



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245750 B

(45) 授权公告日 2013.09.18

(21) 申请号 200980149608.8

C11D 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2009.11.25

C11D 3/37 (2006.01)

(30) 优先权数据

G11B 5/84 (2006.01)

2008-323080 2008.12.19 JP

H01L 21/304 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011.06.09

JP 2009-087523 A, 2009.04.23,

(86) PCT申请的申请数据

JP 2004-133384 A, 2004.04.30,

PCT/JP2009/006359 2009.11.25

CN 1253963 A, 2000.05.24,

(87) PCT申请的公布数据

审查员 高超

W02010/070819 JA 2010.06.24

(73) 专利权人 三洋化成工业株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 铃木一充 佐藤祥平 杉山彩代

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 张淑珍 王维玉

(51) Int. Cl.

C11D 10/02 (2006.01)

C11D 1/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

电子材料用清洗剂

(57) 摘要

一种电子材料用清洗剂,该电子材料用清洗剂对细小的颗粒和有机物的清洗能力优良且可降低基板上的金属污染,并且可提高制造时的产率,能在短时间内清洗,使这种非常有效的高度清洗成为可能。本发明是一种电子材料用清洗剂,所述电子材料用清洗剂含有氨基磺酸(A)、分子内具有至少一个磺酸基或该磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂(B)、螯合剂(C)以及水;优选25℃时pH为3以下;此外,优选(B)的重均分子量为1,000~2,000,000的高分子阴离子型表面活性剂(B1)。

1. 一种电子材料用清洗剂,其中,所述清洗剂含有氨基磺酸(A)、分子内具有至少一个磺酸基或所述磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂(B)、螯合剂(C)以及水作为必要成分,所述(B)相对于所述(C)的重量比 $[(B)/(C)]$ 为0.1~7,所述清洗剂在25℃时pH为3.0以下。

2. 如权利要求1所述的电子材料用清洗剂,其中,基于所述清洗剂的有效成分的总重量,所述氨基磺酸(A)的含量为5重量%~90重量%,所述阴离子型表面活性剂(B)的含量为0.1重量%~50重量%,且所述螯合剂(C)的含量为0.1重量%~50重量%。

3. 如权利要求1所述的电子材料用清洗剂,其中,所述(B)是重均分子量为1,000~2,000,000的高分子阴离子型表面活性剂(B1)。

4. 如权利要求2所述的电子材料用清洗剂,其中,所述(B)是重均分子量为1,000~2,000,000的高分子阴离子型表面活性剂(B1)。

5. 如权利要求3所述的电子材料用清洗剂,其中,所述(B1)是选自聚苯乙烯磺酸、聚[2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸]、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物、萘磺酸甲醛缩合物以及这些化合物的盐构成的组中的至少一种。

6. 如权利要求4所述的电子材料用清洗剂,其中,所述(B1)是选自聚苯乙烯磺酸、聚[2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸]、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物、萘磺酸甲醛缩合物以及这些化合物的盐构成的组中的至少一种。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的电子材料用清洗剂,其中,所述(C)是选自氨基多羧酸、羟基羧酸、膦酸、缩合磷酸以及这些化合物的盐构成的组中的至少一种。

8. 如权利要求1~6中任一项所述的电子材料用清洗剂,其中,所述清洗剂还含有亲水性溶剂(D)。

9. 如权利要求1~6中任一项所述的电子材料用清洗剂,其中,所述清洗剂还含有非离子型表面活性剂(E)。

10. 如权利要求1~6中任一项所述的电子材料用清洗剂,其中,所述电子材料是使用二氧化硅、氧化铝或金刚石作为研磨剂研磨后的基板。

11. 如权利要求1~6中任一项所述的电子材料用清洗剂,其中,所述电子材料是磁盘用玻璃基板、平板显示器用玻璃基板、光掩膜用玻璃基板、光学透镜、薄膜太阳能电池用玻璃基板或半导体基板。

12. 一种电子材料的制造方法,其中,所述方法包括使用如权利要求1~11中任一项所述的清洗剂对所述电子材料进行清洗的工序。

电子材料用清洗剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电子材料用清洗剂。更详细地讲,涉及一种不污染电子材料、且不用担心对制造设备造成腐蚀的、对电子材料上的微小颗粒具有优良除去性的电子材料用清洗剂。

背景技术

[0002] 以磁盘 (magnetic disk) 用基板、平板显示器 (flat-panel display) 用基板以及半导体基板等为代表的电子材料的清洗技术中,在近年来,随着以超大规模集成电路 (ultra-large scale integration, 简称为 ULSI) 等为代表的微加工技术的进步,在电子材料、特别是基板上残存的微量颗粒或有机物对组件 (device) 的性能或产量产生较大影响,因此清洗时的管理变得极其重要。特别是最近作为清洗对象的颗粒自身也存在进一步微粒化的倾向,微粒化的颗粒变得更加容易附着于界面上,因此高度清洗技术的确立已成为当务之急。

[0003] 为了防止由这些颗粒所造成的污染,提出了添加表面活性剂而降低颗粒表面的 ζ 电位 (zeta potential),从而减低颗粒附着的方法 (参照专利文献 1 ~ 3) 等。

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1 :特开平 5-138142 号公报

[0006] 专利文献 2 :特开平 6-41770 号公报

[0007] 专利文献 3 :特开 2001-7071 号公报

发明内容

[0008] 然而,上述专利文献 1 中提出的表面活性剂为非离子型表面活性剂,因此并不能充分降低颗粒表面的 ζ 电位,不能充分防止再附着。另外,上述专利文献 2 中提出的表面活性剂是阴离子型表面活性剂,确实可以降低颗粒表面的 ζ 电位,从而具有防止颗粒再附着的效果,可在一定程度上改善颗粒的再附着,然而对细微化颗粒的除去性并不充分。

[0009] 此外,为了降低基板上的金属污染,在专利文献 3 中提出了一种使用有机酸和表面活性剂的酸性清洗剂,但是清洗时容易与微量的金属 (钙或镁等) 形成难溶于水的盐,因此存在这些析出的盐污染基板的问题。

[0010] 本发明的课题是提供一种电子材料用清洗剂,该电子材料用清洗剂对细微化的颗粒的清洗能力优良且可降低基板上的金属污染,并且可提高制造时的产率,能在短时间内清洗,使这种非常有效的高度清洗成为可能。

[0011] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明是一种电子材料用清洗剂,所述电子材料用清洗剂含有氨基磺酸 (sulfamic acid) (A)、分子内具有至少一个磺酸基或该磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂 (B)、螯合剂 (C) 以及水作为必要成分;以及一种电子材料的制造方法,所述方法包括使用所述清洗剂对电子材料进行清洗的工序。

[0012] 本发明的电子材料用清洗剂可防止作为现有课题的清洗工序中的颗粒粒子再附着于电子材料上、以及可优良地除去细微化颗粒,且具有可提高组件的可靠性和产量的效果。

[0013] 另外,本发明的电子材料用清洗剂也不会清洗时与水中存在的微量金属离子反应而生成水不溶物,不用担心由于清洗剂而造成的二次污染,也不会对制造设备中使用的金属部件造成腐蚀。

具体实施方式

[0014] 对本发明中的氨基磺酸(A)并无特别限定,可使用通常市售的试剂或工业用原料中的任一种,也可以是粉末状或水溶液状的任一形态。

[0015] 作为本发明中的分子内具有至少一个磺酸基或该磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂(B),可列举一分子中具有至少2个以上重复单元的、重均分子量(以下简称为Mw)为1,000~2,000,000的高分子阴离子型表面活性剂(B1)以及低分子阴离子型表面活性剂(B2)。

[0016] 作为上述高分子阴离子型表面活性剂(B1)的具体例,可列举聚苯乙烯磺酸、苯乙烯/苯乙烯磺酸共聚物、聚[2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸]、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/苯乙烯共聚物、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/丙烯酰胺共聚物、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸/丙烯酰胺共聚物、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/苯乙烯/丙烯酰胺共聚物、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/苯乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、萘磺酸甲醛缩合物、甲基萘磺酸甲醛缩合物、二甲基萘磺酸甲醛缩合物、蒽磺酸甲醛缩合物、三聚氰胺磺酸甲醛缩合物、邻氨基苯磺酸-苯酚-甲醛缩合物以及它们的盐等。

[0017] 作为低分子阴离子型表面活性剂(B2)的具体例,可列举碳数为6~24的醇的磺基琥珀酸(单或二)酯(盐){二辛基磺基琥珀酸(盐)等}、碳数为8~24的 α -烯烃的磺酸化物(スルホン酸化物)(盐)、具有碳数为8~14的烷基的烷基苯磺酸(盐){辛基苯磺酸(盐)、十二烷基苯磺酸(盐)等}、石油磺酸酯(盐)、甲苯磺酸(盐)、二甲苯磺酸(盐)以及异丙苯磺酸(盐)等。

[0018] 从颗粒的去除性和低起泡性的观点出发,上述化合物中优选高分子阴离子型表面活性剂(B1),更加优选聚苯乙烯磺酸、聚[2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸]、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物、萘磺酸甲醛缩合物及它们的盐。

[0019] 更加优选聚苯乙烯磺酸、聚[2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸]、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物以及它们的盐,特别优选聚苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸/(甲基)丙烯酸共聚物及它们的盐。

[0020] 阴离子型表面活性剂(B)中的磺酸基成盐时,该盐可列举例如碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、碳数为4~25的季铵盐、碳数为1~36的脂肪族胺盐、碳数为4~10的脒盐、碳数为1~23的烷醇胺盐、以及碳数为6~20的芳香族胺盐或芳香脂肪族胺盐。此外(B)可单独使用,也可以2种以上并用。

[0021] 从颗粒去除性的观点出发,上述化合物中,优选碱金属盐、铵盐、碳数为 4~25 的铵盐、碳数为 1~36 的脂肪族胺盐、碳数为 4~10 的脒盐以及碳数为 1~23 的烷醇胺盐。

[0022] 此外,从防止基板金属污染的观点出发,更加优选铵盐、碳数为 4~25 的铵盐、碳数为 1~36 的脂肪族胺盐、碳数为 4~10 的脒盐以及碳数为 1~23 的烷醇胺盐。

[0023] 特别优选碳数为 1~36 的脂肪族胺盐、碳数为 4~10 的脒盐以及碳数为 1~23 的烷醇胺盐,最优选为 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, 简称为 DABCO)、1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 简称为 DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-壬-5-烯 (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, 简称为 DBN)、1H-咪唑 (1H-imidazole)、2-甲基-1H-咪唑、2-乙基-1H-咪唑、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇以及 3-氨基-1-丙醇的盐。

[0024] 阴离子型表面活性剂 (B) 可以为酸,也可以成盐,从容易工业获得的观点出发,优选成盐的形式。

[0025] 从防止颗粒再附着性及低起泡性的观点等出发,高分子阴离子型表面活性剂 (B1) 的 Mw 通常为 1,000~2,000,000,优选为 1,200~1,000,000,更加优选为 1,500~80,000,特别优选为 2,000~50,000。

[0026] 另外,本发明的 Mw 以及数均分子量可利用凝胶渗透色谱法 (以下简称为 GPC),以聚氧乙烯为标准物质,于 40℃ 下进行测定。

[0027] 具体而言,测定方式如下:装置主体:HLC-8120(东曹株式会社(東ソー株式会社)制造);柱:东曹株式会社制造的 TSKgel α 6000、G3000 PWXL;检测器:装置主体内置示差折射计检测器;洗脱液:0.5%乙酸钠·水/甲醇(体积比 70/30)、洗脱液流速:1.0ml/分钟;柱温:40℃;样品:0.25%洗脱液溶液;注射量:200 μl;标准物质:东曹株式会社制造的 TSK 标准聚氧乙烯(STANDARD POLYETHYLENE OXIDE);数据处理软件:GPC-8020modelIII(东曹株式会社制造)。

[0028] 上文和下文中,除非另作说明,%表示重量%。

[0029] 高分子阴离子型表面活性剂 (B1) 的制造方法可列举如下列出的公知方法:

[0030] (1) 使用具有磺酸基的不饱和单体,通过自由基聚合进行制造的方法;

[0031] (2) 通过向高分子化合物中导入磺酸基进行制造的方法;

[0032] (3) 使用分子内具有磺酸基的芳香族化合物,通过与甲醛的缩聚反应进行制造的方法等。

[0033] (1) 使用具有磺酸基的不饱和单体,通过自由基聚合进行制造的方法:

[0034] 使用由具有磺酸基的不饱和单体[苯乙烯磺酸以及 2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙磺酸等]以及视需要的其他不饱和单体(苯乙烯、丙烯酸以及丙烯酰胺等)组成的单体、相对于单体为 0.1%~30%的自由基引发剂(radical initiator)(过硫酸盐、偶氮二异丁基脒盐以及偶氮二异丁基脒等),在水或醇类溶剂等溶剂中、于 30℃~150℃ 的温度下进行聚合。若需要,可使用硫醇等链转移剂(chain transfer reagent)。

[0035] (2) 通过向高分子化合物中导入磺酸基进行制造的方法:

[0036] 可列举在获得以上述 (1) 的方法等获得的具有不饱和键的高分子化合物(聚苯乙烯磺酸等)后,利用下述方法而将磺酸基导入至高分子化合物的方法(以下记为磺化)。

[0037] 磺化反应法可以是：例如，加入反应溶剂（1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、氯乙烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,1,2,3-四氯乙烷、氯仿以及1,2-二溴乙烷等对于磺化而言为惰性的溶剂）、磺化剂（无水硫酸以及氯磺酸等），然后使其于0℃～50℃下反应，视需要进行过滤或蒸馏除去溶剂，获得导入了磺酸基的高分子化合物。

[0038] 相对于构成高分子化合物的不饱和单体的摩尔数，此时的磺化剂的使用量（摩尔比）优选为0.5～3，更加优选为1～2.5。溶剂的使用量（重量%）也根据该高分子化合物的分子量而定，相对于原料高分子化合物，通常为1～30，优选为2～20。

[0039] 从水中溶解性的观点出发，所得高分子化合物的每个构成单体单元的磺化率（摩尔百分比）优选为50～100，更加优选为80～99。另外，磺化率是表示在分子化合物中的每个构成单体单元中导入了几个磺酸基的指标，例如在聚苯乙烯的磺化物的情况下，所谓磺化率为100%，是指对聚苯乙烯中的所有芳香族环均导入了一个磺酸基。

[0040] 磺化率可利用公知方法求出，例如可利用如下方法求出：利用元素分析而测定碳原子与硫原子比率的方法，或者测定结合硫酸量（JIS K 3362:1998中的阴离子型表面活性剂的定量，对应于ISO 2271）的方法。（3）使用于分子内具有磺酸基的芳香族化合物，通过与甲醛的缩聚反应进行制造的方法：

[0041] 可列举如下方法：将具有磺酸基的芳香族化合物（萘磺酸以及蒽磺酸、甲基萘磺酸等）、视需要的其他化合物（萘、苯酚以及甲酚等）和尿素、作为催化剂而使用的酸（硫酸等）或碱（氢氧化钠等）加入反应容器中，于70℃～90℃搅拌下，以1小时～4小时滴下定量的甲醛水溶液（例如37重量%水溶液），滴加结束后回流搅拌3小时～30小时再进行冷却的方法。

[0042] 本发明的电子材料用清洗剂中所使用的螯合剂（C）可列举氨基聚羧酸（盐）（C1）、羟基羧酸（盐）（C2）、环羧酸（盐）（C3）、醚羧酸（盐）（C4）、其他羧酸（盐）（C5）、膦酸（盐）（C6）、缩合磷酸（盐）（C7）等。

[0043] 氨基聚羧酸（盐）（C1）例如可列举乙二胺四乙酸（EDTA）（盐）、二乙烯三胺五乙酸（DTPA）（盐）、三乙烯四胺六乙酸（TTHA）（盐）、羟乙基乙二胺三乙酸（HEDTA）（盐）、二羟乙基乙二胺四乙酸（DHEDDA）（盐）、氨基三乙酸（NTA）（盐）、羟乙基亚氨基二乙酸（HIDA）（盐）、β-丙氨酸二乙酸（盐）、天冬氨酸二乙酸（盐）、甲基甘氨酸二乙酸（盐）、亚氨基二琥珀酸（盐）、丝氨酸二乙酸（盐）、羟基亚氨基二琥珀酸（盐）、二羟基乙基甘氨酸（盐）、天冬氨酸（盐）及谷氨酸（盐）等。

[0044] 羟基羧酸（盐）（C2）例如可列举羟基乙酸（盐）、乳酸（盐）、酒石酸（盐）、苹果酸（盐）、羟基丁酸（盐）、甘油酸（盐）、柠檬酸（盐）、葡糖酸（盐）、L-抗坏血酸（盐）、异抗坏血酸（盐）、异抗坏血酸（盐）、水杨酸（盐）以及没食子酸（盐）等。

[0045] 环羧酸（盐）（C3）例如可列举均苯四甲酸（盐）、苯并多羧酸（盐）以及环戊烷四甲酸（盐）等。

[0046] 醚羧酸（盐）（C4）例如可列举羧甲基羟丙二酸盐（carboxymethyl tartronate）、羧甲基羟丁二酸盐（carboxymethyl oxysuccinate）、羟二琥珀酸盐（oxydisuccinate）、酒石酸单琥珀酸盐及酒石酸二琥珀酸盐等。

[0047] 其他羧酸（盐）（C5）例如可列举马来酸（盐）、富马酸（盐）以及草酸（盐）等。

[0048] 膦酸（盐）（C6）例如可列举亚甲基二膦酸（盐）、氨基三（亚甲基膦酸）（盐）、

1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(盐)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(盐)、己二胺四(亚甲基膦酸)(盐)、丙二胺四(亚甲基膦酸)(盐)、二乙烯三胺五(亚甲基膦酸)(盐)、三乙烯四胺六(亚甲基膦酸)(盐)、三氨基三乙胺六(亚甲基膦酸)(盐)、反式-1,2-环己二胺四(亚甲基膦酸)(盐)、乙二醇二乙醚二胺四(亚甲基膦酸)(盐)及四乙烯五胺七(亚甲基膦酸)(盐)等。

[0049] 缩合磷酸(盐)(C7)例如可列举焦磷酸(盐)、偏磷酸(盐)、三聚磷酸(盐)以及六偏磷酸(盐)等。

[0050] 螯合剂(C)可以酸形式使用,也可以中和盐形式使用。

[0051] 另外,在螯合剂(C)成盐时,该盐可列举与上述阴离子型表面活性剂(B)的盐中所例示化合物具有相同阳离子成分的盐。而且,上述化合物可单独使用,也可2种以上并用。

[0052] 从颗粒去除性的观点出发,上述化合物中优选为(C1)、(C2)、(C6)、(C7)及它们的盐,更加优选为(C1)、(C6)、(C7)及它们的盐。

[0053] 特别优选为乙二胺四乙酸(EDTA)(盐)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)(盐)、二羟乙基乙二胺四乙酸(DHEDDA)(盐)、氨基三乙酸(NTA)(盐)、羟乙基亚氨基二乙酸(HIDA)(盐)、天冬胺酸二乙酸(盐)、天冬胺酸(盐)、谷氨酸(盐)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(盐)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(盐)以及偏磷酸(盐)及六偏磷酸(盐)。

[0054] 最优选为二乙烯三胺五乙酸(DTPA)(盐)、二羟乙基乙二胺四乙酸(DHEDDA)(盐)、氨基三乙酸(NTA)(盐)、羟乙基亚氨基二乙酸(HIDA)(盐)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(盐)以及乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)(盐)。

[0055] 从防止金属杂质二次污染的观点出发,本发明中的水特别优选离子交换水(电导率 $0.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)或超纯水(电阻率 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)。

[0056] 另外,本发明在对含量的份数的说明中,所谓有效成分是指水以外的成分。

[0057] 从清洗性的观点出发,基于清洗剂的有效成分的重量,本发明的清洗剂中(A)的含量优选为5%~90%,更加优选为10%~85%,特别优选为20~60%。

[0058] 从清洗性的观点出发,基于清洗剂的有效成分的重量,本发明的清洗剂中(B)的含量优选为0.1%~50%,更加优选为1%~30%,特别优选为3%~25%。

[0059] 从清洗性的观点出发,基于清洗剂的有效成分的重量,本发明的清洗剂中(C)的含量优选为0.1%~50%,更加优选为0.5%~40%,特别优选为1%~30%。

[0060] 此外,特别是从颗粒去除性的观点出发,(B)相对于(C)的重量比 $[(B)/(C)]$ 优选为0.1~7,更加优选为0.1~5,特别优选为0.2~2,最优选为0.3~1。

[0061] 从清洗性的观点出发,本发明的清洗剂在使用时有效成分的浓度优选为0.01重量%~50重量%,更加优选为0.05重量%~20重量%,特别优选为0.1重量%~5重量%。

[0062] 从对颗粒和有机物的清洗性及金属污染物除去性的观点出发,本发明的清洗剂在 25°C 下的pH优选为3.0以下,特别优选为2.5~0.5,最优选为2.0~0.8。

[0063] 在不损及效果的范围内,本发明的清洗剂可进一步含有选自于由亲水性有机溶剂(D)、除具有磺酸基或该磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂(B)以外的表面活性剂(E)、3元以上的多元醇、还原剂以及其他添加剂构成的组中的一种以上的成分。

[0064] 所述亲水性溶剂(D)具有提高清洗剂的产品稳定性的效果与提高漂洗性的效果。

[0065] (D) 可列举于 20℃ 时水中的溶解度 [(D)/100g H₂O] 为 3 以上, 优选为 10 以上的有机溶剂。

[0066] 作为 (D) 的具体例, 可列举亚砷 (二甲亚砷等); 砷 {二甲砷、二乙砷、双 (2-羟乙基) 砷、环丁砷、3-甲基环丁砷以及 2,4-二甲基环丁砷等}; 酰胺 {N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺以及 N,N-二甲基丙酰胺等}; 内酰胺 {N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮以及 N-羟甲基-2-吡咯烷酮等}; 内酯 {β-丙内酯、β-丁内酯、γ-丁内酯、γ-戊内酯以及 δ-戊内酯等}; 醇 {甲醇、乙醇以及异丙醇等}; 二醇以及二醇醚 {乙二醇、乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单己醚、丙二醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丁二醇、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚以及三乙二醇二乙醚等}; 噁唑烷酮 (N-甲基-2-噁唑烷酮以及 3,5-二甲基-2-噁唑烷酮等); 腈 (乙腈、丙腈、丁腈、丙烯腈以及甲基丙烯腈等); 碳酸酯 (碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯等); 酮 (丙酮、二乙基酮、苯乙酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮以及二丙酮醇等); 环状醚 (四氢呋喃以及四氢吡喃等) 等。

[0067] (D) 可单独使用, 也可 2 种以上并用。

[0068] 从漂洗性的观点出发, (D) 中优选二醇以及二醇醚, 更加优选乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚以及二乙二醇单己醚。

[0069] 为提高本发明清洗剂的漂洗性, 基于清洗剂的有效成分的重量, 亲水性溶剂 (D) 的含量优选为 1 重量%~70 重量%, 更加优选为 5 重量%~50 重量%, 特别优选为 10 重量%~40 重量%。

[0070] 为提高清洗剂在电子材料基板上的润湿性 (wettability) 和分散性, 本发明的清洗剂中优选进一步含有非离子型表面活性剂 (E)。

[0071] 此种非离子型表面活性剂 (E) 可列举高级醇、酚、烷酚 (alkylphenol)、脂肪酸、脂肪族胺等的环氧烷加成物 (E1)、醇的脂肪酸酯 (E2)、脂肪酸烷醇酰胺 (E3)。

[0072] (E1) 可列举高级醇的碳数为 2~4 的环氧烷加成物 (加成摩尔数为 1~30)、酚或烷酚的环氧烷加成物 (加成摩尔数为 1~30)、高级脂肪酸的环氧乙烷加成物 (加成摩尔数为 1~30)、脂肪族胺的环氧烷加成物 (加成摩尔数为 1~30)、亚烷基二醇 (alkylene glycol) 的环氧烷加成物 (加成摩尔数为 5~200)、聚丙二醇 (polyoxypropylene glycol) (数均分子量为 200~4,000) 的环氧乙烷加成物 (加成摩尔数为 1~100)、聚乙二醇 (polyoxyethylene glycol) (数均分子量为 200~4,000) 的环氧丙烷加成物 (加成摩尔数为 1~100) 以及聚乙二醇 (数均分子量为 60~2,000) 的烷基 (碳数为 1~20) 烯丙基醚; 山梨醇酐单月桂酸酯环氧乙烷加成物 (加成摩尔数为 1~30)、山梨醇酐单油酸酯环氧乙烷加成物 (加成摩尔数为 1~30) 等多元醇的脂肪酸 (碳数为 8~24) 酯的环氧乙烷加成物 (加成摩尔数为 1~30) 等。

[0073] (E2) 可列举丙三醇单硬脂酸酯、丙三醇单油酸酯、山梨醇酐单月桂酸酯、山梨醇酐单油酸酯等多元醇 (碳数为 2~30) 的脂肪酸 (碳数为 8~24) 酯等。

[0074] (E3) 可列举月桂酸单乙醇酰胺以及月桂酸二乙醇酰胺等。

[0075] 从清洗剂对于电子材料用基板的润湿性以及有机物的除去性等观点出发, (E) 优选 (E1), 更加优选高级醇的碳数为 2~3 的环氧烷加成物 (加成摩尔数为 2~20)、酚或烷

酚的环氧乙烷加成物（加成摩尔数为 2 ~ 20）以及碳数为 9 ~ 18 的脂肪族胺的环氧乙烷加成物（加成摩尔数为 2 ~ 20）。

[0076] 本发明的清洗剂含有非离子型表面活性剂 (E) 时,基于本发明的清洗剂的有效成分的重量,其含量优选为 0.1% ~ 10%,更加优选为 0.2% ~ 5%,特别优选为 0.3 ~ 3%。

[0077] 在不损及效果的范围内,本发明的清洗剂可以含有除上述具有磺酸基或该磺酸基的盐的阴离子型表面活性剂 (B) 以及非离子型表面活性剂 (E) 以外的表面活性剂 (F)。

[0078] 作为表面活性剂 (F),可列举除 (B) 以外的阴离子型表面活性剂 (F1)、阳离子型表面活性剂 (F2) 以及两性表面活性剂 (F3)。

[0079] 作为 (F1),可列举具有选自于由硫酸酯(盐)基、磷酸酯(盐)基、膦酸(盐)基以及羧酸(盐)基构成的组中的至少一种基团的高分子以及低分子阴离子型表面活性剂。

[0080] (F2) 可列举季铵盐型表面活性剂、胺类表面活性剂等。

[0081] (F3) 可列举甜菜碱型两性表面活性剂、氨基酸型两性表面活性剂、氨基磺酸盐型两性表面活性剂等。

[0082] 从清洗性的观点出发,上述表面活性剂 (F) 中优选 (F1),更加优选聚丙烯酸(盐)、甲基丙烯酰氧基聚环氧乙烷硫酸酯/丙烯酸共聚物的盐、以及 2-乙基己醇硫酸酯(盐)。

[0083] 另外,(F) 可单独使用,也可 2 种以上并用。

[0084] 而且,在阴离子型表面活性剂 (F1) 形成盐时,其盐可列举具有与上述 (B) 的盐中例示的化合物相同阳离子成分的化合物。上述化合物可单独使用,也可 2 种以上并用。

[0085] 本发明的清洗剂含有其他表面活性剂 (F) 时,基于本发明的清洗剂的有效成分的重量,其他表面活性剂 (F) 的含量优选为 0.1% ~ 10%,更加优选为 0.2% ~ 5%,特别优选为 0.3 ~ 3%。

[0086] 为了提高清洗性,也可在本发明的清洗剂中添加 3 元以上的多元醇。

[0087] 作为 3 元以上的多元醇,可列举脂肪族多元醇、脂肪族多元醇的脱水缩合物、糖类、糖醇、三苯酚 (trisphenol) 等,优选丙三醇、蔗糖以及山梨醇。

[0088] 为了控制清洗剂的蚀刻性以及防止清洗剂中的离子再次污染基板,本发明的清洗剂中也可添加还原剂。

[0089] 该还原剂优选醛类、烷醇胺、酚化合物、硫醇类还原剂、硫的含氧酸类以及磷的含氧酸类。

[0090] 可视需要添加如抗氧化剂 (oxidation inhibitor)、防锈剂、pH 调节剂、缓冲剂、消泡剂、防腐剂以及水溶助剂 (hydrotropic agent) 等其他添加剂。

[0091] 从防止金属污染的观点出发,基于清洗剂的有效成分的重量,本发明的清洗剂中的 Na、K、Ca、Fe、Cu、Al、Pb、Ni 以及 Zn 原子的各金属含量优选为 20ppm 以下,更加优选为 10ppm 以下,特别优选为 5ppm 以下。

[0092] 上述金属原子的含量测定方法可利用公知的方法,例如可利用原子吸光法、高频电感耦合等离子体 (ICP) 发光分析法以及 ICP 质谱法。

[0093] 本发明的清洗剂是用以清洗电子材料的清洗剂,作为清洗对象的电子材料可列举磁盘基板(玻璃基板、铝基板以及实施了 Ni-P 电镀的铝基板)、平板显示器基板(液晶板用玻璃基板、彩色滤光器基板、数组 (array) 基板、等离子体显示屏用基板以及有机 EL 用基板

等)、半导体基板(半导体组件以及硅晶片等)、化合物半导体基板(SiC 基板、GaAs 基板、GaN 基板、AlGaAs 基板等)、蓝宝石基板(LED 等)、光掩膜用基板、太阳能电池用基板(硅基板以及薄膜型太阳能电池用玻璃基板等)、光学透镜、印刷线路基板、光通讯用电缆、微机电系统(MEMS)以及晶体振荡器(crystal oscillator)等。

[0094] 作为清洗对象的电子材料特别优选磁盘用玻璃基板、平板显示器用玻璃基板(液晶面板用玻璃基板、等离子显示屏用玻璃基板以及有机 EL 用玻璃基板)、光掩膜用玻璃基板、光学透镜以及薄膜型太阳能电池用玻璃基板。

[0095] 清洗对象物(污垢)可列举油分(冷却剂等)、来自人体的污垢(指纹以及皮脂等)、增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯等)、有机颗粒等有机物,以及无机颗粒[研磨剂(胶体二氧化硅、氧化铝、氧化铈以及金刚石等)以及研磨屑(玻璃屑等)等]等无机物。

[0096] 本发明的清洗剂的颗粒除去性极其优良,因此优选在上述基板的制造工序中用以除去研磨剂、研磨屑以及研削屑等颗粒的清洗工序中使用;更具体而言,优选应用于研削工序后的清洗工序、研磨工序后的清洗工序的清洗剂。

[0097] 此外,为了防止在基板表面上牢固地附着大气中漂浮的污垢(颗粒以及有机物污垢等),也可在上述清洗工序前后,将该基板浸渍于本发明的清洗剂中。

[0098] 将使用上述研磨剂如氧化铝、二氧化硅、氧化铈、金刚石等进行研磨后的基板作为清洗对象的电子材料,则可以特别容易地发挥本发明的清洗剂的效果。

[0099] 使用了本发明的清洗剂的清洗方式可列举超声波清洗、喷淋清洗、喷雾清洗、刷式清洗、浸渍清洗、浸渍摆动清洗以及单片式清洗(枚葉式洗净),任一方式均容易发挥本发明的清洗剂的效果。

[0100] 从清洗性的观点出发,使用本发明的清洗剂时的清洗温度优选为 10℃~80℃,更加优选为 15℃~60℃,特别优选为 20℃~50℃。

[0101] 从电子材料的表面平坦性的观点出发,用本发明的清洗剂进行清洗后的电子材料表面的表面粗糙度(Ra)优选为 0.5nm 以下,更加优选为 0.001nm~0.3nm,特别优选为 0.05nm~0.25nm。

[0102] 此外,表面粗糙度(Ra)使用 SII NanoTechnology 公司(エスアイアイ・ナノテクノロジー社)制造的 E-sweep 按下述条件进行测定。

[0103] 测定模式:DFM(轻敲模式(tapping mode))

[0104] 扫描区域:10 μm×10 μm

[0105] 扫描线数:256 线(Y 方向扫描)

[0106] 校正:X、Y 方向的平场校正

[0107] 本发明的电子材料制造方法是包含用上述清洗剂对电子材料进行清洗工序的电子材料的制造方法,特别是可适用为磁盘基板、平板显示器基板、光掩膜基板、光学透镜以及太阳能电池用基板的制造方法。

[0108] 实施例

[0109] 下面通过实施例对本发明作更详细的说明,然而本发明并不限于此。只要没有特别限定,下文中的份均表示重量份。

[0110] 另外,下文中的高分子 GPC 的 M_w 是利用上述条件进行测定,超纯水使用比电阻值为 18MΩ·cm 以上的水。

[0111] 制造例 1

[0112] 在可以进行搅拌、温度控制以及回流的反应容器中,加入 100 份 1,2-二氯乙烷,于搅拌下,进行氮气置换后升温至 90℃,使 1,2-二氯乙烷回流。将 120 份苯乙烯以及预先将 1.7 份 2,2'-偶氮双异丁腈溶解于 20 份 1,2-二氯乙烷中而形成的起始剂溶液,各自分别用 6 小时同时滴加至反应容器中,滴加结束后进一步进行 1 小时聚合。

[0113] 聚合后,在氮气密封下冷却到 20℃,然后将温度控制为 20℃,用 10 小时滴加 105 份无水硫酸,滴加结束后进一步使其进行 3 小时的磺化反应。反应后,蒸馏除去溶剂而使其固化,然后加入 345 份超纯水进行溶解,获得聚苯乙烯磺酸水溶液。

[0114] 用 40%氢氧化钠水溶液(约 110 份)将所得的聚苯乙烯磺酸水溶液中和至 pH 值至 7 为止,接着用超纯水进行浓度调整,可获得作为高分子阴离子型表面活性剂的聚苯乙烯磺酸钠盐(B-1)的 40%的水溶液。

[0115] 另外,(B-1)的 Mw 为 40,000,磺化率为 97%。

[0116] 制造例 2

[0117] 在可以进行搅拌和温度控制的反应容器中,加入 21 份萘磺酸以及 10 份超纯水,于搅拌下,将系统内温度保持为 80℃,用 3 小时滴加 8 份 37%甲醛。滴加结束后,升温至 105℃,进行 25 小时反应后,冷却至室温(约 25℃),于水浴中将温度控制为 25℃,慢慢添加 DBU,将 pH 值调整为 6.5(使用约 15 份 DBU)。添加超纯水而将固体成分调整为 40%,获得作为高分子阴离子型表面活性剂的萘磺酸甲醛缩合物的 DBU 盐(B-2)的 40%的水溶液。

[0118] 另外,(B-2)的 Mw 为 5,000。

[0119] 制造例 3

[0120] 在可以进行搅拌和温度控制的反应容器中,加入 300 份异丙醇以及 100 份超纯水,进行氮气置换后升温至 75℃。于搅拌下,用 3.5 小时同时滴加由 227 份丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、78 份丙烯酸以及 131 份超纯水构成的 70%的单体水溶液 436 份、以及含 15%的 2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯的异丙醇溶液 95 份。

[0121] 滴加结束后,于 75℃下搅拌 5 小时,然后向系统内间歇性加入超纯水以使其不产生固化,蒸馏除去水与异丙醇的混合物直至无法检测出异丙醇。

[0122] 向所得丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸/丙烯酸共聚物水溶液中,将温度控制为 25℃慢慢添加 DBU,将 pH 值调整为 6.5(使用约 280 份 DBU),用超纯水进行浓度调整,由此作为高分子阴离子型表面活性剂的丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸/丙烯酸共聚物的 DBU 盐(B-3)的 40%的水溶液。

[0123] 另外,(B-3)的 Mw 为 8,000。

[0124] 制造例 4

[0125] 除了将制造例 1 中所使用的 40%氢氧化钠水溶液替换成 2-氨基-2-甲基-1-丙醇进行中和直至 pH 值至 6 为止,其他与制造例 1 相同进行制造,获得作为高分子阴离子型表面活性剂的聚苯乙烯磺酸的 2-氨基-2-甲基-1-丙醇盐(B-4)的 40%的水溶液。

[0126] 另外,(B-4)的 Mw 为 40,000,磺化率为 97%。

[0127] 制造例 5

[0128] 除了将制造例 2 中所使用的 DBU 替换成 DBN 进行中和直至 pH 值至 7 为止,其他与制造例 2 相同进行制造,获得作为高分子阴离子型表面活性剂的萘磺酸甲醛缩合物的 DBN

盐 (B-5) 的 40% 的水溶液。

[0129] 另外, (B-5) 的 Mw 为 5,000。

[0130] 制造例 6

[0131] 除了将制造例 3 中所使用的 DBU 替换成 2- 甲基 -1H- 咪唑进行中和直至 pH 值至 7 为止, 其他与制造例 3 相同进行制造, 获得作为高分子阴离子型表面活性剂的丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸 / 丙烯酸共聚物的 2- 甲基 -1H- 咪唑盐 (B-6) 的 40% 的水溶液。

[0132] 另外, (B-6) 的 Mw 为 8,000。

[0133] 制造例 7

[0134] 将 136 份辛基苯磺酸以及 245 份超纯水加入烧杯中, 使其均匀溶解。在所得辛基苯磺酸水溶液中, 慢慢添加 DBN (约 65 份) 进行中和直至 pH 值至 7 为止, 用超纯水进行浓度调整, 由此作为阴离子型表面活性剂的辛基苯磺酸的 DBN 盐 (B-7) 的 40% 的水溶液。

[0135] 制造例 8

[0136] 在可以进行搅拌和温度控制的耐压反应容器中, 加入 186 份月桂醇 (1.0 摩尔份) 以及 0.5 份氢氧化钾, 于 100°C、30mmHg 以下的减压条件进行 30 分钟脱水。将反应温度保持为 160°C, 用 3 小时滴加 396 份环氧乙烷 (9.0 摩尔份), 然后于 160°C 下熟化 2 小时, 获得液状粗制聚醚。将该粗制聚醚冷却至约 80°C, 添加 6 份超纯水以及 100 份阳离子交换树脂 {Organo Corporation 制造、Amber Light IR120B(I)}, 于室温 (约 20°C) 下搅拌 30 分钟后, 进行减压过滤及脱水, 获得作为非离子型表面活性剂的月桂醇的环氧乙烷 9 摩尔加成物 (E-1)。

[0137] 制造例 9

[0138] 在可以进行搅拌和温度控制的耐压反应容器中, 加入 296 份月桂基胺 (1.6 摩尔份), 以氩气置换后进行减压, 升温至 95°C。于同温度下保持耐压反应容器的内压不高于 0.3MPa, 慢慢滴加 140.8 份环氧乙烷 (3.2 摩尔份, 相对于 1 摩尔份的所述胺, 为 2.0 摩尔份)。经过约 1.5 小时的诱导期 (induction period) 后, 将温度控制为 90°C ~ 110°C 的范围, 使其反应共计 4 小时。滴加结束后, 于 95°C 下进行 30 分钟反应, 直至耐压反应容器的内压显示与滴加开始时相同为止。

[0139] 以并不混入空气的方式, 在所得月桂基胺的环氧乙烷 2.0 摩尔加成物 (X-1) 中, 添加 0.8 份四甲基乙二胺 [相对于 (X-1) 的纯度为 0.183%], 于 95°C 下进行 1 小时的减压脱水。

[0140] 将温度降低至 70°C 后, 保持耐压反应容器的内压不高于 0.2MPa, 将温度控制为 70°C ~ 90°C, 用 3 小时滴加 563.2 份环氧乙烷 (12.8 摩尔份, 相对于 1 摩尔份的所述胺, 为 8.0 摩尔份)。

[0141] 滴加结束后, 于 70°C 下进行 30 分钟的反应, 直至耐压反应容器的内压显示与滴加开始时相同为止, 获得作为非离子型表面活性剂的月桂基胺的环氧乙烷 10 摩尔加成物 (E-2)。

[0142] 比较制造例 1

[0143] 在可以进行搅拌和温度控制的反应容器中, 加入 300 份异丙醇以及 100 份超纯水, 进行氮气置换后升温至 75°C。于搅拌下, 用 3.5 小时同时滴加 75% 的丙烯酸水溶液 407 份以及 2,2'- 偶氮双异丁酸二甲酯的 15% 的异丙醇溶液 95 份。

[0144] 滴加结束后,于 75℃下搅拌 5 小时后,向系统内间歇性加入超纯水以使其不产生固化,蒸馏除去水与异丙醇的混合物,直至无法检测出异丙醇。用 DBU(约 450 份)将所得聚丙烯酸水溶液中和直至 pH 值至 7 为止,以超纯水进行浓度调整,由此获得作为阴离子型表面活性剂的聚丙烯酸的 DBU 盐 (F-1) 的 40% 的水溶液。

[0145] 另外,(F-1) 的 Mw 为 10,000。

[0146] 比较制造例 2

[0147] 除了将比较制造例 1 中所使用的 DBU 替换成 40% 氢氧化钠水溶液进行中和直至 pH 值至 7 为止,其他与比较制造例 1 相同进行制造,获得作为阴离子型表面活性剂的聚丙烯酸钠盐 (F-2) 的 40% 的水溶液。

[0148] 另外,(F-2) 的 Mw 为 10,000。

[0149] 实施例 1 ~ 15 以及比较例 1 ~ 8

[0150] 将表 1 以及表 2 中记载的各成分,按照表 1 以及表 2 中记载的配制份数,使用烧杯于 20℃ 下进行均匀混合,制作实施例 1 ~ 15 以及比较例 1 ~ 8 的清洗剂。

[0151] 其中,表 1 以及表 2 中记载的 (A) ~ (E) 的份数是有效成分的份数,超纯水的份数包含 (B-1) ~ (B-7) 以及 (F-1)、(F-2) 中的水。

[0152] 另外,表 1 以及表 2 中的成分的缩写如下所示。

[0153] DTPA : 二乙烯三胺五乙酸

[0154] HEDP : 1- 羟基亚乙基 -1, 1- 二膦酸

[0155] EDTMP : 乙二胺四 (亚甲基膦酸)

[0156] DEGB : 二乙二醇单丁醚

[0157] TEGM : 三乙二醇单甲醚

[0158] < 物性测定与性能评价 >

[0159] 将实施例 1 ~ 15 以及比较例 1 ~ 8 的清洗剂预先以超纯水稀释为 20 倍量,将稀释后的清洗剂作为试验用清洗剂,按照以下方法对 pH、清洗性试验 (1)、清洗性试验 (2)、分散性、金属腐蚀性、起泡性、漂洗性以及润湿性进行测定、评价。

[0160] 此外,关于对于硬水的稀释稳定性,直接使用实施例 1 ~ 15 以及比较例 1 ~ 8 的清洗剂。

[0161] 测定结果以及评价结果示于表 1 以及表 2 中。

[0162]

表 1

		实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
清洗 剂各 成分 的配 制量 (重 量份)	氨基磺酸 (A)	1.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
	草酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硫酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-1)	0.2	-	-	0.5	-	0.5	0.2	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-
	(B-2)	-	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-
	(B-3)	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	(B-4)	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0
	(B-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
	(B-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
	(B-7)	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	DTPA	0.1	-	-	-	-	0.05	0.1	-	-	0.1	0.1	-	0.1	0.5	0.1
	HEDP	-	-	1.0	1.0	-	1.0	-	-	2.0	1.0	-	2.0	3.0	3.0	5.0
	EDTMP	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-
	DEGB	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	2.0	-	5.0	-	5.0	5.0
	TEGM	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	2.0	-	-	-	-
(E-1)	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	0.1	0.2	-	0.3	0.1	0.1	-	
(E-2)	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	
超纯水	98.7	96.5	93.8	96.4	96.4	96.5	92.1	90.4	92.7	91.8	87.7	92.3	92.3	88.4	82.8	
pH	2.0	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7	1.0	
清洗性试验 (1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
清洗性试验 (2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
金属腐蚀性 (ppm)	0.10	0.07	0.10	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.08	0.12	0.10	
硬水稀释稳定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
起泡性 (ml) (刚振荡后/1 分钟后)	3/0	5/0	3/0	10/5	15/10	5/0	45/42	10/5	15/10	15/10	15/10	20/15	10/5	10/5	15/10	
漂洗性 (mg)	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	
润湿性 (接触角)	6.5	7.0	7.1	2.1	3.6	6.7	2.5	2.6	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0	2.3	2.2	

[0163] 表 2

		比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8		
[0164]	清洗剂各成分的配制量(重量份)	氨基磺酸(A)	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	2.0	2.0	
		草酸	—	—	—	—	2.0	—	—	—	
		硫酸	—	—	—	—	—	2.0	—	—	
		(B)	(B-1)	0.2	—	—	—	0.2	—	—	
			(B-2)	—	0.5	—	—	—	0.5	—	
			(B-3)	—	—	—	—	—	—	—	
			(B-4)	—	—	—	—	—	—	—	
			(B-5)	—	—	—	—	—	—	—	
			(B-6)	—	—	—	—	—	—	—	
			(B-7)	—	—	—	—	—	—	—	
		(C)	DTPA	—	—	0.1	—	0.1	—	0.5	—
			HEDP	—	—	—	1.0	—	—	—	1.0
			EDTMP	—	—	—	—	—	1.0	—	—
		(D)	DEGB	—	—	—	—	—	—	—	—
			TEGM	—	—	—	—	—	—	—	—
		(E)	(E-1)	—	—	—	—	—	—	—	—
			(E-2)	—	—	—	—	—	—	—	—
		(F)	(F-1)	—	—	—	—	—	—	0.2	—
			(F-2)	—	—	—	—	—	—	—	0.5
			超纯水	97.8	97.5	97.9	97.0	97.7	96.5	97.3	96.5
	性能评价结果	pH	2.0	2.0	1.8	1.5	2.0	1.5	1.8	1.6	
		清洗性试验(1)	×	×	×	×	○	○	×	×	
		清洗性试验(2)	△	△	△	△	○	○	△	△	
		分散性	×	×	×	×	○	○	×	×	
		金属腐蚀性(ppm)	0.03	0.03	0.05	0.05	0.21	0.35	0.05	0.04	
		硬水稀释稳定性	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	○	
		起泡性(ml)(刚振荡后/1分钟后)	3/0	5/0	2/0	2/0	3/0	5/0	5/0	5/0	
		漂洗性(mg)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.05	
		润湿性(接触角)	8.4	7.8	7.5	7.0	7.8	7.2	7.1	7.8	

[0165] <pH的测定>

[0166] 使用 pH 计(株式会社堀场制作所制造、M-12),于测定温度为 25℃ 下进行测定。

[0167] <清洗性试验(1)>

[0168] 使用作为研磨剂的市售的胶体二氧化硅浆液(colloidal silica slurry)(平均粒径约为 30nm)以及研磨布,对 2.5 英寸的磁盘用玻璃基板进行研磨后,以氮气进行吹干(blow),由此制作污染基板。

[0169] 以玻璃制烧杯取试验用清洗剂 1,000 份,浸渍所制作的污染基板,在超声波清洗机(200kHz)内、于 30℃ 下清洗 5 分钟。清洗后取出基板,以超纯水进行充分地漂洗后,以氮气吹干,依照下述判定标准,使用微分干涉显微镜(Nikon 公司制造、OPTIPHOT-2、放大倍数为 400 倍)评价基板表面的清洗性。

[0170] 另外,为了防止来自大气的污染,本评价在 1,000 级(FED-STD-209D,美国联邦标准,1988 年)洁净室内进行。

[0171] ◎ :除去率约为 90%或 90%以上

[0172] ○ :除去率约为 70%~ 90%左右

[0173] △ :除去率约为 50%~ 70%左右

[0174] × :除去率约为不足 50%

[0175] < 清洗性试验 (2)>

[0176] 将研磨剂换为市售的氧化铈浆料 (平均粒径约为 250nm), 除此之外, 与清洗性试验 (1) 相同的评价方法以及判定标准进行评价。

[0177] < 分散性 >

[0178] 用玻璃制容器称量清洗性试验 (2) 中评价所使用的氧化铈浆料 10g 与试验用清洗剂 90g。使用超声波清洗机 (200kHz), 于 30℃ 下进行 30 分钟超声波处理, 使容器内的浆料分散。自超声波清洗机中取出, 于室温下 (23℃) 下静置, 依照下述判定标准进行评价。

[0179] ◎ :保持分散状态 5 天或 5 天以上。

[0180] ○ :保持分散状态 3 天~ 4 天。

[0181] △ :保持分散状态 1 天~ 2 天。

[0182] × :不到 1 天即分离。

[0183] < 金属腐蚀性 >

[0184] 以聚丙烯制容器取试验用清洗剂 100 份, 于其中浸渍不锈钢制试片 (test piece) (SUS304 制、大小为 5cm×2.5cm、厚度为 0.1cm)。将容器封口, 在温度调节为 23℃ 的室内放置 3 天后, 使用高频电感耦合等离子体 (ICP) 发光分析装置 (VARIAN 公司制造、Varian730-ES) 分析溶液中所溶出的铁离子含量 (ppm)。溶出量越少, 则金属腐蚀性越低。

[0185] 另外, 实施本试验前的试验用清洗剂中的铁离子含量均在检测限 (0.02ppm) 以下。

[0186] < 对于硬水的稀释稳定性 >

[0187] 在 1,000 份的超纯水中溶解 3.3 份氯化钙二水合物 (和光纯药工业株式会社 (和光純薬工業 (株)) 制造) 以及 1.5 份氯化镁六水合物 (和光纯药工业株式会社 (和光純薬工業 (株)) 制造), 来配制人工硬水。使用该人工硬水, 将清洗剂稀释为 20 倍量。

[0188] 利用目测依照下述判定标准进行评价。若不产生浑浊, 则对于硬水的稀释稳定性高。

[0189] ◎ :透明

[0190] ○ :几乎透明

[0191] × :产生浑浊

[0192] < 刚振荡后的起泡性与 1 分钟后的消泡性 >

[0193] 在 100mL 的玻璃制带盖量筒 (作为 JIS R3504 「化学用体积计玻璃材料」中的带盖量筒而规定了尺寸) 中, 加入试验用清洗剂 20mL, 于恒温水槽中将温度调节为 25℃ 后, 盖上带盖量筒的盖, 以 30 秒剧烈上下振荡 60 次, 分别测定刚振荡后以及 1 分钟后的泡沫的量 (mL)。

[0194] 刚振荡后的泡沫量越少, 则起泡性越低, 1 分钟后的泡沫量越少, 则消泡性越高。

[0195] < 漂洗性 >

[0196] 预先将试验中使用的 2.5 英寸磁盘用玻璃基板的重量 (g) 测定至小数点后第 5

位。

[0197] 在 1L 的烧杯中,加入试验用清洗剂 1L,于恒温水槽中将温度调节为 25℃之后,使上述测定了重量的玻璃基板完全浸渍于其中。

[0198] 浸渍 30 秒后,迅速地取出基板,在 1L 的超纯水中浸渍 5 秒,然后在 25℃下将基板悬挂约 30 分钟使其自然干燥。

[0199] 测定干燥后的基板重量,通过下式算出漂洗性 (mg) 而进行评价。值越小 (基板上的清洗剂残留量少),则漂洗性越高。

[0200] 漂洗性 (mg) = [试验后的基板重量 (g) - 试验前的基板重量 (g)] × 10⁻³

[0201] < 润湿性 >

[0202] 使用全自动接触角计 [协和界面科学股份有限公司制造、PD-W] 测定试验用清洗剂对于 2.5 英寸磁盘用玻璃基板的接触角 (25℃、10 秒后)。

[0203] 接触角的值越小,则表示清洗剂对于基板的润湿性越高。

[0204] 由表 1 以及表 2 的结果可知:实施例 1 ~ 15 的本发明的清洗剂对附着于电子材料上的颗粒的除去性均优良。此外,本发明的清洗剂对研磨剂等颗粒的分散性也优良,因此可期待在清洗时防止颗粒的再附着性也优良。

[0205] 进一步,与比较例 5 或比较例 6 中所使用的、使用了氨基磺酸以外的酸的清洗剂相比,本发明的清洗剂的金属腐蚀性较小,因此即使对清洗机中所使用的金属也不会造成腐蚀。此外,对于硬水的稀释稳定性较高,因此即使在使用通常的工业用水这样的、含有金属离子进行稀释时,也不会生成析出物,具有处理能力 (handling ability) 优良的效果。

[0206] 此外,实施例中,使用了亲水性溶剂 (D) 的清洗剂 (实施例 7 ~ 11 以及实施例 13 ~ 15) 漂洗性更加优良,使用了非离子型表面活性剂 (E) 的清洗剂 (实施例 4 ~ 5 以及实施例 7 ~ 15) 对基板的润湿性优良,因此可期待实际使用时具有缩短清洗时间和漂洗时间的效果。

[0207] 工业实用性

[0208] 本发明的电子材料用清洗剂以及清洗方法可较好地应用于以颗粒 (研磨粒、玻璃粉、陶瓷粉以及金属粉等) 等为清洗对象的清洗中。

[0209] 因此,本发明的电子材料用清洗剂以及清洗方法可用于各种电子材料制造工序的清洗工序中。

[0210] 电子材料例如可列举磁盘用基板 (铝基板、NiP 基板、玻璃基板、磁盘以及磁头等)、平板显示器用基板 (液晶面板用玻璃基板、彩色滤光器基板、数组基板、等离子显示屏用基板以及有机 EL 用基板等)、半导体用基板 (半导体组件以及硅晶片等)、化合物半导体基板 (SiC 基板、GaAs 基板、GaN 基板、AlGaAs 基板等)、蓝宝石基板 (LED 等)、光掩膜用基板、太阳能电池用基板 (单晶硅基板、多晶硅基板、薄膜型太阳能电池用基板、单晶化合物基板、多晶化合物基板、有机系太阳能电池基板)、光学透镜、印刷线路基板、光通讯用电缆、微机电系统 (MEMS) 等。

[0211] 特别是电子材料为磁盘用玻璃基板、平板显示器用玻璃基板、光掩膜用玻璃基板、光学透镜或薄膜太阳能电池用玻璃基板时,本发明的电子材料用清洗剂较为适宜。