

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028983号
(P4028983)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 25/37 (2006.01)

C O 1 B 25/37 Z

C O 9 K 3/14 (2006.01)

C O 9 K 3/14 5 5 O D

C O 9 K 3/14 5 5 O Z

請求項の数 14 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-503390 (P2001-503390)
 (86) (22) 出願日 平成12年6月14日(2000.6.14)
 (65) 公表番号 特表2003-502254 (P2003-502254A)
 (43) 公表日 平成15年1月21日(2003.1.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2000/001651
 (87) 国際公開番号 W02000/076918
 (87) 国際公開日 平成12年12月21日(2000.12.21)
 審査請求日 平成13年12月17日(2001.12.17)
 (31) 優先権主張番号 99/07620
 (32) 優先日 平成11年6月16日(1999.6.16)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 390023135
 ロディア・シミ
 フランス国 オーベルピリエール 933
 O O リュー ド ラ アイ コク 40
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (72) 発明者 ジャンジャック ブラコニエ
 フランス国 エフ17140 ラゴル、リ
 ユ デ マレシェ、80

審査官 大工原 大二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸セリウム及び／又はランタンのゾル、その製造方法及びその研磨への応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性相と、セリウムのリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩の粒子と、リン酸以外の酸であってそのセリウム塩が水溶性である酸Aと、を含有することを特徴とするゾル。

【請求項2】

前記酸が少なくとも3のpKaを有する酸から選択されることを特徴とする請求項1のゾル。

【請求項3】

水性相と、ランタンのリン酸塩の粒子と、リン酸以外の酸であってそのランタン塩が水溶性である酸Bを含有し、そのpKaが少なくとも3であることを特徴とするゾル。

【請求項4】

前記酸Aが酢酸、ギ酸、クエン酸及びプロピオン酸から選択され、前記酸Bが酢酸、ギ酸、クエン酸及びプロピオン酸から選択されることを特徴とする請求項1又は3のゾル。

【請求項5】

pHが少なくとも4～6である請求項1～4のいずれかのゾル。

【請求項6】

前記リン酸塩の粒子が幅5nm～20nm、長さ25nm～200nmの一次結晶より構成されることを特徴とする請求項1～5のいずれかのゾル。

【請求項7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかによる、セリウム及びランタンより選択した少なくとも一種の前記希土類のリン酸塩のゾルを製造する方法において、

前記少なくとも一種の希土類の塩の溶液を、リン酸塩イオンと PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 よりも大きくなるように混合し、その際に反応媒体の pH を 2 以上の値に調整し、

次いで、反応媒体の pH が 2 ~ 6 の範囲にある場合には得られた析出物を熟成し、

反応媒体から析出物を分離し、

前記析出物を水に再分散させて分散体とし、次いで

得られた分散体に、セリウムのリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類と前記酸 A との塩を、又はランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類元素と前記酸 B の塩を、前記分散体中の最終の PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 に等しくなるような量で添加する工程を含んでいるゾルの製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかによる、セリウム及びランタンより選択した少なくとも一種の希土類のリン酸塩のゾルを製造する方法において、

少なくとも一種の上記希土類のリン酸塩の第 1 溶液を、攪拌しながら、リン酸塩イオンを含有している初期 pH が 2 未満の第 2 溶液に連続的に導入し、その際リン酸塩イオンが、 PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 より大きい量で存在するようにし、

反応媒体の pH を 2 未満のほぼ一定値に制御し、

析出物を反応媒体から分離し、

20

析出物を水に再分散させ、

得られた分散体に、セリウムのリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類と前記酸 A との塩を、又はランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類元素と前記酸 B との塩を、前記分散体中の最終の PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 に等しくなるような量で添加する工程を含んでいるゾルの製造方法。

【請求項 9】

反応媒体の pH が塩基物質を添加することにより調整される請求項 7 又は 8 の方法。

【請求項 10】

前記塩基物質が水酸化アンモニウムである請求項 9 の方法。

30

【請求項 11】

前記リン酸塩イオンがリン酸アンモニウム溶液形態である請求項 7 ~ 10 のいずれかの方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのゾル又は請求項 7 ~ 11 のいずれかの方法により得られるゾルを含む懸濁液より成る研磨液。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのゾル又は請求項 7 ~ 11 のいずれかの方法により得られるゾルを含む基材表面のための腐食防止剤。

【請求項 14】

40

請求項 1 ~ 6 のいずれかのゾル又は請求項 7 ~ 11 のいずれかの方法により得られるゾルを含む耐 UV 剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の属する技術分野)

本発明は、リン酸セリウム及び / 又はランタンのゾル、その製造方法及びその研磨への応用に関する。

電子工業の発展により、ディスクや誘電体部品のような各種の部材の研磨用組成物が益々多く使用されるようになってきている。このような組成物は懸濁液（サスペンション）の形を有し、多くの特性を満足しなければならない。例えば、それらはその研磨性に由来する高

50

い物質除去速度を有しなければならない。それらはまたできるだけ小さい欠陥形成性 (defectivity) (その組成物によって処理された基材の表面のスクラッチ数を意味する) を有しなければならない。また金属材料に対して組成物がある程度の選択性を有しなければならない場合もある。このようにこの種の組成物の開発には複雑な問題が含まれる。

【0002】

従って、この種の組成物の更なる開発の必要性がある。

従って、本発明の目的はこの種の組成物、及びその製造方法を提供することにある。

本発明は、水性相と、セリウムリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩の粒子と、リン酸以外の酸であってそのセリウム塩が水溶性である酸 A と、を含有することを特徴とするゾルを提供し、それにより上記目的を達成する。

10

更に本発明は、水性相と、ランタンのリン酸塩の粒子と、リン酸以外の酸であってそのランタン塩が水溶性である酸 B を含有し、その pKa が少なくとも 3 であることを特徴とするゾルを提供し、それにより上記目的を達成する。

【0003】

さらに、本発明はセリウム及びランタンから選んだ少なくとも一種の希土類のリン酸塩のゾルを製造する方法に関する。この方法は、第 1 の実施形態においては、前記少なくとも一種の希土類の塩の溶液を、リン酸塩イオンと PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 よりも大きくなるように混合し、

その際に反応媒体の pH を 2 以上大きい値に調整し、

20

次いで、反応媒体の pH が 2 ~ 6 の範囲にある場合には得られた析出物を熟成し、

反応媒体から析出物を分離し、

前記析出物を水に再分散させて分散体とし、次いで

得られた分散体に、セリウムのリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類と前記酸 A との塩を、又はランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類元素と前記酸 B との塩を、前記分散体中の最終の PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 に等しくなるような量で添加する工程を含んでいるゾルの製造方法を提供する。

【0004】

本発明の第 2 の実施形態によれば、少なくとも一種の上記希土類のリン酸塩の第 1 溶液を、攪拌しながらリン酸塩イオンを含有している初期 pH が 2 未満の第 2 溶液に連続的に導入し、その際リン酸塩イオンが、 PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 より大きい量で存在するようにし、

30

反応媒体の pH を 2 未満のほぼ一定値に制御し、

析出物を反応媒体から分離し、

析出物を水に再分散させ、

得られた分散体に、セリウムのリン酸塩又はセリウムとランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類と前記酸 A との塩を、又はランタンのリン酸塩のゾルを製造する場合には、少なくとも一種の前記希土類元素と前記酸 B との塩を、前記分散体中の最終の PO_4^{3-} / 希土類モル比が 1 に等しくなるような量で添加する工程を含んでいるゾルの製造方法を提供する。

40

【0005】

本発明の他の特徴、詳細及び作用効果は以下で述べる非限定的な実施例から明らかになるであろう。

本発明は希土類リン酸塩のゾルに関するもので、ここに希土類はセリウム又はランタンであり、より正確には式 LnPO_4 で表される正リン酸塩である。ここに Ln は希土類である。この正リン酸塩は水和しており六方晶構造を有する。本発明は勿論複合形のセリウム及びランタンのリン酸塩 ($\text{La, Ce})\text{PO}_4$ にも適用されるもので、用語「希土類リン酸塩」はここに定義した意味で使用される。

【0006】

50

本明細書において希土類リン酸塩の「ゾル」又は「コロイド分散体」の語は、このリン酸塩に基づくコロイド寸法を有する微細固形粒子から構成された液相懸濁液の形の任意の系を指す。リン酸塩は硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩又はアンモニウムのような残留結合イオン又は吸着イオンを含有していても良い。このような分散体中では、リン酸塩は完全にコロイド化していてもよいし、或いは同時にイオンとコロイド形態をしていても良い。希土類リン酸塩粒子は一般に最大でも200nmの平均粒子直径を有する。これらの粒子は一般に針状の一次結晶の集合体よりなり、針状形は幅約5~20nm長さ数十nm、特に約25~約200nmを有する。粒子又はコロイドの平均直径はSedigraph粒度分析により決定され、一次結晶の形状及び寸法は電子顕微鏡により決定される。

【0007】

10

本発明の1つの特徴では、ゾルが酸を含んでいる。この酸はリン酸以外の酸であって、そのランタン塩及びセリウム塩が水溶性であるような酸である。この酸は特には有機酸である。より具体的にはこの酸はpKaが少なくとも3であるような酸から選択される。このような酸としては酢酸、ギ酸、クエン酸及びプロピオン酸が挙げられる。酸は溶解又は非溶解の任意の形態で存在しうる。

好ましくは本発明のゾルのpHは少なくとも4である。ゾルのpHは使用される酸のpKaに依存した異なった値に固定できる。

【0008】

ゾルの濃度は0.01~2モル/Lの LnPO_4 のような広い範囲で変動しうる。

本発明のゾルを製造する方法は以下に説明する。この方法には2つの実施形態が使用できる。

20

1つの実施形態はEP特許公開EP-A-0498689の方法に対応するものであり、詳しくは同明細書を参照されたい。

【0009】

上に述べたように、第1の実施形態による方法は、少なくとも一種の希土類がリン酸塩イオンと PO_4^{3-} /希土類モル比1より大きい割合で混合され、反応媒体のpHを2未満の値に制御する第1工程を含む。

具体的には、適当な希土類の塩は水性媒体に可溶の塩、例えば硝酸塩、塩化物、酢酸塩、カルボン酸塩、及びそれらの混合物である。

【0010】

30

希土類の塩の溶液と反応させるべきリン酸塩イオンは、純粋な又は溶液形態の、リン酸、リン酸アルカリ、又は希土類と会合した陽イオンと可溶性の化合物を生成することが出来る他の金属元素のリン酸塩等の化合物から供給することができる。リン酸塩イオンは好ましくはリン酸アンモニウム（特にはリン酸ジアンモニウム又はリン酸モノアンモニウムである）の溶液の形で添加される。

リン酸塩イオンは反応媒体が1より大きい、好ましくは1.1~3の範囲の PO_4^{3-} /希土類、モル比を有するような量で存在する。

【0011】

用語「調整されたpH」は析出媒体（反応媒体）のpHが、塩基又は緩衝溶液を媒体に添加することにより一定に又は実質的に一定に保持されるような特定値に維持されることを意味する。媒体のpHはこうして設定値の周りにせいぜい0.5pH、好ましくは0.1pH以内の変動幅しか有しない。

40

【0012】

希土類の塩及びリン酸塩イオンの混合溶液は、沈殿物を生じる。この析出物は析出が約2~6のpHで行われる時、混合が完了した後に、例えば約15分~約10時間、析出媒体中で熟成される。この熟成により別可能な生成物が生じる。この熟成工程は、析出媒体のpHが6より大きい場合には必要としない。しかし、熟成は析出物の別性を向上するために行うことができる。熟成は任意の温度、例えば15~100の温度範囲で実施することができる。

【0013】

50

pHは塩基化合物を添加することにより調整しうる。適当な塩基化合物としては金属水酸化物(NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、・・・)、水酸化アンモニウム、その他反応媒体に添加したときに媒体中に含まれる他の物質の1つに結合することにより析出物を生じることがない構成成分を有する他の塩基化合物などが挙げられる。好ましい塩基化合物はアンモニアであり、水溶液の形で有利に使用される。

【0014】

析出は好ましくは水性媒体中で、臨界的ではないが有利には周囲温度(15~25)から100の温度で実施される。反応媒体は析出が行われている間に攪拌される。得られる析出物は適当な手段、例えば過により反応媒体から分離される。析出物は水洗等により洗浄されて不純物を除去される。

10

【0015】

次いで析出物は水に分散される。最後に少なくとも一種の上記希土類の塩とリン酸以外の前記酸が、1に等しい最終の PO_4^{3-} /希土類モル比となるように添加される。添加は攪拌しながら必要なら加熱下を実施される。熟成は15分~1時間の範囲で実施できる。この最終工程の終点で、本発明の希土類リン酸塩の分散体またはゾルが得られる。このゾルは安定である。

【0016】

析出工程はまた本発明の好ましい第2の実施形態で実施できる。この第2の実施形態はEP特許出願EP-A-0581622号に記載されており、詳しくはそちらを参照されたい。

20

【0017】

この方法の第1工程は少なくとも一種の前記希土類塩第1溶液を、リン酸塩イオンを含む初期pH2未満の第2溶液に連続的に且つ攪拌しながら導入し、析出中に析出媒体のpHを2未満の値に制御する第1工程を含む。

第1の実施形態に関して説明した、析出パラメータ、特に希土類塩及びリン酸塩イオン(1より大きい PO_4^{3-} /希土類モル比)及びpHの制御がこの例にも当てはまる。

【0018】

しかしながら、反応体を導入する順序、より正確には可溶性の希土類塩の溶液はリン酸塩イオンを含有する溶液にゆっくりと連続的に導入しなければならない。さらに、リン酸塩イオンを含む溶液は初めに(つまり、希土類塩の溶液を導入する前)2以下の、好ましくは1~2のpHを有しなければならない。さらに、使用される溶液は当然にはこのようなpHを持たないが、pHは塩基(例えばリン酸初期溶液の場合)を添加するが、または酸(例えばリン酸ジアンモニウムの場合)を添加することにより適当な所望値に調整することができる。

30

【0019】

次に、希土類塩を含有する溶液の導入中に、析出媒体のpHを徐々に減少させる。さらに、所望の一定作業値に析出媒体のpHを維持するためには、2以下、好ましくは1~2の範囲になければならず、塩基化合物を同時にこの媒体に導入する。

反応の終点では、析出物が回収され、第1の実施形態と同様にして処理されて本発明のゾルを得る。

40

【0020】

本発明はまた、上記のゾルまたは上記の方法で得られたゾルを含有している懸濁液より成る研磨液に関する。この懸濁液は例えば製ガラス、釉薬、板ガラス、テレビスクリーン、眼鏡等の分野でガラス研磨に使用でき、或いはセラミック材料や他のガラス材の研磨に使用できる。より特定的にはこの懸濁液はエレクトロニクス工業の分野でCMP型の研磨に使用することができる。この場合に、この懸濁液はマイクロプロセッサを製造するのに使用される金属基材の研磨に特に適している。これらの基板は銅、アルミニウム、窒化タンまたはタングステンから製造されたものである。

【0021】

一般に本発明のゾルのような研磨性を有する化合物の他に、この懸濁液はさらに分散剤や

50

酸化剤等の添加剤を含む。

本発明のゾルはまた例えば金属基材、例えば鋼基材表面の腐食防止剤として使用することもできる。

処理前の基材の条件は従来行われている脱脂と浄化処理のほかには格別の処理を必要としない。基材は予備酸化されていても良いし、されていなくても良い。

【0022】

基材への付着は、通常の塗布技術、例えばディッピングまたはスプレーなどの方法によりゾルを直接に付着させることで実施できる。

基材は次に熱処理により、特に水を除去しなければならない。

熱処理は一般に最大でも600の温度で行われる。この温度は基材の性質に依存するが、例えば400以下と言ったより低い温度でも良い。 10

最後に本発明のゾルは例えばプラスチック材中で耐UV剤としても使用できる。

【0023】

本発明を限定するものでない実施例を次に説明する。

実施例1

この例は本発明のリン酸セリウムゾルの製造を例示する。

先ず2mol/Lのリン酸溶液を60に加熱し、6mol/LのアンモニウムによりpH1.5まで予備中和した。2mol/Lの硝酸セリウム溶液を1時間かけて連続的に添加した。溶液の量を PO_4^{3-} /希土類のモル比が1.1となるように定めた。反応媒体のpHを6mol/L濃度のアンモニアを添加することにより1.5に調整した。析出したリン酸セリウムの最終濃度は0.75mol/Lであった。 20

【0024】

反応混合物を60で30分間熟成した。これをろ別し、冷水で洗浄した。次いでプッフナー(Puchner)フラスコ中で15分間乾燥した。

得られた湿りリン酸塩は $0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の過剰 PO_4^{3-} イオンを有した。このリン酸塩4.5kgを30Lの脱イオン水中に分散させ、次いで攪拌した後、974gの酢酸セリウムを添加し、それにより $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}$ 比を1にした。

混合物を周囲温度で30分間熟成した。

【0025】

ゾルの最終濃度は100g/Lのリン酸セリウムであり、pH4.8であった。 30

TEM顕微鏡分析の結果リン酸塩は長さ170nmまでで幅が5~20nmの針状結晶より成る粒子形を有することが示された。

【0026】

実施例2

実施例1の方法を、湿りリン酸塩が、厳密な化学量論量でリン酸セリウムに対し $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の過剰 PO_4^{3-} イオンを有するものになるまで行った。

189gのこのリン酸セリウムを1Lの脱イオン水中に分散し、20で攪拌した。

59gの硝酸セリウムをこの分散体に20で添加し、攪拌し、それにより PO_4^{3-} /希土類比を1にした。

混合物を20で30分間熟成した。 40

このゾルの最終濃度は110g/Lのリン酸セリウムであり、pHは1.4であった。

【0027】

実施例3

この実施例は本発明のリン酸ランタンの製造を例示する。リン酸ランタンの析出は上記例におけるリン酸セリウムのそれと同じように行った。得られた湿ったリン酸ランタンは厳密な化学量論量で表わして湿りリン酸ランタンに対し、 $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ の過剰 PO_4^{3-} イオンを有した。

170gの湿りリン酸ランタンを20で攪拌しながら脱イオン水1.1Lに分散した。

24gの酢酸ランタン $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$ をこの分散体に20で攪拌しながら添加して PO_4^{3-} /希土類比を1にした。 50

混合物は20 で30分間熟成した。

ゾルの最終濃度は100 g / Lのリン酸ランタンであり、そのpHは4.5であった。

【0028】

実施例4

出発原料は実施例3で得られた湿りリン酸ランタンであるが、厳密な化学量論量で表した湿りリン酸ランタンに対し $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol / g}$ の過剰 PO_4^{3-} イオンを有した。

113.6 gのリン酸ランタンを0.74 Lの脱イオン水中に20 で攪拌しながら分散した。

26.8 gの硝酸ランタン溶液を20 で攪拌しながら添加して PO_4^{3-} / 希土類比を1にした。

10

混合物を20 で20分間熟成した。

このゾルの最終濃度は100 g / Lのリン酸ランタンであり、そのpHは1.36であった。

【0029】

実施例5

この実施例は実施例1のゾルを研磨に使用する例である。

基板（ウェファー）をタングステン、電化チタン、銅またはアルミニウムで被覆したものを研磨した。

動作条件は次の通りであった。

4点平面化分析が行えるLOGITECH CMP機、

圧力2 psi ($1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$)

ゾルの濃度：1重量%、ゾル流量100 ml / 分

テーブル回転速度：33 rpm

結果は次表に示す通りであった。

【0030】

【表1】

基 板	Al	TiN ₂	Cu	W
除去速度 Å / min	5200	66	1410	21

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-147888(JP,A)

特開平08-294871(JP,A)

特開平04-130014(JP,A)

Ceramic Engineering & Science Proceedings, 1996年, Vol.17, No.4, p53-60

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 25/37

CA(STN)