウェハ、そこから生産される太陽電池やＩＣの価格）の増加原因であると共に、燃焼や埋め立てによる環境問題の一因となっている。

[0007] そこで従来、使用済みスラリーから砥粒やクーラントを再生する方法、さらにはそれらを用いたスラリー再生方法が提案されてきた。

[0008] 例えば、特開平１１－１５６７１９号公報（特許文献１）には、ワイヤソーに用いた使用済みスラリーを第１の遠心分離機に導いて、回収砥粒と微細な切削屑及び破砕砥粒を含有する微粒混合液体とに分離し、続いて微粒混合液体を高密度電場内に通すことにより微粒混合液体中の微粒固体の粒径を増大させた後、第２の遠心分離機に導いて増径微粒固体と回収切削液体とに分離し、第１の遠心分離機により分離した回収砥粒と第２の遠心分離機により分離した回収切削液体を混合して再使用するスラリー再生方法が開示されている。

[0009] また、特開２０００－１９０２２３号公報（特許文献２）には、使用済みスラリー中の砥粒の凝集粒子を破砕する破砕工程を備えたスラリー再生方法が開示されている。

[0010] また、本発明者らは特開２００３－３４０７１９号公報（特許文献３）において、高密度電場や破砕工程といった特別な装置や方法を用いずとも、１回以上の遠心分離および／または蒸留工程を行うことにより、スラリー再生が可能であることを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平１１－１５６７１９号公報

特許文献2：特開２０００－１９０２２３号公報

特許文献3：特開２００３－３４０７１９号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] ところで、本発明者らは、水溶性クーラントを用いたスラリーを従来の方法を用いて再生すると、再生スラリーの粘度が増加する傾向があることを見出した。

[0013] 但し、現行のシリコンウェハ製造時において再生スラリーがゲル化に至ることはなく、特許文献３による再生スラリーを用いたＭＷＳ自体に問題が起きるわけではない。なぜなら、一例として１２５Ｗ×１２５Ｄ×４００Ｌのシリコンウェハを１度に４本切断し、厚さ１８０μｍ～３００μｍ程度のシリコンウェハを製造できるＭＷＳを考えた場合、このレベルのＭＷＳには通常２００Ｌ程度のスラリータンクが備えられているので、１回の切断工程終了時点において、スラリー内に１５重量%のシリコンが含まれることはないからである（なお、１回の切断時間は６～１２時間程度である）。

[0014] さらに切断工程終了後および／または切断工程中にスラリータンク中のスラリーの少なくとも一部を取り出して再度再生を行うか、または新スラリーと交換することによって、スラリータンク内のスラリーの粘度増加およびシリコン濃度の増加を抑制することも可能である。

[0015] しかしながら、再生スラリーの粘度増加自体を抑制できたほうが好ましいことは言うまでもない（例えば、ワイヤ交換などのためにＭＷＳを停止した場合、停止時間によってはスラリータンク中の再生スラリーを全量排出する必要が生じる）。

[0016] 本発明は上記問題点に鑑みて成されたものであり、再生スラリーの粘度増加を抑制できるクーラント再生方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] かくして、本発明によれば、砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーを少なくとも蒸留工程に付し、得られた蒸留クーラントから再生クーラントを得るクーラント再生方法であって、

前記蒸留クーラントが５重量%以上の水と８０重量%以上のプロピレング

リコールを含有するクーラント再生方法が提供される。

[0018] また、本発明によれば、砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーから再生スラリーを得るスラリー再生方法であって、

上記のクーラント再生方法を用いて得られた再生クーラントに対し、新たな砥粒および／または前記使用済みスラリーから回収した回収砥粒を混合する混合工程を含むスラリー再生方法が提供される。

[0019] 本発明者らは、再生スラリーの粘度増加の原因を確認するために、以下の実験を行った。

[0020] 特許文献３の実施例１に開示した砥粒含有液（特許文献３における「重比重液」と同じ）を純水洗浄、乾燥して得られた回収砥粒と回収クーラント（特許文献３における「回収分散媒」と同じ）を準備し、回収砥粒と新クーラントを重量比１：１で混合し、ここに粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量%及びＦｅ粉重量１%を添加したもの（これを実験スラリーＡとする）と、新砥粒と回収クーラントを重量比１：１で混合し、ここに粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量%及びＦｅ粉重量１%を添加したもの（これを実験スラリーＢとする）を作製した。これらを室温で放置したところ、実験スラリーＢが放置後約９時間経過時にゲル状になっていること（以下「ゲル化」と表記）が確認できた。また、実験スラリーＢからは、継続してガスが発生していた。ここで、実験スラリーＡ及び実験スラリーＢの、それぞれの９時間放置前後のｐＨを測定すると表１のようになった。

[0021] [表1]

	放置前	放置後	備考
実験スラリーＡ（新クーラント+Si+Fe+水）	6	9	ゲル化せず
実験スラリーＢ（回収クーラント+Si+Fe+水）	6	１１	ゲル化が進行

[0022] なお、言うまでもないが、回収クーラント単独の放置実験において、ここに粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量%添加したもの及びＦｅ粉１重量%を添加した場合も、粘度増加が確認できた。以上の結果から、回収クー

ラントとＦｅ＋Ｓｉ＋水＋反応因子の反応でゲル化が起こっているものと考えられる。

[0023] ここで使用した回収クーラントは、特許文献３の蒸留法にて得られたものを使用しており、回収クーラント中には、有機溶媒（ここでは、グリコール系溶媒を使用）と水のみが検出され、ごく微量のグリコールの変性物（酸化物）等が存在するのみであることがわかった。これを実証するために、回収クーラントから、水分を除去し、新砥粒と回収クーラント（水分除去品）を重量比１：１で混合し、ここに粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量%添加したもの及びＦｅ粉１重量%（これを実験スラリーＣとする）を作製し、それぞれ室温で放置したところ、実験スラリーＣが放置後約９時間以上経過してもゲル状にならないこと（以下「ゲル化」と表記）が確認できた。ただし、この場合、消防法の危険物に該当するため、大規模のスライス工場での使用は、不可能になる。

[0024] また、シリコンブロックを角加工する際に、水を使用し外周刃切断機（ＯＤソー）でカットするケースがあるが、装置の防錆効果を得るために、アルカリ系の防錆剤を入れて、切断を繰り返しシリコン濃度が上昇して時にゲル化が発生することなどが確認されている。

以上より、粘度上昇（ゲル化）を抑制する物質が蒸留時に回収クーラントから除去されていること、また、Ｓｉ＋Ｎａ＋水＋Ｆｅの４物質による反応によってゲル化が発生することが考察できた。

[0025] 本発明者らは、鋭意検討により、反応抑制剤として酸とアルカリを適当量混合することによって、スラリーのｐＨの上昇を抑え、スラリーの粘度を安定させることができることを見出した。

[0026] 反応抑制原理については必ずしも明らかでないが、９時間放置前後のｐＨの推移から下記のように推測することができる。

[0027] １）回収クーラントのみ（添加剤なし）

前述した実験スラリーＢに何も添加しない場合は、時間の経過により、下記の反応が右に進行すると思われる。結果として、OH^-イオンの増加による

ｐＨの上昇、水酸化ケイ素の生成によるゲル化、及び水素発生が起こる。

$$２Ｆｅ＋４Ｈ_{2}Ｏ→２Ｆｅ（ＯＨ）_{2}＋２Ｈ_{2}↑$$

$$Ｓｉ＋８Ｆｅ（ＯＨ）_{2}→Ｓｉ（ＯＨ）_{4}↓＋４Ｆｅ_{2}Ｏ_{3}↓＋６Ｈ_{2}↑$$

[0028] ２）回収クーラントに酸（例：$ＣＨ_{3}ＣＯＯＨ$）とアルカリ（例：ＮａＯＨ）を添加

実験スラリーＢに適当な量の酸とアルカリを添加したとき、まず初期状態、すなわちｐＨが低い領域においては、例えば下記の反応が進行し、ｐＨの上昇が起きると考えられる。

$$２Ｆｅ＋４Ｈ_{2}Ｏ→２Ｆｅ（ＯＨ）_{2}＋２Ｈ_{2}↑$$

[0029] このとき、水酸化ナトリウム水溶液が含まれることにより下記反応が進行し、鉄の反応による水中の$ＯＨ^{-}$イオンの増加を抑制する効果が得られる。

$$Ｓｉ＋８Ｆｅ（ＯＨ）_{2}→Ｓｉ（ＯＨ）_{4}↓＋４Ｆｅ_{2}Ｏ_{3}↓＋６Ｈ_{2}↑$$

[0030] ところがｐＨがある程度以上になると、酸により下記反応などが進み、ｐＨの上昇を抑制する。すなわち、酸とアルカリの共存によりゲル化及び水素発生を抑制する効果が得られる。特に、酸として弱酸を用いた場合、ｐＨを９程度に安定させることができ、生産上望ましい。

$$ＮａＯＨ＋ＣＨ_{3}ＣＯＯＨ→ＣＨ_{3}ＣＯＯＮａ＋Ｈ_{2}Ｏ$$

$$Ｆｅ（ＯＨ）_{3}＋３ＣＨ_{3}ＣＯＯＨ→（ＣＨ_{3}ＣＯＯ）_{3}Ｆｅ＋３Ｈ_{2}Ｏ$$

[0031] ３）回収クーラントにアルカリ（例：ＮａＯＨ）のみを添加

アルカリのみを添加した場合、前述したものと同様下記の反応が継続して進行すると考えられる。Ｆｅが存在する限り$ＯＨ^{-}$イオンが供給され、ｐＨの上昇が継続して起こる。

$$２Ｆｅ＋４Ｈ_{2}Ｏ→２Ｆｅ（ＯＨ）_{2}＋２Ｈ_{2}↑$$

$$Ｓｉ＋８Ｆｅ（ＯＨ）_{2}→Ｓｉ（ＯＨ）_{4}↓＋４Ｆｅ２Ｏ_{3}↓＋６Ｈ_{2}↑$$

[0032] ここで、ｐＨが大きくなると、下記反応が急激に進行し、$Ｓｉ（ＯＮａ）_{4}$の生成によるゲル化及び水素発生が起こる。

$$Ｓｉ＋４ＮａＯＨ→Ｓｉ（ＯＮａ）_{4}＋２Ｈ_{2}↑$$

[0033] ４）回収クーラントに酸（例：$ＣＨ_{3}ＣＯＯＨ$）のみを添加

酸のみを添加した場合、下記反応により、Ｆｅの酸化によるｐＨの増加を抑制する効果がある。

$２Ｆｅ＋４Ｈ_{2}Ｏ→２Ｆｅ（ＯＨ）_{2}＋２Ｈ_{2}↑$

$Ｆｅ（ＯＨ）_{3}＋３ＣＨ_{3}ＣＯＯＨ→（ＣＨ_{3}ＣＯＯ）_{3}Ｆｅ＋３Ｈ_{2}Ｏ$

[0034] ところが、実施例１等で記載する通り、スライス工程のクーラントのｐＨは４以上９以下とすべきであるが、酸のみを添加してｐＨを４～９の数値で安定させることは難しい。すなわち、ｐＨが小さくなりすぎてシリコンを酸化させる可能性があるため実用上好ましくない。すなわち、酸とアルカリを共存させることにより、同一のｐＨの場合、クーラントに添加する酸の量を多くできるため、スライスのようなFe（ワイヤ屑）を供給しつづけるような環境の場合は、ｐＨの制限がある以上、有効である。また、酸のみの添加の場合で上記条件を満足できるものとしては、クエン酸（水との固溶限界でｐＨ４）などの有機系の酸を使用することにより、添加量を多くし、同様の効果を得ることも可能である。

発明の効果

[0035] 本発明のクーラント再生方法によって得られた再生クーラントを用いることにより、再生スラリーのゲル化を抑制できる。すなわちＭＷＳなどのワイヤソーにおいて使用しやすい再生クーラントおよび再生スラリーを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の一実施形態のクーラント再生方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]本発明の実施例３での処理の流れを示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0037] 以下，本発明の一実施形態を図面を用いて説明する。図面や以下の記述中で示す内容は，例示であって，本発明の範囲は，図面や以下の記述中で示すものに限定されない。

[0038] １．クーラント再生方法

図１のフローチャートを用いて、本発明の一実施形態のクーラント再生方法について説明する。

[0039] 本実施形態のクーラント再生方法は、砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーを原料とし、この使用済みスラリーを少なくとも蒸留工程に付して得られた蒸留クーラントから再生クーラントを得るクーラント再生方法であって、前記蒸留クーラントに対して酸を加える酸添加工程とアルカリを加えるアルカリ添加工程を少なくとも１回ずつ行って前記蒸留クーラントのｐＨを４以上９以下に調整することを特徴とする。

以下、各構成要素について説明する。

[0040] １－１．蒸留クーラント

本実施形態の方法で用いられる蒸留クーラントは、使用済みスラリーに対して少なくとも蒸留工程を経ることによって得ることができる。

[0041] 使用済みスラリーとは、砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出されるものである。シリコンインゴットの切断とは、例えば、ＭＷＳなどのワイヤソーを用いたシリコンインゴットのスライスや、ＯＤソーを用いたシリコンブロックの角加工である。

水溶性クーラントとは、水に可溶なクーラントであり、プロピレングリコールおよび水を必須成分として含有するものである。また、この水溶性クーラントにおいては、プロピレングリコールおよび水の合計含有量が８５重量%以上であり、さらに９５重量%以上であるものが好ましい。残りの内訳としては、例えば、粘度調整などを目的として添加するベントナイト等である。砥粒は、炭化珪素などからなる。

[0042] 蒸留クーラントは、上記使用済みスラリーに対して少なくとも蒸留工程を経ることによって得られるものであり、５重量%以上の水と８０重量%以上のプロピレングリコールを含有する。換言すれば、蒸留クーラントは少なくとも５重量%の水と少なくとも８０重量%のプロピレングリコールを含有し、残りの１５重量%の内訳としては、水、プロピレングリコール、他の水溶

性溶媒（ポリエチレングリコールなどの水溶性グリコールなど）のうち、１つあるいは２つ以上を挙げることができる。なお、使用済みスラリー由来の不純物を微量に含んでいる場合もある。

本実施形態では、上記使用済みスラリーに対して固液分離工程を行って得られた回収液に対して蒸留工程を行う場合について説明するが、上記使用済みスラリーに対して蒸留工程のみを行ってもよい。

[0043] 本実施形態では、固液分離工程は、一次遠心分離工程及びその後の二次遠心分離工程で構成される。固液分離工程は、これ以外の方法（濾過や一段又は三段以上の遠心分離、又は濾過と遠心分離を組み合わせた方法）によって行ってもよい。

[0044] 使用済みスラリーには再使用可能な砥粒が含まれている。そこで、１次遠心分離工程では、使用済みスラリーを１次遠心分離（好ましくは遠心力１００～１０００Ｇ）することによって使用済みスラリーを回収砥粒と１次回収液とに分離する。回収砥粒は、そのままで、又は濃縮、洗浄、乾燥及び分級のうちの１つ以上の工程を経た後に、ｐＨ調整クーラント（後述）と混合されてスラリーの再生に利用される。

[0045] 次に、１次回収液に対して二次遠心分離工程を行う。２次遠心分離工程では、１次回収液を２次遠心分離（好ましくは遠心力２０００～５０００Ｇ）することによって１次回収液をスラッジと２次回収液とに分離する。スラッジは、そのままで、又は乾燥処理や一部材料の回収の後、廃棄（埋め立て処分など）されるのが一般的である。

[0046] なお、１次遠心分離、２次遠心分離に用いる装置（遠心分離機）としては公知の装置（例えばデカンタ型遠心分離機やバスケット型遠心分離機など）を単独で、または適宜組み合わせて用いることができる。

[0047] 次に、蒸留工程について説明する。蒸留工程は、使用済みスラリー又は固液分離工程からの回収液（１次回収液又は２次回収液）を蒸留する工程である。この蒸留工程によって使用済みスラリー又は回収液は、蒸留クーラントと残留分に分離される。残留分は、そのままで、又は乾燥処理や一部材料の

回収の後、廃棄（埋め立て処分など）されるのが一般的である。蒸留工程に使用する蒸留装置としては、公知の装置を適宜用いることができる。例えば、１Ｌオーダーの２次回収液を蒸留するエバポレータであってもよいし、１ｔオーダーの２次回収液を蒸留する蒸留塔であってもよい。また、大気圧雰囲気下で蒸留を行ってもよいし、減圧下で行ってもよい。

[0048] １－２．中和処理工程

次に、蒸留クーラントのｐＨが４以上９以下ではない場合は、装置への負担を考えると、中和処理を施すのが望ましい。この中和処理は、一般的に行われる処理方法であり、後工程を含めた装置への負荷を減らすことが目的である。なお、蒸留クーラントのｐＨが４以上９以下である場合は、中和処理は、特に必要ない。

[0049] １－３．前処理工程

次に、蒸留クーラントに対して微粒子除去処理と還元処理の少なくとも一方からなる前処理工程を行うことが好ましい。この工程を行うことによって、蒸留クーラント中の不純物量を減少させることができる。後述する実施例で示すように、前処理工程を行って不純物量を減少させることによって放置時の粘度上昇を抑制することができる。不純物量は、濁度によって評価することができる。

なお、前処理工程において除去される不純物としては、シリコン微粒子（例えば、粒径０．０１～５μｍ程度の微粒子が考えられる）、ワイヤ由来の鉄微粒子（例えば、粒径０．０１～１μｍ程度の微粒子が考えられる）や鉄イオンまたは鉄系の微粒子、水溶性グリコールの変性物（蒸留クーラント作成時の熱により生成した酸化物などが考えられる）やグリコールや酸添加＋ｐＨ調整に添加した有機物の炭化物などを挙げることができる。

以下、微粒子除去処理と還元処理について詳細に説明する。

[0050] （１）微粒子除去処理

微粒子除去処理は、蒸留クーラント中に存在している微粒子を除去する処理であり、例えば、活性炭処理、濾過、再蒸留のうちの少なくとも１つから

なる。微粒子としては、シリコン微粒子（例えば、粒径０．０１～５μｍ程度の微粒子が考えられる）、ワイヤ由来の鉄微粒子（例えば、粒径０．０１～１μｍ程度の微粒子が考えられる）や鉄イオンなどが考えられる）などを挙げることができる。

[0051] 活性炭処理は、蒸留クーラント中の不純物微粒子を活性炭に吸着させる処理であり、例えば、蒸留クーラント中に活性炭を混合及び攪拌し、その後、濾過によって活性炭を除去することによって行うことができる。この処理に用いられる活性炭としては、液相で用いられる粒状、粉末状の活性炭から適宜選択できる。

濾過に用いられる濾過材料としてはポリプロピレン、ポリエステルなどの有機材料やグラスファイバー、ケイソウ土などの無機材料からなるフィルタを挙げることができ、フィルタ形状としては、プリーツ形状を採る平膜フィルタ、中空糸フィルタなどを適宜選択できる。

また、再蒸留とは、蒸留クーラントをさらに蒸留する工程であって、単一の蒸留装置を用いてさらに１回または複数回の蒸留を繰り返し行う蒸留工程であってもよく、複数の蒸留装置を直列に並べて行う蒸留工程であってもよいが、好ましくは理論段数１～１００段の精密蒸留を行うことである。

[0052] （２）還元処理

還元処理とは、蒸留クーラント作成時に生成したグリコール酸化物などの酸化物を還元するための薬品処理をいう。このような酸化物を還元することによってグリコール酸化物を除去することができる。還元処理は、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムやリチウムアルミニウムハイドレート、ナトリウムボロンハイドライドなどをｐＨ調整クーラントに対し、重量比で５ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下となるように添加し、５０℃以上６０℃以下で加熱することによって行うことができる。この還元処理は、温度も低温で、危険性も低く、比較的安価でできることが特徴である。

[0053] １－４．酸添加工程及びアルカリ添加工程

次に、蒸留クーラントに対して酸を加える酸添加工程とアルカリを加える

アルカリ添加工程を少なくとも１回ずつ行って前記蒸留クーラントのｐＨを４以上９以下に調整する工程を行う。これによってｐＨ調整クーラントが得られる。酸添加工程とアルカリ添加工程の順序は、特に限定されず、どちらか一方を先に行ってもよく、これら両方を同時に行ってもよい。

[0054] 酸添加工程とは蒸留クーラントに対して酸を加える工程である。蒸留クーラントに酸を加えることにより、ワイヤ屑酸化時に発生する水酸化イオンを抑制でき、スライス中に蒸留クーラント中の水酸化イオンの供給を阻止できるために、ゲル化を抑制できる。酸は、水溶液の状態で加えることが好ましい。

[0055] 酸添加工程に使用する酸としては塩酸、硫酸などの無機酸であっても、酢酸、乳酸、クエン酸、蟻酸、酪酸、プロピオン酸、吉草酸などの有機酸であってもよいが、有機系弱酸が好ましく使用でき、クエン酸や乳酸（食品添加物であり、人体にも安全）が特に好ましい。有機酸を使用するメリットは、以下にあげる。

[0056] 塩酸などの強酸の場合、前述した抑制反応は、液の性質がいかなる状況にもかかわらず、常に抑制反応が発生する。故に、Ｆｅ（ワイヤ屑）の発生する量に応じた分を添加する必要がある。上記の反応式に従うと、Ｆｅ（分子量：５６）の混入量に対し、モル比で３倍の量の塩酸（分子量：３７）が必要となる。例えば、１ｗｔ％のワイヤ屑（全量が酸化物になると仮定。）が入ってくるとすれば、約２ｗｔ％の濃度の塩酸を添加する必要がある。

[0057] クエン酸などの弱酸の場合、酸性領域では、反応しないが、ｐＨで９程度になって初めて酸（$H_3(C_6H_5O_7)\cdot H_2O$、分子量：１９２．１３）としての効果を示す。（一般的に緩衝作用と呼ぶ。）故に、Ｆｅの酸化反応により、液性が強アルカリにならないよう反応がおこるので、実態問題は、添加量としては、１ｗｔ％のワイヤ屑（全量が酸化物になると仮定。）が入ってくるとすれば、反応開始のｐＨ８～９程度で安定するので、約０．３８ｗｔ％～０．０３８ｗｔ％の添加量で済む。また、酸添加後のＮａＯＨ（分子量：４０）の添加量も、塩酸の場合は、約２．１ｗｔ％が必要だが、クエン酸の

場合なら、０．０８ｗｔ％～０．００８ｗｔ％で済む。

なお、強酸とは、硫酸又はこれよりも強い酸を意味し、弱酸とは、硫酸よりも弱い酸を意味する。

[0058] また、酸添加後かつアルカリ添加前の蒸留クーラントのｐＨは、４以上であっても４未満であってもよい。

[0059] アルカリ添加工程とは、蒸留クーラントに対してアルカリを加える工程である。アルカリ添加工程に使用するアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好ましく用いられる。アルカリは、水溶液の状態で加えることが好ましい。

[0060] 酸添加工程とアルカリ添加工程は、前記蒸留クーラントのｐＨを４以上９以下に調整するように行う。

ｐＨ調整を行う理由は、第１にクーラントのｐＨが４未満の場合にはＭＷＳなどの使用装置に耐酸処理が必要となってコスト的に不利であること、第２にクーラントのｐＨが４未満の場合にはＭＷＳ使用中にワイヤ由来の鉄と酸が反応し、水素ガスを多量に発生するためにＭＷＳ使用継続が困難になる場合があることが考えられる。

[0061] ２．スラリー再生方法

本発明の一実施形態のスラリー再生方法は、砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーを原料として再生スラリーを得るスラリー再生方法であって、上記のクーラント再生方法を用いて得られた再生クーラントに対し、新たな砥粒および／または前記使用済みスラリーから回収した回収砥粒を混合する混合工程を含む。

[0062] 混合工程では、再生クーラントに対して新たな砥粒のみを混合してもよく、回収砥粒のみを混合してもよく、新たな砥粒と回収砥粒の両方を混合してもよい。砥粒の効率利用の観点からは、少なくとも回収砥粒（回収砥粒のみ又は新たな砥粒と回収砥粒の両方）を混合することが好ましい。また、混合工程では、再生クーラントに対して新たなクーラントを混合してもよい。

[0063] 再生スラリーに含まれる全砥粒中の新砥粒比率は２０重量%以下（好ましくは１５重量%以下、特に好ましくは１０重量%以下）が好ましい。この場合、砥粒の利用効率が高いからである。また、再生スラリーに含まれる全クーラント中の新クーラント比率は５０重量%以下（好ましくは４５重量%以下、特に好ましくは４０重量%以下）が好ましい。この場合、クーラントの利用効率が高いからである。

[0064] 以上の実施形態で示した種々の特徴は，互いに組み合わせることができる。１つの実施形態中に複数の特徴が含まれている場合，そのうちの１又は複数個の特徴を適宜抜き出して，単独で又は組み合わせて，本発明に採用することができる。

[0065] 以下、本発明を実施例を用いてより具体的に説明する。

実施例

[0066] まず、以下の実施例１～３に用いたＭＷＳについて説明する。

ここで、クーラント再生方法としての必須工程は、蒸留クーラントに対する酸添加工程とアルカリ添加工程であり、その他の工程は任意工程である。従って、実施例１～３に示す工程は一例にすぎないが、最も効率よくクーラントを再生する方法の一つであると考えられる。

[0067] 実施例１～３に用いたＭＷＳは１回の切断工程で４本のシリコンインゴット（１２５Ｗ×１２５Ｄ×４００Ｌ）をスライスし、シリコンウェハ（１２５Ｗ×１２５Ｄ×０．３Ｌ）を３２００枚程度生産する装置であり、約２００Ｌ～４００Ｌの容量を持つスラリータンクを備える装置（ＴＯＹＯエイテック社製　Ｅ４００ＳＤ）である。

[0068] 次に、このようなＭＷＳを用いたシリコンウェハ切断により得られた使用済みスラリーから、再生スラリーを得るクーラント再生方法の一例を実施例１として説明する。

[0069] ＜実施例１＞

上記ＭＷＳに対し、市販の精製水とプロピレングリコールを重量比２：８で混合した水溶性クーラントと、砥粒（炭化珪素からなる、ＧＣ＃８００、

比重：３．２１）を重量比１：１で混合したスラリー４８０ｋｇ（比重：１．６）を使用してシリコンインゴットの切断を行った。

[0070] この切断工程において、シリコン切屑含有率が約１２重量%以上となったスラリーを使用済みスラリーとして回収し、５１０ｋｇ（比重：約１．６５）の使用済みスラリーを１次遠心分離機（ＩＨＩ回転機械製遠心分離機使用）にて５００Ｇの遠心力をかけて回収砥粒と1次回収液とに分離した。

[0071] １次遠心分離工程から得られた回収砥粒は２９０ｋｇで、約３０～４０重量%のクーラント成分を含んでいた。

[0072] また、１次遠心分離工程から得られた１次回収液は約２２０ｋｇであり、これを２次遠心分離機（ＩＨＩ回転機械製遠心分離機使用）にて３０００Ｇの遠心力をかけてスラッジと２次回収液とに分離した。スラッジは約６９ｋｇ（約２０重量%のクーラント成分を含む）であった。

[0073] ２次遠心分離工程から得られた２次回収液は約１８１ｋｇであり、この２次回収液を真空蒸留装置（ＩＨＩ回転機械製）を用いた蒸留工程（０．５Ｔｏｒｒの減圧状態で２００℃加熱）により蒸留クーラントと残留分に分離した。

[0074] 残留分は約３６ｋｇ（約１５重量%のクーラント成分を含む）であり、スラッジと合わせて１０５ｋｇの廃棄物が生じたことになる。よって本実施例によれば、従来のクーラント再生方法（例えば、２次回収液（使用済みスラリ）の５０体積%（廃棄物：２５５ｋｇ）～７０体積%（廃棄物：３５７ｋｇ）を廃棄し、新たなスラリーと入れ替える方法）に比べて、廃棄物量が重量比で約５９%～７１%削減されたことになる（２５５ｋｇ－１０５ｋｇ～３５７ｋｇ－１０５ｋｇ）。

[0075] また、蒸留工程から得られた蒸留クーラントは１０重量%の水と９０重量%のプロピレングリコールの混合物、約１４５ｋｇであり、初期のｐＨは３であった。今回は、中和処理が必要な場合のサンプルを用意した。蒸留クーラントのｐＨの発生頻度は、以下の表２のようになり、大半はｐＨ４以上９以下の範囲である。

[0076] [表2]

蒸留クーラント２０００トンを作成した場合のｐＨの分布

ｐＨ	＜4	4-7	8-9	＞9
発生頻度	0.02%	65.36%	34.6%	0.02%

[0077] このようなMWSによるシリコンインゴットの切断と、使用済みスラリーの処理を繰り返して蒸留クーラントを適当量製造した。まず、水酸化ナトリウム（濃度５ｗｔ%）を加えて中和（ｐＨ７）を行い、その後に、微粒子除去処理および還元処理を行った。今回は、ろ過処理および活性炭処理を選択した。詳細は実施例３にて後述する。

[0078] その後にクエン酸水溶液（濃度２０ｗｔ%）を添加してｐＨを３にし、その後、水酸化ナトリウム水溶液（濃度１０ｗｔ%）を添加してｐＨが６のクーラントサンプル（数値は１刻み）を作製した。ｐＨ測定にはガラス電極を用い、２５℃において測定した。ただし、クエン酸で、ｐＨ４未満のものを作るのは非常に困難を要したため、ｐＨ４未満のものは、ｐＨ５まで、クエン酸を添加した後、乳酸を使用し、ｐＨ調整品を作成している。

[0079] 次に、それぞれのｐＨ調整クーラントサンプルに回収砥粒と新しい砥粒を重量比８５：１５で混合したものを重量比１：１となるように加えて、再生スラリーとした。

[0080] これら再生スラリーサンプルを用い、MWSによるシリコンインゴットの切断を行った。１回の切断工程に要した時間は約９時間であり、この時間内のスラリー状況を確認したところ、表３に示す結果を得た。

[0081] [表3]

ｐＨ	切断継続可能時間
1	2時間（ガス発生によりスラリー供給ができず、切断継続不可）
2	4時間（ガス発生によりスラリー供給ができず、切断継続不可）
3	6時間（ガス発生によりスラリー供給ができず、切断継続不可）
4	9時間以上
5	9時間以上
6	9時間以上
7	9時間以上
8	9時間以上
9	9時間以上
１０	3時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）
１１	2時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）

[0082] これにより、ｐＨが４以上９以下に調整された再生スラリー（これは蒸留クーラントのｐＨを４以上９以下に調整することによる再生スラリーである）を用いることにより、ＭＷＳによる良好なシリコンインゴット切断が行えることが分かった。

なお、ｐＨ１以上３以下の条件において「ガス発生によりスラリー供給ができず、切断継続不可」とあるのは、酸とワイヤ由来の鉄とが反応し、発生した水素ガスが、ＭＷＳにスラリーを供給するポンプに入り込むことにより、ポンプが空回りしてスラリーの搬送ができなくなったことを示す。

[0083] また、同液のゲル化までのスライス後の日数を調査した。２８℃の環境に放置し、ゲル状態もしくは、固形化するまでの日数を調査した。表４に示す通り、ｐＨ４以上９以下で４日以上の耐久性があり、特にスライス工程での使用時間には問題がないことを確認した。

[0084] [表4]

ｐＨ	ゲル化までの時間
1	１日未満
2	１日未満
3	１日未満
4	７日以上
5	７日以上
6	７日以上
7	７日以上
8	５日
9	４日
１０	１日未満
１１	１日未満

[0085] 本実施例では、蒸留時に発生する水及びグリコールを全量用いたが、グリコールのみを回収（蒸留時に除去または再蒸留時やその為の水分除去膜等を使用し、除去後、再度精製水を使用することになるが）しても同様の効果を確認できた。

[0086] また、酸及びアルカリを添加するｐＨ調整工程前において、ｐＨが６，８，及び９の蒸留クーラントについても同様の試作を行い、ｐＨを４以上９以下に調整することで同様に切断継続可能時間を４日以上にする効果が得られることを確認できた。

[0087] ＜比較例１＞

比較例１では、実施例１と同様にＭＷＳによるシリコンインゴットの切断と使用済みスラリーの処理を繰り返して蒸留クーラントを適当量製造し、ｐＨが３である蒸留クーラントについて、ｐＨ調整剤として水酸化ナトリウム水溶液のみを使用し、いかなる酸をも用いずｐＨ調整を行った。

[0088] 次に、実施例１と同様に、それぞれのｐＨ調整クーラントサンプルに回収砥粒と新しい砥粒を重量比８５：１５で混合したものを重量比１：１となるように加えて、再生スラリーとした。

[0089] これら再生スラリーサンプルを用い、ＭＷＳによるシリコンインゴットの切断を行った。実施例１から１回の切断工程に要した時間は約９時間と分かっているので、この時間内のスラリー状況を確認したところ、表５に示す結果を得た。表５に示す通り、アルカリのみで調整して得られた再生クーラントはシリコンインゴットの切断が可能であることがわかった。

[0090] [表5]

ｐＨ	切断継続可能時間
３（調整なし）	12時間
4	11時間
5	10時間
6	10時間
7	10時間
8	10時間
9	9時間
１０	3時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）
１１	１時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）

[0091] ＜比較例２＞

比較例２では、実施例１と同様にＭＷＳによるシリコンインゴットの切断と使用済みスラリーの処理を繰り返して蒸留クーラントを適当量製造し、ｐＨ調整剤として酸のみを使用し、いかなるアルカリ溶液をも用いずｐＨ調整を行った。ただし、比較例２では、ｐＨ調整工程前においてｐＨが１０である蒸留クーラントを用いた。比較例２では、実施例１と同じ酸を用いた。

[0092] 次に、実施例１と同様に、それぞれのｐＨ調整クーラントサンプルに回収砥粒と新しい砥粒を重量比８５：１５で混合したものを重量比１：１となる

ように加えて、再生スラリーとした。

[0093] これら再生スラリーサンプルを用い、ＭＷＳによるシリコンインゴットの切断を行った。実施例１から１回の切断工程に要した時間は約９時間と分かっているので、この時間内のスラリー状況を確認したところ、表６に示す結果を得た。表６に示す通り、酸のみで調整して得られた再生クーラントはシリコンインゴットの切断が可能であることが分かった。

[0094] [表6]

ｐＨ	切断継続可能時間
4	12時間
5	11時間
6	10時間
7	10時間
8	10時間
9	3時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）
１０（調整なし）	１時間（スラリーのゲル化により、切断継続不可）

[0095] ＜実施例２＞

次に、本発明による再生スラリーの切断性能について説明する。

[0096] 一般にＭＷＳを用いた切断においては、切断性能を示す指標としてＴＴＶ（Total Thichness Variation：ウェハ内厚みムラ）を用いることが多い。よって、本実施例２においてもスラリー毎の切断性能の違いをＴＴＶで評価した。

[0097] 本実施例では、実施例１における再生スラリーサンプルのうち、ｐＨ７のものを使用することとし、これを再生スラリーＡとした。

[0098] さらに、ＭＷＳによる再生スラリーＡの使用（シリコンインゴットの切断）とスラリー再生を１０回繰り返した時点での再生スラリーを再生スラリーＢ、および１００回繰り返した再生スラリーを再生スラリーＣとした。

[0099] 新しい砥粒と水溶性クーラントだけからなる新スラリー、および再生スラリーＡ，Ｂ，Ｃを用いてシリコンインゴットの切断を行い、それぞれのＴＴＶを比較した。その結果を表７に示す。

[0100] 表７から、再生スラリーにおけるＴＴＶと歩留まりは新スラリーを使用した場合と遜色ないことがわかった。なお、本実施例２においては、ＴＴＶが

３０μｍ以下を良品とみなし、不良品が２％以内、機械が正常に運転され、前記の泡の発生や使用済みスラリーにゲル化が発生しないことを判断基準とした。

なお、本実施例では、再生スラリーに対して水又はグリコールを適宜添加して水とグリコールの比率をほぼ一定に保った。

[0101] [表7]

スラリーの種類	ＴＴＶ	歩留まり（新スラリーを１とする。）
新スラリー	25	1
再生スラリーＡ（1回目）	27	1.01
再生スラリーＢ（10回目）	29	99.95
再生スラリーＣ（100回目）	29	99.98

[0102] なお、本実施例２におけるＴＴＶ測定には、ミツトヨ製のマイクロメーターを用いた。また、表３記載のＴＴＶは、それぞれ約３０００枚のシリコンウェハの平均値である。

[0103] ＜実施例３＞

本実施例３においては、本発明における微粒子除去処理および還元処理の効果について説明する。濁度が５ｃｍ～１００ｃｍまでのｐＨ７の蒸留クーラントを用意し必要性を確かめた。酸を添加し後に、アルカリを添加して、ｐＨ７の液を使用し粘度を測定した。スラリーとしての粘度を測定するため、砥粒を重量比で１：１、粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量%添加して作製した。結果を表８に示す。粘度１は初期、粘度２は２時間後を示している。それぞれ、蒸留時期の違うサンプルを５サンプル準備した。なお、濁度は、ＪＩＳ　Ｋ０１０１に準拠する方法で測定した。粘度は、ビスコテスター　ＶＴ－０４Ｋ（リオン製）を用いて測定した。

[0104] [表8]

濁度	5ｃｍ	10ｃｍ	20ｃｍ	50ｃｍ	100ｃｍ	200ｃｍ
粘度１	110～140	105～130	100～120	100～110	100～110	100～110
粘度２	130～150	120～140	110～130	105～115	100～110	100～110

[0105] 表８のように、濁度が５０ｃｍ以上あるものは、初期及び放置後に粘度変化が少ないが、濁度の悪いものは、多少の変化が存在する。蒸留クーラント

中の不純物の反応による影響を受けているものと考察した。

[0106] 次に、微粒子除去処理および還元処理の効果について説明する。図２は本実施例３を示すフローチャートである。

[0107] 実施例１と同じ蒸留クーラントに対し簡易濾過（アドバンテック（株）製メンブランフィルタ（孔径５μｍ）を使用）をおこない、引き続き、（１）活性炭処理、（２）濾過、（３）再蒸留、（４）還元、の処理をそれぞれ行った。クエン酸水溶液（濃度２０ｗｔ％）を添加してｐＨを２にし、その後、水酸化ナトリウム水溶液（濃度１０ｗｔ％）を添加してｐＨを６とした。それぞれの工程に用いた材料、条件は以下の通り。

（１）活性炭処理：活性炭カラム（クラレケミカル（株）製活性炭ＰＷを内径３０ｍｍ、長さ１０００ｍｍのガラスカラムに充填したもの）を使用。吸着処理を３時間行い、これを濾過してクーラントと活性炭を分離した。

（２）濾過：アドバンテック（株）製メンブランフィルタ（孔径１μｍ）を使用し、減圧濾過にて１分あたり約１００ｍｌの流量で処理した。

（３）再蒸留：３口の攪拌可能なガラス容器（３００ｍｌ）を使用し、圧力５０ｍｍＨｇにおいて１８０℃にて蒸留を行った。

（４）還元：チオ硫酸ナトリウムをｐＨ調整クーラントに対し１０ｐｐｍとなるように添加し、５０℃で３０分間加熱した。

[0108] また、活性炭処理を行ったクーラントの一部に対し、さらに（５）活性炭処理後還元を行ったが、この条件は（４）と同じである。

[0109] 処理なしのクーラントをクーラントＡ，（１）～（５）処理後のクーラントを再度簡易濾過して得られたクーラントをクーラントＢ～Ｆとし、それぞれの不純物分析を行った。まず、得た溶液を５００℃に加熱し、発生する蒸気（有機系の不純物分析、下表では、グリコールの変性物が対応）の分析をＧＣマススペクトル（島津製作所製ガスクロマトグラフ／質量分析計：ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０ＰＬＵＳ）にて実施した。同時に熱天秤（ＢＲＵＫＥＲ社製：ＴＧ－ＤＴＡ）にて、窒素ガス雰囲気で６００℃に加熱し、シリコン、シリコン酸化物および鉄の粒度分析（日機装製マイクロトラック粒度分布

測定装置：ＭＴ３０００ＩＩ使用）を実施した。さらに微粒元素特定のために、ＩＣＰ－ＡＥＳ（島津製作所製ＩＣＰ発光分析装置：ＩＣＰＳ－１００００ＩＶ使用）を測定した。なお、本実施例３における微粒子径の測定限界は０．０２μｍである。クーラントＡ～Ｆにおいて、不純物総量は、０．１ｗｔ％以下であった。

測定結果を表９に示す。

[0110] [表9]

クーラント	処理	内訳
A	なし	ＳｉまたはＳｉ酸化物の微粒子（５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン
		グリコール変性物（蒸留時の酸化物）
B	（１）活性炭処理	Ｓｉ酸化物の微粒子（０．５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（０．５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン
		グリコール変性物（蒸留時の酸化物）
C	（２）濾過	ＳｉまたはＳｉ酸化物の微粒子（０．０５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（０．０５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン
		グリコール変性物（蒸留時の酸化物）
D	（３）再蒸留	ＳｉまたはＳｉ酸化物の微粒子（０．５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（０．５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン
		グリコール変性物（蒸留時の酸化物）
E	（４）還元	ＳｉまたはＳｉ酸化物の微粒子（５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン
F	（５）活性炭処理後に還元	Ｓｉ酸化物の微粒子（０．５μｍ以下）
		Ｆｅ微粒子（０．５μｍ以下）またはその酸化物、Ｆｅイオン

[0111] これはあくまで一例であり、活性炭や濾過用フィルタの選択、蒸留装置の選択（理論段数など）によって結果は変わりうるが、これら（１）～（５）の処理によって蒸留クーラント中の不純物が減少していることが分かった。

[0112] さらに、これらクーラントＡ～Ｆそれぞれに粒径１～５μｍのシリコン粉末を１５重量％添加して作製した再生スラリー（それぞれ実験スラリーＡ～Ｆとする）を室温放置したところ、２時間放置時で実験スラリーＡ、Ｅの粘度が増加した（１００ＣＰ→１３０ＣＰ）。他の実験スラリーの粘度に変化は認められず、実験スラリーＡ、Ｅの粘度もそれ以降２４時間経過時点まで変化は見られなかった（それ以降測定を行っていない）。

[0113] この程度（１００ＣＰ→１３０ＣＰ）の粘度変化はＭＷＳに対して特に悪影響を及ぼすものではないが、活性炭処理、濾過処理、再蒸留処理を経た再

生スラリーがより長期間の保存および／または使用に適したものであることが分かった。

[0114] なお、本実施例３における粘度測定にはリオン社製ビスコテスター：ＶＴ－０３Ｅ型を用いた値を記載した。

請求の範囲

[請求項1] 砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーを少なくとも蒸留工程に付し、得られた蒸留クーラントから再生クーラントを得るクーラント再生方法であって、

前記蒸留クーラントが５重量%以上の水と８０重量%以上のプロピレングリコールを含有するクーラント再生方法。

[請求項2] 前記蒸留クーラントに対して酸を加える酸添加工程とアルカリを加えるアルカリ添加工程を少なくとも１回ずつ行って前記蒸留クーラントのｐＨを４以上９以下に調整する工程を含む請求項１に記載のクーラント再生方法。

[請求項3] 前記蒸留クーラントに対して前記酸添加工程を行い、次いで前記アルカリ添加工程を行う場合において、前記酸添加工程後であって前記アルカリ添加工程前の蒸留クーラントのｐＨが４未満である請求項２に記載のクーラント再生方法。

[請求項4] 前記蒸留クーラントに対して前記酸添加工程および前記アルカリ添加工程を行う前に微粒子除去処理および還元処理の少なくとも一方を施す前処理工程をさらに含む請求項２に記載のクーラント再生方法。

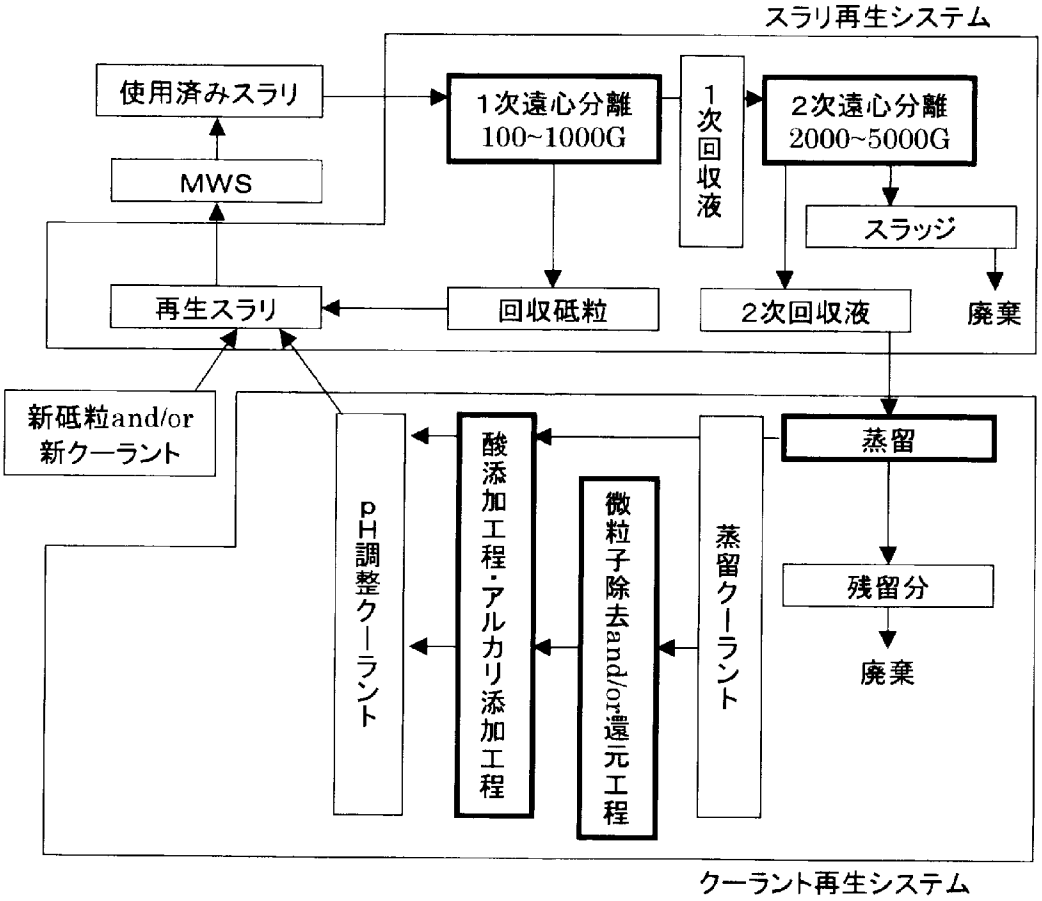
[請求項5] 前記微粒子除去処理が、活性炭処理、濾過および再蒸留のうちの少なくとも１つである請求項４に記載のクーラント再生方法。

[請求項6] 砥粒と水溶性クーラントを含むスラリーを用いたシリコンインゴットの切断の際に排出される使用済みスラリーから再生スラリーを得るスラリー再生方法であって、

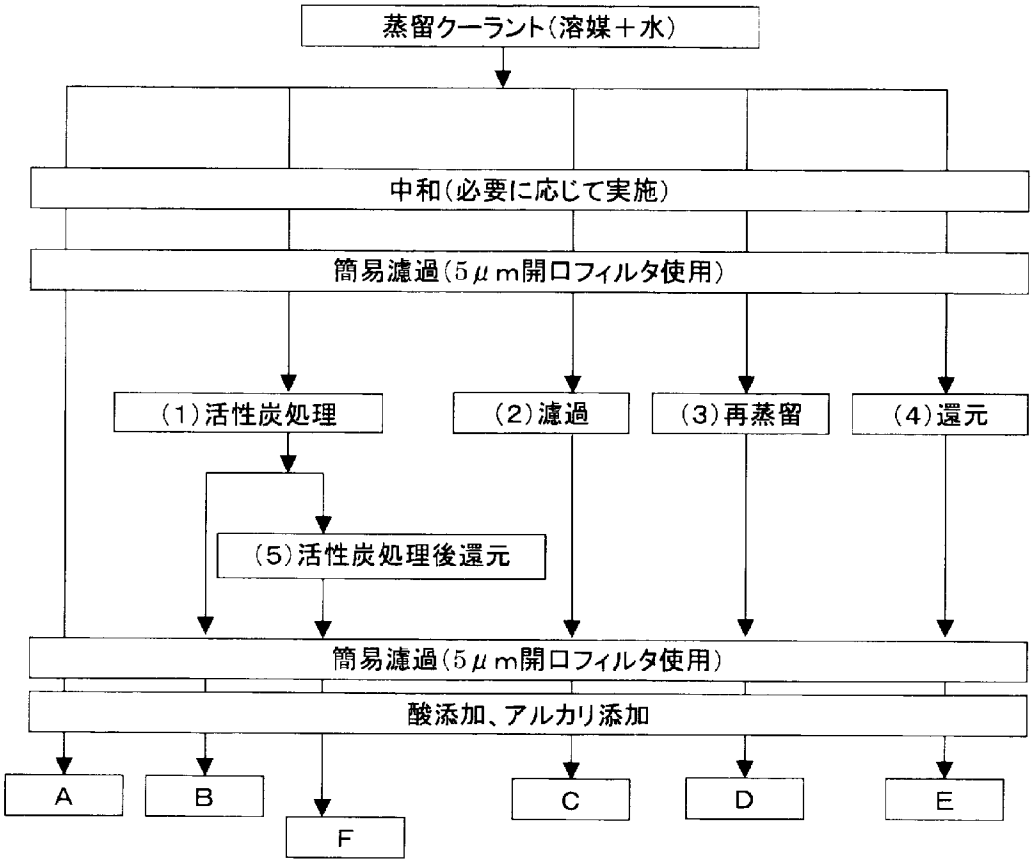
請求項１に記載のクーラント再生方法を用いて得られた再生クーラントに対し、新たな砥粒および／または前記使用済みスラリーから回収した回収砥粒を混合する混合工程を含むスラリー再生方法。

WO 2010/001961 PCT/JP2009/062126

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/062126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B24B57/02(2006.01)i, B28D5/00(2006.01)i, B28D7/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

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)
B24B57/02, B28D5/00, B28D7/02, H01L21/304

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
X A	WO 2007/119308 A1 (Sharp Corp.), 25 October, 2007 (25.10.07), Par. Nos. [0011] to [0013], [0031] & JP 2007-246367 A	1,6 2-5
X A	JP 2005-313030 A (Sharp Corp.), 10 November, 2005 (10.11.05), Par. Nos. [0002], [0011] to [0013] (Family: none)	1,6 2-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 September, 2009 (01.09.09)	08 September, 2009 (08.09.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６２１２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B24B57/02(2006.01)i, B28D5/00(2006.01)i, B28D7/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

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.　B24B57/02, B28D5/00, B28D7/02, H01L21/304

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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
X	WO 2007/119308 A1（シャープ株式会社）2007.10.25	１，６
A	【0011】-【0013】,【0031】＆ JP 2007-246367 A	２－５
X	JP 2005-313030 A（シャープ株式会社）2005.11.10	１，６
A	【0002】,【0011】-【0013】（ファミリーなし）	２－５

☐　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	国際調査報告の発送日
０１．０９．２００９	０８．０９．２００９

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）　３Ｃ　９３４８

八木　誠

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２４