(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5920604号
(P5920604)
(45)発行日　平成28年5月18日(2016.5.18)　(24)登録日　平成28年4月22日(2016.4.22)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 33/141 (2006.01)　C01B 33/141

請求項の数 10　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2013-533735(P2013-533735)
(86)(22)出願日　平成24年9月14日(2012.9.14)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/073651
(87)国際公開番号　WO2013/039212
(87)国際公開日　平成25年3月21日(2013.3.21)
審査請求日　平成27年4月3日(2015.4.3)
(31)優先権主張番号　特願2011-203170(P2011-203170)
(32)優先日　平成23年9月16日(2011.9.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003986
日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１
(74)代理人　100068618
弁理士　萼　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100104385
弁理士　加藤　勉
(74)代理人　100163360
弁理士　伴　知篤
(72)発明者　江間　希代巳
東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１
日産化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】精製された活性珪酸液及びシリカゾルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリカ濃度を０．５質量％乃至１０．０質量％に調整した珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換によってアルカリ成分を除去して活性珪酸液を調製し、この活性珪酸液を１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターであって濾過面積１ｍ^{2}当たり１３リットル／分乃至４００リットル／分の濾過速度を有するフィルターで濾過することを特徴とする、次の条件（１）を満たす精製された活性珪酸液の製造方法：
（１）下記測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％。
測定方法Ａ：シリカ濃度４質量％で且つ２５℃の被観察液３０ｍｌを通過させた絶対孔径０．４μｍのメンブレン型フィルター（濾過面積４．９０ｃｍ^2）を走査型電子顕微鏡で５０００倍に拡大して観察したとき、縦１５μｍ、横２０μｍの長方形の観察域を１視野とし、該１視野内において上記平板状の微小粒子が１個以上存在したときを１カウントとし、そして視野域が互いに重ならない１００視野の総てについて該カウントの有無を決定し、得られたカウント総数を該平板状の微小粒子の存在量（％）とする方法。

【請求項２】
前記除去率が６０％以上である請求項１に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項３】
前記除去率が７０％以上である請求項１に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。

【請求項４】
前記除去率が８０％以上である請求項１に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項５】
前記除去率が９０％以上である請求項１に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項６】
前記フィルターが、メンブレン型フィルター、プリーツ型フィルター、デプス型フィルター、糸巻き型フィルター、サーフェース型フィルター、ロール型フィルター、デプスプリーツ型フィルター、及び珪藻土含有型フィルターからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１乃至請求項５のいずれか一項に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項７】
前記フィルターが、絶対孔径０．３μｍ乃至３．０μｍのメンブレン型フィルターである請求項１乃至請求項５のいずれか一項に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項８】
前記珪酸アルカリ水溶液のアルカリ成分が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、ルビジウムイオン及びセシウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１乃至請求項７のいずれか一項に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。
【請求項９】
請求項１乃至請求項８のいずれか一項に記載の精製された活性珪酸液をアルカリ性水溶液に添加し、加熱して、活性珪酸を重合することを特徴とする、以下の条件（２）を満たすシリカゾルの製造方法：
（２）請求項１に記載の測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％。
【請求項１０】
前記アルカリ性水溶液のアルカリ成分が、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アミン及び第４級アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項９に記載のシリカゾルの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、平板状の微小粒子の異物の存在量が低減された活性珪酸液の製造方法に係わり、そして、該異物が低減された活性珪酸液を用いたシリカゾルの製造方法に係わる。
【背景技術】
【０００２】
近年、メモリー磁気ディスクの記録密度を増加させるために磁気ヘッドの浮上厚さは極めて低く、１０ｎｍ以下になってきている。磁気ディスク基板の製造工程には、表面研磨工程が欠かせず、コロイダルシリカを含んだ研磨剤等により表面研磨が行われている。
【０００３】
研磨剤には表面平滑性（例えば、表面粗さ〔Ｒａ〕及びうねり〔ｗａ〕）が良好であることの他に、スクラッチ、ピット等の表面欠陥を引き起こさないことが求められている。
研磨剤の原料として用いられるシリカゾルの原料となる珪酸アルカリ水溶液は、従来、原料カレットを加熱溶解した直後の粗珪酸アルカリ水溶液に珪藻土等の濾過助剤を加えて濾過して精製することが行われている。また、１ｎｍ以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液を得る方法として、珪酸アルカリ水溶液の粘度を予め１ｍＰａ・ｓ乃至５０ｍＰａ・ｓに調節し、これを分画分子量１５０００以下の限外濾過膜を通過させる方法が開示されている（特許文献１）。
【０００４】
一方、半導体分野においても、回路の高集積化、動作周波数の高速化に伴って配線の微細化が進んでいる。半導体デバイスの製造工程においても、パターン形成面のより一層の

平滑化が望まれている。

【０００５】

これら磁気ディスク基板や半導体基板の平坦化工程では、コロイダルシリカを含む研磨剤による研磨工程に続いて、砥粒であるコロイダルシリカ及び微小なパーティクルを洗浄により除去することが行われている。

【０００６】

洗浄には、酸性又はアルカリ性の薬品の水溶液が用いられる。酸性の薬品としては、例えばフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、ホウフッ化水素酸等のフッ素イオンを含む化合物、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、過塩素酸等が用いられる。アルカリ性の薬品としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、アミン類等が用いられる。また、これらの酸性又はアルカリ性の薬品にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ジオクチルスルホサクシネート等の界面活性剤やトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ゼオライト、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤等を成分として添加することも行われる場合がある。

【０００７】

上記の研磨剤に用いられるコロイダルシリカは、球状又はほぼ球状であるため、従来行われてきた洗浄方法により除去可能であるが、最近、従来の洗浄では容易に除去できない平板状の微小粒子が存在することが判ってきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００１－２９４４２０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明者は、この平板状の微小粒子は走査型電子顕微鏡観察により、一辺の長さが０．２μｍ乃至４．０μｍ、厚さ１ｎｍ乃至１００ｎｍの平板状の粒子であることを確認し、そしてこの平板状の微小粒子は、研磨剤の原料として用いられるシリカゾルに由来するものであると思われる。

限外濾過により１ｎｍ以上の大きさの粒子が存在しないようにする特許文献１記載の方法は濾過速度が著しく遅く、大量生産には不向きであった。

【００１０】

本発明の目的は、斯様な一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量を低減させたシリカゾルを製造する方法を提供することにあり、そのために、シリカゾルの原料となる珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換によってアルカリ成分を除去して得られるところの活性珪酸液について、それに含有される平板状の微小粒子の存在量を低減させる方法、特に量産向きの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】

【００１１】

本発明者らは鋭意検討の結果、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換によってアルカリ成分を除去して得られる活性珪酸液を特定の条件で濾過することにより、課題を解決する方法を見出した。

【００１２】

即ち、第１観点として、シリカ濃度を０．５質量％乃至１０．０質量％に調整した珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換によってアルカリ成分を除去して活性珪酸液を調製し、この活性珪酸液を１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターで濾過することを特徴とする、次の条件（１）を満たす精製された活性珪酸液の製造方法：

（１）下記測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％。

測定方法Ａ：シリカ濃度４質量％で且つ２５℃の被観察液３０ｍｌを通過させた絶対孔径０．４μｍのメンブレン型フィルター（濾過面積４．９０ｃｍ^2）を走査型電子顕微鏡で５０００倍に拡大して観察したとき、縦１５μｍ、横２０μｍの長方形の観察域を１視野とし、該１視野内において上記平板状の微小粒子が１個以上存在したときを１カウントとし、そして視野域が互いに重ならない１００視野の総てについて該カウントの有無を決定し、得られたカウント総数を該平板状の微小粒子の存在量（％）とする方法、

第２観点として、前記除去率が６０％以上である第１観点に記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第３観点として、前記除去率が７０％以上である第１観点に記載の精製された活性珪酸液の製造方法。

第４観点として、前記除去率が８０％以上である第１観点に記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第５観点として、前記除去率が９０％以上である第１観点に記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第６観点として、前記フィルターが、メンブレン型フィルター、プリーツ型フィルター、デプス型フィルター、糸巻き型フィルター、サーフェース型フィルター、ロール型フィルター、デプスプリーツ型フィルター、珪藻土含有型フィルターからなる群から選ばれる少なくとも１種である第１観点乃至第５観点のいずれか一つに記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第７観点として、前記フィルターが、絶対孔径０．３μｍ乃至３．０μｍのメンブレン型フィルターである１観点乃至第５観点のいずれか一つに記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第８観点として、前記珪酸アルカリ水溶液のアルカリ成分が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、ルビジウムイオン及びセシウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である第１観点乃至第７観点のいずれか一つに記載の精製された活性珪酸液の製造方法、

第９観点として、第１観点乃至第８観点のいずれか一項に記載の精製された活性珪酸液をアルカリ性水溶液中に添加し、加熱して、活性珪酸を重合することを特徴とする、以下の条件（２）を満たすシリカゾルの製造方法：

（２）第１観点に記載の測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％、

第１０観点として、前記アルカリ性水溶液のアルカリ成分が、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アミン及び第４級アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である第９観点に記載のシリカゾルの製造方法、

である。

【発明の効果】

【００１３】

濾過助剤を加え濾過精製する従来の方法では、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子を低減させることはできず、陽イオン交換樹脂を通過させて得られる活性珪酸液を用いた場合にも前記粒子を十分低減させることはできないという問題があったが、本発明の方法はこの問題を解決するものである。

【００１４】

すなわち、本発明の活性珪酸液の製造方法は、従来行われていた珪酸アルカリ水溶液の濾過及び陽イオン交換樹脂を通液させることでは残留していた前記の一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子を効率よく除去することができる。このため、本発明により得られた活性珪酸液を用いて製造したシリカゾルにおいて、前記粒子は従来のシリカゾルに比べて低減される。

【００１５】

さらに、斯様に平板状の粒子の存在量が低減されたシリカゾルを用いた研磨剤を磁気ディスク基板や半導体基板の平坦化工程に用いた場合に、洗浄工程の後にこれら基板上に前

記粒子は残留しないか、ほとんど残留しないのである。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明の方法により、平板形の粒子が効果的に除去されるだけでなく、平板形と同様の形状をなす粒子、例えば周縁が直線の辺を有しない板状の粒子（周縁が丸みを帯びた板状の粒子）や、粒子表面の一部に突出部を形成する板状粒子なども効果的に除去される。

本発明により有効に除去される粒子は、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子である。

【００１７】

本発明に用いられる珪酸アルカリ水溶液は、そのSiO_2／M_2Oモル比（Ｍはアルカリ金属元素を表す。）に制限はなく、市販の珪酸アルカリ水溶液を用いることができるが、一般にはSiO_2／M_2Oモル比は２乃至４である。

【００１８】

珪酸アルカリ水溶液のアルカリ成分は、アルカリ金属イオンであり、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である。中でも、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンの珪酸アルカリ水溶液は市販されており、安価に入手可能である。珪酸ナトリウム水溶液は最も汎用であり、好ましく用いることができる。市販の珪酸ナトリウム水溶液のシリカ濃度は、１９質量％乃至３８質量％である。

【００１９】

本発明の、測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％である活性珪酸液の製造方法では、まず珪酸アルカリ水溶液を水を用いてシリカ濃度０．５質量％乃至１０．０質量％に調整する。次いで濃度調整された珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換によってアルカリ成分を除去して活性珪酸液を調製し、この活性珪酸液を１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターにより濾過するのである。ここで活性珪酸液とは、珪酸及び粒子径３ｎｍ未満の珪酸の重合体が共存する水溶液のことである。

【００２０】

珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換して活性珪酸液を得る方法は、従来の一般的な方法を採用することができる。例えば、シリカ濃度０．５質量％乃至１０．０質量％、好ましくは２．０質量％乃至５．０質量％の珪酸アルカリ水溶液に水素型陽イオン交換樹脂（例えばアンバーライト（登録商標）１２０Ｂ：ダウ・ケミカル社製）を投入し、該水溶液のｐＨが酸性、好ましくはｐＨ２乃至ｐＨ４になったところで陽イオン交換樹脂を分離する方法、水素型陽イオン交換樹脂を充填したカラムに充填し、シリカ濃度０．５質量％乃至１０．０質量％、好ましくは２．０質量％乃至５．０質量％の珪酸アルカリ水溶液を通過させる方法などが採用できる。イオン交換する珪酸アルカリ水溶液のシリカ濃度は、０．１質量％乃至１０．０質量％の範囲から選択してよいが、得られる活性珪酸液の安定性が良好な範囲は、シリカ濃度０．１質量％以上、好ましくは２．０質量％以上、より好ましくは３．０質量％以上であり、好ましくは５．０質量％以下である。

【００２１】

本発明において用いられるフィルターについて、１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は５０％以上である。また前記除去率は６０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることが更に好ましく、９０％以上であることが最も好ましい。ここで１次粒子径１．０μｍ以上の粒子の除去率は、直径１．０μｍの単分散ポリスチレンラテックス粒子の水分散液を濾過した際の濾過前後の該ラテックス粒子の個数から算出される。直径１．０μｍの単分散ポリスチレンラテックス粒子は、例えばＪＳＲ株式会社製ＳＴＡＮＤＥＸ－ＳＣ－１０３－Ｓ、Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製標準粒子４００９Ａ等を用いることができる。

【００２２】

本発明において用いられるフィルターの材質は、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプ

ロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、セルロース・エポキシ樹脂、ガラス繊維・アクリル樹脂、コットン、ポリスルフォン、ナイロン、ポリエーテルスルフォン、及びポリカーボネートからなる群から選ばれるすくなくとも１種であり、これらは単独で又は複合して若しくは重ね合わせて使用される。

【００２３】

また、これらの材質でフィルターが製作されるときに、珪藻土、シリカ・アルミナ、ゼオライトとシリカ・アルミナとの混合物などの濾過助剤をフィルターに織り込んだものを使用することもできる。前記の濾過助剤が織り込まれたフィルターは、コロイド状の懸濁物質の除去に有効であるほか、澱の原因物質である有機脂肪酸やポリフェノール類などを吸着する効果があり、また、サブミクロンの微粒子も効率的に補足できる。

【００２４】

本発明において用いられるフィルターは、その製作方法によって、メンブレン型フィルター（多孔質膜フィルター）、プリーツ型フィルター（ひだ加工したフィルター）、デプスフィルター（濾材表面だけでなく、濾材内部でも固体粒子を捕捉するフィルター）、ロール型フィルター（ロール巻きにしたフィルター）、糸巻きタイプフィルター（糸巻き）、サーフェスタイプフィルター（粒子状物質をフィルター内部でなく、主にフィルターの一次側の面で捕捉するタイプのフィルター）、珪藻土含有型フィルター（珪藻土を配合した濾材を使用したフィルター）、デプスプリーツ型フィルター（濾材表面だけでなく、濾材内部でも固体粒子を補足するひだ加工したフィルター）などに分類される。本発明に用いられるフィルターの製作方法は特に限定されず、上記の方法のいずれも採用することができるが、中でもメンブレン型フィルターは精密濾過に効果的であり、特に絶対孔径０．３μｍ乃至３．０μｍのメンブレン型フィルターは一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子を極めて効果的に除去可能である。

【００２５】

これらのフィルターは、使用可能時間を延ばすために１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％未満のフィルターを前処理フィルターとして用い、次いで１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターで濾過することもできる。

【００２６】

前記１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターを用いて活性珪酸液を濾過する際の温度は常温でよく、通常０℃以上５０℃以下である。

【００２７】

前記１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターを用いて活性珪酸液を濾過する際の濾過速度は、活性珪酸液のシリカ濃度、粘度及び用いられるフィルターにより異なるが、用いるフィルターの濾過面積１m^2当たり１３リットル／分乃至４００リットル／分である。

【００２８】

前記１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターにより濾過された精製された活性珪酸液中に含まれる一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の測定方法Ａは以下の通りである。

〔測定方法Ａ〕

シリカ濃度４質量％で且つ２５℃の被観察液３０ｍＬを通過させた絶対孔径０．４μｍのメンブレン型フィルター（濾過面積４．９０cm^2）を走査型電子顕微鏡で５０００倍に拡大して観察したとき、縦１５μｍ、横２０μｍの長方形の観察域を１視野とし、該１視野内において上記平板状の微小粒子が１個以上存在したときを１カウントとし、そして視野域が互いに重ならない１００視野の総てについて該カウントの有無を決定し、得られたカウント総数を該平板状の微小粒子の存在量（％）とする。前記メンブレン型フィルターとしては例えばポリカーボネート製のものを使用することができ、例えば濾過面積４．９０cm^2、直径２５ｍｍのものを使用することができる。例えば日本ミリポア（株）社製アイソポアＨＴＴＰ－０２５００を使用することができる。

【００２９】
この場合、前記被観察液は１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターにより濾過された活性珪酸液である。
【００３０】
本発明の方法で活性珪酸液を濾過することにより、測定方法Ａにおいて、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％である精製された活性珪酸液が得られる。
【００３１】
本発明はまた、前記の１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率が５０％以上であるフィルターにより濾過して得られた、測定方法Ａにおいて、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量が０％乃至３０％である精製された活性珪酸液をアルカリ性水溶液中で重合することを特徴とする、以下の条件（２）を満たすシリカゾルの製造方法：
（２）上記の測定方法Ａに従い計測された、一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子である粒子の存在量が０％乃至３０％である。この場合、被観察液は前記シリカゾルである。
【００３２】
本発明の方法により得られる活性珪酸液は、アルカリ性水溶液中に添加され、加熱されて、活性珪酸が重合される。該活性珪酸の重合によりコロイダルシリカ粒子が生成して、シリカゾルが得られる。アルカリ性水溶液に添加される活性珪酸液のシリカ濃度は０．１質量％乃至１０．０質量％の範囲であり、０．１質量％以上、好ましくは２．０質量％以上、より好ましくは３．０質量％以上であり、好ましくは５．０質量％以下である。
【００３３】
前記アルカリ性水溶液のアルカリ成分は、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アミン及び第４級アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種である。
【００３４】
アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオンが好ましい。
【００３５】
アミンとしては、水溶性のアミンが好ましく、例えば、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，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－（β－アミノメチル）エタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モルホリン等が挙げられる。
【００３６】
第４級アンモニウムイオンとしては、テトラエタノールアンモニウムイオン、モノメチルトリエタノールアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。
【００３７】
添加される活性珪酸液とアルカリ性水溶液との適切な量比は、添加される活性珪酸液の全量中のシリカモル数とアルカリ性水溶液中のアルカリ成分のモル数との比により記述することができ、シリカモル数／アルカリ成分モル数の比として２５乃至１００の範囲が好ましい。
【００３８】
前記活性珪酸が重合される際のアルカリ水溶液の温度は、２０℃乃至３００℃の範囲で選択することができる。重合の際の温度が低ければ、得られるコロイダルシリカ粒子の粒子径は小さくなり、高ければ、得られるコロイダルシリカの粒子径は大きくなる。得られるコロイダルシリカ粒子の粒子径は、活性珪酸の重合条件により異なるが、透過型電子顕微鏡で観察される一次粒子径として３ｎｍ乃至１０００ｎｍの範囲である。
【００３９】

活性珪酸の重合により得られたコロイダルシリカ粒子を含む希薄シリカゾルは、蒸発濃縮法、限外濾過法等の従来より知られた方法により、濃縮することができる。シリカゾルの濃縮は、通常、シリカ濃度５０質量％程度まで行うことができる。

【実施例】

【００４０】

〔１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率測定方法〕

用いるフィルターについて、１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は以降の方法により測定した。直径１．０μｍの単分散ポリスチレンラテックス粒子（ＪＳＲ社製、ＳＴＡＤＥＸ　ＳＣ－１０３－Ｓ）０．５ｍｌを純水５０００ｍｌに分散させた水分散液を準備し、液中パーティクルセンサＫＳ－４２Ｃ（リオン株式会社製）を用いて１次粒子径１．０μｍの粒子数（ａ）を測定した。また、前記水分散液に使用した純水の粒子数（ｂ）を測定し、ブランク１とした。用いるフィルターで前記水分散液を濾過し、濾過後の水分散液中の１次粒子径１．０μｍの粒子数（ｃ）を測定した。また、用いるフィルターは純水のみを予め濾過し、濾過した純水中の粒子数（ｄ）を測定し、ブランク２とした。用いるフィルターの１次粒子径１．０μｍの除去率は、下記の式（Ｉ）から算出した。

式（Ｉ）・・・除去率（％）＝［１－[（ｃ－ｄ）／（ａ－ｂ）]］×１００

【００４１】

〔測定方法Ａ〕

シリカ濃度４質量％で且つ２５℃の被観察液３０ｍｌを通過させた絶対孔径０．４μｍのポリカーボネート製メンブレン型フィルター（日本ミリポア（株）社製アイソポアＨＴＴＰ－０２５００、濾過面積４．９０ｃｍ^2、直径２５ｍｍ）を走査型電子顕微鏡を用いて５０００倍に拡大して観察したとき、縦１５μｍ、横２０μｍの長方形の観察域を１視野とし、該１視野内において一辺の長さが０．２乃至４．０μｍ、厚さが１乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子が１個以上存在したときを１カウントとし、そして視野域が互いに重ならない１００視野の総てについて該カウントの有無を決定し、得られたカウント総数を該平板状の微小粒子の存在量（％）とした。

【００４２】

実施例１

市販の珪酸ナトリウム水溶液（ＪＩＳ３号、$SiO_2$２９．３質量％、Na_2O９．５質量％）１０００ｇに純水６３２５ｇを添加して希釈した。希釈した珪酸ナトリウム水溶液は$SiO_2$４．０質量％、Na_2O１．３質量％、比重１．０３８の物性であった。この珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）１２０Ｂ：ダウ・ケミカル社製）５００ｍＬを充填したイオン交換塔に２５００ｇ／時の速度で通液し、活性珪酸液を約７２００ｇ得た。得られた活性珪酸液の測定条件Ａで測定したときの走査型電子顕微鏡で観察される一辺の長さが０．２μｍ乃至４．０μｍ、厚さが１ｎｍ乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量は７３％であった。この活性珪酸液について、グラスファイバーと珪藻土を混抄させたポリプロピレン不織布の公称孔径０．５μｍのプリーツ型フィルター（ロキテクノ社製ＰＥＨ－００５：１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は９９．９％、濾過面積０．２ｍ^2、フィルター全長２５０ｍｍ）１本を用いて、流量３リットル／分で濾過を行った。濾過後の活性珪酸液を測定方法Ａで測定した結果、前記平板状の微小粒子の存在量は１％であった。

【００４３】

実施例２

濾過に用いるフィルターとして、ポリプロピレン不織布の公称孔径０．５μｍのデプス型フィルター（ロキテクノ社製ＳＬ－００５：１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は９０％、濾過面積０．３ｍ^2、フィルター全長２５０ｍｍ）１本を用いて、流量３リットル／分とした他は、実施例１と同様にして$SiO_2$４．０質量％の活性珪酸液約７２００ｇの濾過を行った。濾過後の活性珪酸液を測定方法Ａで測定した結果、前記平板状の微小粒子の存在量は１７％であった。

【００４４】

実施例３

市販の珪酸ナトリウム水溶液（ＪＩＳ３号、$SiO_2$２９．３質量％、Na_2O９．５質量％）１０００ｇに純水６３２５ｇを添加して希釈した。希釈した珪酸ナトリウム水溶液は$SiO_2$４．０質量％、Na_2O１．３質量％、比重１．０３８の物性であった。この珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）１２０Ｂ：ダウ・ケミカル社製）５００ｍＬを充填したイオン交換塔に２５００ｇ／時の速度で通液し、活性珪酸液を約７２００ｇ得た。得られた活性珪酸液の測定条件Ａで測定したときの走査型電子顕微鏡で観察される一辺の長さが０．２μｍ乃至４．０μｍ、厚さが１ｎｍ乃至１００ｎｍの平板状の微小粒子の存在量は７５％であった。この活性珪酸液について、ポリエーテルスルフォン製の絶対孔径０．４５μｍのメンブレン型フィルター（ロキテクノ社製ＣＥＳ－００５：１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は１００％、濾過面積０．７５m^2、フィルター全長２５０ｍｍ）１本を用いて、流量３リットル／分で濾過を行った。濾過後の活性珪酸液を測定方法Ａで測定した結果、前記平板状の微小粒子の存在量は４％であった。

【００４５】

実施例４

容積３Ｌのガラス製セパラブルフラスコに３２質量％ＮａＯＨ水溶液を４．５５ｇと純水３７９ｇを添加し、攪拌しながら８５℃に加熱した。この加熱されたＮａＯＨ水溶液に実施例１で得られた濾過後の活性珪酸液７２３ｇを４３０ｇ／分の速度で添加した後、液温を１００℃まで上げ、更に前記実施例１で得られた濾過後の活性珪酸液１８７９を４３０ｇ／分の速度で添加した。添加終了後、液温を１００℃に保ちながら６時間攪拌を続けた。加熱終了後、冷却し、分画分子量５００００の限外濾過膜にて濃縮してシリカゾルを得た。このシリカゾルの物性は比重１．２１２、ｐＨ１０．０、粘度３．０、シリカ濃度３０．６重量％、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は１０ｎｍ乃至４０ｎｍであった。得られたシリカゾルを測定方法Ａで測定したところ、前記平板状の微小粒子の存在量は１％であった。

【００４６】

比較例１

市販の珪酸ナトリウム水溶液（ＪＩＳ３号、$SiO_2$２９．３質量％、Na_2O９．５質量％）１０００ｇに純水６３２５ｇを添加して希釈した。希釈した珪酸ナトリウムは$SiO_2$４．０質量％、Na_2O１．３質量％、比重１．０３８の物性であった。得られた珪酸ナトリウム水溶液４０００ｇを陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）１２０Ｂ、ダウ・ケミカル社製）５００ｍＬを充填したイオン交換塔に２５００ｇ／時の速度で通液し、活性珪酸液を得た。得られた活性珪酸液は比重１．０２０、ｐＨ２．８８、$SiO_2$３．５５質量％で無色透明の液体であった。この活性珪酸液中に含まれる、測定方法Ａで測定したときの前記平板状の微小粒子の存在量は７８％であった。この活性珪酸液を用いた以外は実施例４に記載の方法でシリカゾルを製造した。このシリカゾルの物性は比重１．２１２、ｐＨ９．９、粘度４．６、シリカ濃度３０．５重量％、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は１０ｎｍ乃至４０ｎｍであった。得られたシリカゾルを測定方法Ａで測定したときの前記平板状の微小粒子の存在量は８０％であった。

【００４７】

比較例２

活性珪酸液の濾過に用いるフィルターとして、ポリプロピレン不織布の公称孔径２０μｍのデプス型フィルター（ロキテクノ社製ＳＬ－２００：１次粒子径１．０μｍの粒子の除去率は２０％、濾過面積０．３m^2、フィルター全長２５０ｍｍ）１本を用いた以外は実施例１と同様にして行った。濾過後の活性珪酸液を測定方法Ａで測定した結果、前記平板状の微小粒子の存在量は７０％であった。この活性珪酸液を用いた以外は実施例４に記載の方法でシリカゾルを製造した。このシリカゾルの物性は比重１．２１１、ｐＨ１０．０、粘度４．０、シリカ濃度３０．４重量％、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は１０ｎｍ乃至４０ｎｍであった。得られたシリカゾルを測定方法Ａで測定したときの前記

平板状の微小粒子の存在量は７５％であった。

【００４８】

比較例３

実施例１と同様の方法により得られた活性珪酸液を分画分子量１００００のポリスルフォン製限外濾過膜（濾過面積４５ｃｍ^2、直径７６ｍｍ）を用いて濾過を行った。濾過の最初の５分間の平均流量は濾過面積１ｍ^{2}あたり０．５リットル／分であった。また、濾過開始から１００分後の濾過速度は１ｍ^{2}あたり０．２リットル／分に低下した。

【産業上の利用可能性】

【００４９】

本発明で得られる活性珪酸液を原料として製造されたシリカゾルは、平板状の微小粒子が少ないため、金属、合金、ガラスなどの基材の表面加工において、微小な異物を残留させることがなく、異物による配線不良、表面荒れなどの欠陥を防止し、表面精度の高い基板の製造に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　高熊　紀之
千葉県袖ケ浦市北袖１１番１　日産化学工業株式会社無機材料研究所内
(72)発明者　西村　透
富山県富山市婦中町笹倉６３５　日産化学工業株式会社富山工場内
(72)発明者　河下　直紀
富山県富山市婦中町笹倉６３５　日産化学工業株式会社富山工場内
(72)発明者　山口　浩司
富山県富山市婦中町笹倉６３５　日産化学工業株式会社富山工場内

審査官　山口　俊樹

(56)参考文献　特開２００６－１０４３５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２９４４２０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１５８８１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３６９９６（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５１１３７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ３３／００－３３／１９３
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）