

明 細 書

発明の名称：

シリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法に関する。

背景技術

[0002] シリコンウェハを製造する際には、シリコンインゴットの切断やシリコンウェハの研磨などの加工が実施される。例えば、シリコンインゴットの切断は、ワイヤーに加工液を掛け流しながら実施される。ここで、シリコンインゴットの切断においては、加工液に砥粒を分散させた状態でシリコンインゴットを切断する遊離砥粒方式と、ワイヤーの表面にあらかじめ砥粒を固定した状態でシリコンインゴットを切断する固定砥粒方式とがある。

遊離砥粒方式に用いられる加工液としては、例えば、摩擦係数低下剤および防錆力補助剤などが含まれる水溶性の加工液がある。この加工液に含まれる摩擦係数低下剤としては、不飽和脂肪酸が用いられ、防錆力補助剤としては、ベンゾトリアゾールが用いられる（特許文献 1 参照）。

固定砥粒方式に用いられる加工液としては、例えば、グリコール類、カルボン酸、アルカノールアミンなどが含まれる水溶性の加工液がある（特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平 8－5 7 8 4 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 3－8 2 3 3 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、特許文献 1 のような遊離砥粒方式では、ワイヤーが太い場合、切

代が大きくなるため、切粉が多く生じシリコンインゴットの切断における歩留まりが悪化する。一方、ワイヤーは、使用するにつれて削れていくため、ワイヤー自体を細くするには限界が有る。従って、今後大增産が期待される太陽電池用などのシリコンウェハの製造においては、遊離砥粒方式では、要求されるほど生産性は良くない。

そこで、特許文献2のような固定砥粒方式によれば、あらかじめワイヤーに砥粒を固定するため、ワイヤーを細くすることができ、切粉を少なくできる。しかし、このような固定砥粒方式でも、ワイヤーを使用するに従って砥粒が摩耗したり、脱落する。その結果、ワイヤーが断線したり加工能率や切断精度が低下するため、歩留まりが低下するという問題がある。また、切粉と水が反応して水素が発生し、加工液タンクから加工液がオーバーフローするなどの問題もある。

[0005] そこで、本発明の目的は、砥粒の摩耗および水素の発生を抑制できるシリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決すべく、本発明は、以下のようなシリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法を提供するものである。

[0007] (1) 含窒素化合物を含む摩擦調整剤を配合してなるシリコンウェハ加工液であって、前記含窒素化合物は、水との質量比（前記含窒素化合物／前記水）を1／99としたときにpHが2以上8以下であることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(2) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、前記含窒素化合物は、複素環化合物であることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(3) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、前記複素環化合物がベンゾトリアゾール、3, 4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、およびそれらの誘導体のうちの少なくともいずれかであることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(4) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、当該シリコンウェハ加工液は、pHが3以上9以下であることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(5) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、前記含窒素化合物の含有量は、加工液全量基準で0.05質量%以上10質量%以下であることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(6) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、当該シリコンウェハ加工液は、加工液全量基準で50質量%以上99.95質量%以下の水を含むことを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(7) 前述の本発明のシリコンウェハ加工液において、砥粒が固定されたワイヤーによるシリコンウェハの加工に用いられることを特徴とするシリコンウェハ加工液。

(8) 含窒素化合物を含む摩擦調整剤を配合してなるシリコンウェハ加工液を用いて、砥粒が固定されたワイヤーによりシリコンウェハを加工するシリコンウェハ加工方法であって、前記含窒素化合物は、水との質量比（前記含窒素化合物／前記水）を1／99としたときにpHが2以上8以下であることを特徴とするシリコンウェハ加工方法。

[0008] 本発明によれば、砥粒の摩耗および水素の発生を抑制できるシリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のシリコンウェハ加工液（以下、「加工液」と略記する場合がある。）は、ワイヤーによりシリコンウェハを加工する際に用いられる。ここでは、本発明の加工液が固定砥粒方式により、シリコンインゴットを切断する際に用いられる場合を説明するが、遊離砥粒方式において用いられる場合でも良い。

本発明の加工液は、摩擦調整剤を配合してなるものである。摩擦調整剤は、含窒素化合物を含み、この含窒素化合物は、水との質量比（含窒素化合物／水）を1／99としたときにpHが2以上8以下である。

pHが2未満の場合、ワイヤー、ワイヤーソー、シリコンなどを腐食させるおそれがある。一方、pHが8を越える場合、シリコンインゴットを切断する際の摩擦係数が増加し、摩擦が大きくなる。それ故、pHは、3以上7以下であることが好ましく、さらに好ましくは、4以上6以下である。

このような特定のpHを有する窒素化合物としては、例えば、複素環化合物であり、具体的には、ベンゾトリアゾール、3,4-ジヒドロ-3-ヒドロキシー-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、およびそれらの誘導体などが挙げられる。これらの中で、ベンゾトリアゾールおよび3,4-ジヒドロ-3-ヒドロキシー-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジンが好ましい。

[0010] 本発明の含窒素化合物により、ワイヤーの潤滑性が良好となり、ワイヤーに固定された砥粒の摩耗を抑制し、ワイヤーから砥粒が脱落することを防止できる。従って、ワイヤーが断線してしまうことを防止し、加工能率や切断精度を向上させることができるため、歩留まりを向上させることができる。また、このような含窒素化合物により、シリコンインゴットの切粉と水が反応して水素が発生することを抑制できる。その結果、加工液タンクから加工液がオーバーフローすることなどを防止できる。

[0011] また、本発明の加工液は、pHが3以上9以下であることが好ましく、さらに好ましくは、5以上7以下である。pHが中程度の酸性から弱アルカリ性までの範囲であるため、さらに水素の発生を抑制できる。さらに、ワイヤー、シリコンなどの腐食も防止できる。

[0012] そして、本発明の含窒素化合物の含有量は、加工液全量基準で0.05質量%以上10質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。含有量が0.05質量%以上であることにより、更に砥粒の摩耗および水素の発生を抑制し、ワイヤー、シリコンなどの腐食を防止できる。一方、含有量が10質量%以下であるため、コストを抑えることができる。

[0013] 本発明の加工液は水を含み、水としては、特に制限はなく水道水、精製水

でもよい。水の含有量は、50質量%以上99.95質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは、60質量%以上95質量%以下である。50質量%以上とすることにより、従来主成分として用いられるエチレングリコールなどと比較して、環境負荷を小さくできる。また、水を主成分としているため、引火性を低くできる。

[0014] 次に、本発明のシリコンウェハ加工方法について説明する。

本発明のシリコンウェハ加工方法は、例えば、固定砥粒方式であり、ワイヤーにはあらかじめ砥粒が固定されている。

本発明のシリコンウェハ加工方法を実施する際には、ワイヤーを張り巡らしたワイヤーソーの加工室内にシリコンインゴットを導入する。

そしてワイヤーに本発明の加工液を掛け流しながら、シリコンインゴットを切断する。

本発明の加工液は、特定のpHを有する含窒素化合物を含むため、砥粒が摩耗することを防止できる。また、シリコンインゴットの切粉が発生するが、本発明の含窒素化合物により、切粉と水が反応することを抑制できる。

[0015] なお、本発明の加工液は、本発明の目的に反しない範囲で摩擦調整剤、消泡剤、金属不活性化剤、殺菌剤（防腐剤）、粘度調整剤、pH調整剤、増粘剤、分散剤などの公知の添加剤を含んでも良い。

摩擦調整剤は、砥粒の摩耗を抑制するために用いられる。摩擦調整剤としては、各種界面活性剤、水溶性高分子を用いることができる。界面活性剤としては、グリコール類などの非イオン界面活性剤が挙げられる。水溶性高分子としては、ポリアクリル酸などのカルボン酸系高分子化合物、ポリエチレングリコールなどのアルキレングリコール系高分子化合物が挙げられる。

消泡剤は、加工室内に設けられた加工液タンクから加工液がオーバーフローしてしまうことを防止するために用いられる。消泡剤としては、例えば、シリコン油、フロオロシリコン油、フルオロアルキルエーテルなどが挙げられる。

金属不活性化剤としては、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、チアジアゾ

ール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

殺菌剤（防腐剤）は、ワイヤーなどが腐食することを防止するために用いられる。殺菌剤（防腐剤）としては、パラオキシ安息香酸エステル類（パラベン類）、安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、デヒドロ酢酸、p-トルエンスルホン酸およびそれらの塩類、フェノキシエタノールなどが挙げられる。

pH調整剤は、本発明の加工液のpHを3以上9以下の範囲に調整するために用いられる。pH調整剤は、酸性調整剤と塩基性調整剤に区別される。酸性調整剤としては、ポリアクリル酸、イソノナン酸などの酸性化合物が挙げられる。塩基性調整剤としては、N-メチルジエタノールアミン、シクロヘキシルジエタノールアミンなどの塩基性化合物が挙げられる。

増粘剤は、本発明の加工液の粘度を向上させて、ワイヤーへの付着性を向上させるために用いられる。これにより、砥粒の摩耗を抑制することができる。増粘剤としては、摩擦調整剤と同様のカルボン酸系高分子化合物、アルキレングリコール系高分子化合物などが挙げられる。

分散剤は、切粉のワイヤーソーへの堆積を抑制するために用いられる。分散剤としては、上記摩擦調整剤と同様の各種界面活性剤、水溶性高分子などが挙げられる。

これらの添加剤の含有量は、目的に応じて適宜設定すればよいが、これらの添加剤の合計量は加工液全量を基準にして、通常0.01質量%以上30質量%程度である。

[0016] なお、本発明の加工液は、シリコンインゴットを切断する際に用いられる構成を示したが、シリコンウェハの研磨に用いられても良い。

また、本発明の加工液の製造方法は、特に限定されない。運搬、販売の容易さの観点から、例えば、水の含有量が少ない濃縮状態にある加工液を調製し、使用前に水を加えて濃度を調整するようにしても良い。

そして、本発明の加工液は、水を主成分とする構成を説明したが、グリコール類を主成分としても良い。

実施例

[0017] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0018] [実施例 1 から 3 まで、比較例 1 から 5 まで]

表 1 に示す組成の加工液を調製して、各種試験を実施し評価した。以下に加工液の含まれる成分と各種試験項目を示す。表 1 には評価結果および加工液の pH も併せて示す。

[0019] <加工液の成分>

- (1) 水：水道水
- (2) プロピレングリコール
- (3) 含窒素化合物：ベンゾトリアゾール（ジプロ化成（株）製 シーテック BT）
- (4) 含窒素化合物：3,4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン
- (5) 含窒素化合物：イミダゾール
- (6) 含窒素化合物：3,4-ジヒドロ-2H-ピリド（1,2-a）ピリミジン-2-オン
- (7) 含窒素化合物：N-メチルジエタノールアミン（日本乳化剤（株）製 アミノアルコールMDA）
- (8) ドデカン二酸（インビスタジャパン（株）製 登録商標 Corfree M1）

[0020] <試験項目>

- (1) 往復動摩擦試験

1. 評価方法

下記試験条件に基づき、摩擦係数を測定することにより評価した。

2. 試験条件

試験機：（株）オリエンテック製 F-2100

球：3/16 インチ SUJ2

試験板：多結晶シリコン

摺動速度：20 mm/s

摺動距離：2 cm

荷重：200 g

[0021] (2) 水素発生試験

1. 評価方法

Niメッキダイヤモンドワイヤー（素線径0.12 mm、粒度12 μ m以上25 μ m以下）に加工液1600 gを掛け流しながら、下記切断条件により、多結晶シリコン（ $\square$ 156 mm）を切断した。加工液は循環使用し、切断を4回実施した。これにより、活性なシリコンの切粉を含む加工液を作製した。切粉を含む加工液100 gを静置し、発生するガスを水上置換法によりメスシリンダーに回収し、下記試験条件により定量した。なお、比較例1, 2については、摩擦係数が大きいため、試験していない。

2. 切断条件

ワイヤーソー：DWT社製CS810（シングルワイヤーソー）

ワイヤー使用量：30 m（往復動作により繰返して使用）

ワイヤー走行速度：平均値340 m/min

ワイヤー撓み設定：5°

3. 試験条件

試験時間：3日間

静置する加工液量：100 g

メスシリンダー容量：200 ml

[0022] (3) 省資源性試験

1. 評価方法

下記評価基準に基づき、加工液に含まれる水の含有量により加工液を評価した。

2. 評価基準

水の含有量80%以上：A

水の含有量 70%以上 80%未満 : B

水の含有量 60%以上 70%未満 : C

水の含有量 60%未満 : D

[0023] [表1]

	成分	pH	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
含有量 (質量%)	水	-	99.00	99.50	99.50	99.00	99.00	95.80	15.00	100.00
	プロピレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	85.00	-
	ベンゾトリアゾール	5.2	1.00	0.50	-	-	-	-	-	-
	3,4-シヒドロ-3-ヒドロキシー-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン	3.0	-	-	0.50	-	-	-	-	-
	イミダゾール	10.1	-	-	-	1.00	-	-	-	-
	3,4-シヒドロ-2-ヒドロキシ(1,2- <i>a</i>)ピリミジン-2-オン	9.7	-	-	-	-	1.00	-	-	-
	N-メチルピエタールアミン	10.8	-	-	-	-	-	2.50	-	-
	ドデカノ二酸	-	-	-	-	-	-	1.70	-	-
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
加工液のpH			6.6	7.0	3.5	10.2	9.8	8.5	6.9	7.8
評価結果	往復動摩擦試験:摩擦係数		0.15	0.24	0.26	0.36	0.36	0.16	0.30	0.39
	水素発生試験:水素発生量(ml)		8	15	16	-	-	200<	66	200<
	省資源性試験		A	A	A	A	A	A	D	A

[0024] <評価結果>

表1における実施例1から3までの結果より、本発明の加工液は、所定の含窒素化合物を含むため摩擦係数を低減できる。それ故、砥粒の摩耗を抑制し、砥粒の脱落を防止できることがわかる。また、本発明の加工液は、水素の発生量を低減でき、加工液タンクから加工液がオーバーフローすることも防止できることがわかる。さらに、本発明の加工液は、水を主成分としているため、環境負荷が小さく、省資源性に優れる。

一方、比較例1から5まででは、本発明で必須とされる所定のpHを有する含窒素化合物を摩擦調整剤として含まないため、摩擦係数と水素の発生量の増大を両方抑制できない。また、比較例4では、プロピレングリコールを主成分としているため、環境負荷が大きく、省資源性に乏しい。

産業上の利用可能性

[0025] 本発明のシリコンウェハ加工液およびシリコンウェハ加工方法は、砥粒が固定されたワイヤーによるシリコンインゴットの切断に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 含窒素化合物を含む摩擦調整剤を配合してなるシリコンウエハ加工液であって、

前記含窒素化合物は、水との質量比（前記含窒素化合物／前記水）を1／9としたときにpHが2以上8以下である

ことを特徴とするシリコンウエハ加工液。

[請求項2] 請求項1に記載のシリコンウエハ加工液において、

前記含窒素化合物は、複素環化合物である

ことを特徴とするシリコンウエハ加工液。

[請求項3] 請求項2に記載のシリコンウエハ加工液において、

前記複素環化合物は、ベンゾトリアゾール、3，4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1，2，3-ベンゾトリアジン、イソダゾール、ベンズイミダゾール、およびそれらの誘導体のうちの少なくともいずれかである

ことを特徴とするシリコンウエハ加工液。

[請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のシリコンウエハ加工液において、

当該シリコンウエハ加工液は、pHが3以上9以下である

ことを特徴とするシリコンウエハ加工液。

[請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載のシリコンウエハ加工液において、

前記含窒素化合物の含有量は、加工液全量基準で0．05質量%以上10質量%以下である

ことを特徴とするシリコンウエハ加工液。

[請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載のシリコンウエハ加工液において、

当該シリコンウエハ加工液は、加工液全量基準で50質量%以上99．95質量%以下の水を含む

ことを特徴とするシリコンウェハ加工液。

[請求項7]

請求項1から請求項6までのいずれか1項に記載のシリコンウェハ加工液において、

砥粒が固定されたワイヤーによるシリコンウェハの加工に用いられる

ことを特徴とするシリコンウェハ加工液。

[請求項8]

含窒素化合物を含む摩擦調整剤を配合してなるシリコンウェハ加工液を用いて、砥粒が固定されたワイヤーによりシリコンウェハを加工するシリコンウェハ加工方法であって、

前記含窒素化合物は、水との質量比（前記含窒素化合物／前記水）を1／99としたときにpHが2以上8以下である

ことを特徴とするシリコンウェハ加工方法。