

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6047395号
(P6047395)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 33/141 (2006.01)
C O 1 B 33/151 (2006.01)C O 1 B 33/141
C O 1 B 33/151

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-277817 (P2012-277817)
 (22) 出願日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 (65) 公開番号 特開2014-122123 (P2014-122123A)
 (43) 公開日 平成26年7月3日 (2014.7.3)
 審査請求日 平成27年9月14日 (2015.9.14)

(73) 特許権者 000190024
 日揮触媒化成株式会社
 神奈川県川崎市幸区堀川町 580番地
 (74) 代理人 100137589
 弁理士 右田 俊介
 (74) 代理人 100160864
 弁理士 高橋 政治
 (72) 発明者 中山 和洋
 福岡県北九州市若松区北湊町 13-2 日
 挥触媒化成株式会社 北九州事業所内
 (72) 発明者 中島 昭
 福岡県北九州市若松区北湊町 13-2 日
 挥触媒化成株式会社 北九州事業所内
 審査官 山崎 直也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度シリカゾルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

珪酸アルカリ水溶液にイオン交換法を適用し、前記珪酸アルカリ水溶液に含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去して、酸性珪酸液を得る陽イオン除去工程と、

前記酸性珪酸液にキレートイオン交換樹脂を用いたイオン交換法を適用して、高純度珪酸液を得るキレートイオン交換工程と、

前記高純度珪酸液の一部をシード液、別の一部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合して、シリカ d r y 量での C u 濃度および N i 濃度がともに 100 ppb 以下の高純度シリカゾルを得るシリカゾル調合工程とを備え、

さらに、前記珪酸アルカリ水溶液、前記酸性珪酸液および前記高純度珪酸液からなる群から選ばれる少なくとも 1 つについて、プラスの電荷を有するフィルターを用いてろ過処理する操作を備える、高純度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、高純度シリカゾルおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、実質的に金属不純物 (Fe、Cr、Ni、Cu 等) を含まないシリカゾルが提案

されている。このような高純度シリカゾルは、例えば半導体シリコンウェハ等の電子材料の研磨剤として好ましく利用することができる。シリカゾル中に上記のような金属不純物を含むと、研磨加工時に金属不純物がウェハ内部に拡散し、ウェハ品質が劣化する。そして、このようなウェハを用いて形成された半導体デバイスの性能は著しく低下する。

【0003】

従来、提案された高純度シリカゾルとしては、例えば特許文献1～3に記載のものが挙げられる。

特許文献1には、珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調製し、前記活性珪酸水溶液とキレート化剤とを接触させた後、コロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過によりシリカを濃縮すると同時にキレート化された金属不純物を除去することを特徴とするコロイダルシリカの製造方法が記載されている。そして、このような製造方法によって、シリカ当たりのCuの含有率が100ppb以下、またはシリカ当たりのNiの含有率が1000ppb以下であるコロイダルシリカが得られると記載されている。10

【0004】

特許文献2には、アルカリ金属ケイ酸塩や活性ケイ酸の水溶液に強酸又は強酸の塩を添加した溶液を調製する工程と、次に当該溶液をイオン交換樹脂で処理する工程と、次に当該イオン交換によって得られた溶液に同様な工程から得られた当該溶液を添加する事によってシリカゾルを調製する工程と、次に得られたシリカゾルをイオン交換樹脂で処理する工程と、更に得られたシリカゾルにアンモニアを添加する工程とからなる製造方法が記載されている。そして、このような製造方法によれば、不純物として多価金属酸化物を含むアルカリ金属ケイ酸塩から、10～30mμの範囲内の平均粒子径を持ったコロイダルシリカであり、かつSiO₂濃度が30～50重量%であり、かつシリカに対するシリカ以外の他の多価金属酸化物の含有量が300ppm以下である安定な水性シリカゾルを効率的に製造することができると記載されている。20

【0005】

特許文献3には、水ガラスを陽イオン交換処理してシリカ水溶液を得る第1工程と、得られたシリカ水溶液に酸および過酸化水素を添加して再度陽イオン交換処理を行う第2工程と、前工程で得られたシリカ水溶液をアンモニア性アルカリと混合し、これをコロイダルシリカ化する第3工程と、を含むことを特徴とする高純度コロイダルシリカの製造方法が記載されている。そして、このような製造方法によって、シリコンウェハーの研磨材、セラミックファイバーの結合材、ブラウン管製造における蛍光体の接着バインダー、電池中の電解液のゲル化剤など、様々な用途に好適に使用可能な十分に高純度のコロイダルシリカおよび高純度合成石英粉を得ることができると記載されている。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-294417号公報

【特許文献2】特開平6-16414号公報

【特許文献3】特開2002-173314号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、金属不純物の含有率がより低い高純度シリカゾルの開発が望まれる。

また、従来、水ガラスから高純度シリカゾルを得ることは困難であったが、これで可能にできれば好ましい。

【0008】

本発明は、原料として水ガラスを用いることが可能で、従来よりも、金属不純物としてのCuおよびNiの含有率が低い高純度シリカゾルを得ることができる製造方法を提供することを目的とする。また、金属不純物としてのCuおよびNiの含有率が低い高純度シ40

50

リカゾルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は上記の課題を解決するため鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は、以下の(1)～(5)である。

(1) 硅酸アルカリ水溶液にイオン交換法を適用し、前記硅酸アルカリ水溶液に含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去して、酸性硅酸液を得る陽イオン除去工程と、

前記酸性硅酸液にキレートイオン交換樹脂を用いたイオン交換法を適用して、高純度硅酸液を得るキレートイオン交換工程と、

前記高純度硅酸液の一部をシード液、別の一部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合して、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下で、高純度シリカゾルを得るシリカゾル調合工程とを備え、

さらに、前記硅酸アルカリ水溶液、前記酸性硅酸液および前記高純度硅酸液からなる群から選ばれる少なくとも1つについて、プラスの電荷を有するフィルターを用いてろ過処理する操作を備える、高純度シリカゾルの製造方法。

(2) 平均粒子径が2～300nmであり、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下である、高純度シリカゾル。

(3) 上記(1)に記載の製造方法によって得られる、上記(2)に記載の高純度シリカゾル。

(4) 上記(3)に記載の高純度シリカゾルを含む、研磨用組成物。

(5) 研磨促進剤、界面活性剤、複素環化合物、pH調整剤および緩衝剤からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、上記(4)に記載の研磨用組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、原料として水ガラスを用いることが可能で、従来よりも金属不純物としてのCuおよびNiの含有率が低い高純度シリカゾルを得ることができる製造方法を提供することができる。また、金属不純物としてのCuおよびNiの含有率が低い高純度シリカゾルを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明について説明する。

本発明は、硅酸アルカリ水溶液にイオン交換法を適用し、前記硅酸アルカリ水溶液に含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去して、酸性硅酸液を得る陽イオン除去工程と、前記酸性硅酸液にキレートイオン交換樹脂を用いたイオン交換法を適用して、高純度硅酸液を得るキレートイオン交換工程と、前記高純度硅酸液の一部をシード液、別の一部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合して、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下の高純度シリカゾルを得るシリカゾル調合工程とを備え、さらに、前記硅酸アルカリ水溶液、前記酸性硅酸液および前記高純度硅酸液からなる群から選ばれる少なくとも1つについて、プラスの電荷を有するフィルターを用いてろ過処理する操作を備える、高純度シリカゾルの製造方法である。

このような高純度シリカゾルの製造方法を、以下では「本発明の製造方法」ともいう。

【0012】

また、本発明は、平均粒子径が2～300nmであり、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下である、高純度シリカゾルである。

このような高純度シリカゾルを、以下では「本発明のシリカゾル」ともいう。

【0013】

本発明の製造方法によって、本発明のシリカゾルを得ることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

初めに、本発明の製造方法について説明する。

本発明の製造方法では、陽イオン除去工程、キレートイオン交換工程およびシリカゾル調合工程からなる群から選ばれる少なくとも1つの工程において、前記珪酸アルカリ水溶液、前記酸性珪酸液および前記高純度珪酸液からなる群から選ばれる少なくとも1つについて、プラスの電荷を有するフィルターを用いてろ過処理する操作を行う。すなわち、次に示す操作[1]～[3]の少なくとも1つを行う。なお、「プラスの電荷を有するフィルターを用いたろ過処理」を、以下では単に「ろ過処理」ともいう。

【0015】

<操作[1]>

操作[1]は、陽イオン除去工程において、初めに珪酸アルカリ水溶液を用意し、前記ろ過処理を施す操作である。このような操作を行った後、イオン交換法を適用し、前記珪酸アルカリ水溶液に含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去して、酸性珪酸液を得る。10

なお、初めに用意した珪酸アルカリ水溶液に、水を添加して珪酸アルカリの濃度を調整した後にろ過処理を施してもよい。

【0016】

<操作[2]>

操作[2]は、キレートイオン交換工程において、初めに、酸性珪酸液に前記ろ過処理を施す操作である。このような操作を行った後、キレートイオン交換樹脂を用いたイオン交換法を適用して、高純度珪酸液を得る。20

なお、陽イオン除去工程における最後に行う操作として、得られた酸性珪酸液に前記ろ過処理を施す操作は、操作[2]に該当する。

【0017】

<操作[3]>

操作[3]は、シリカゾル調合工程において、初めに、高純度珪酸液に前記ろ過処理を施す操作である。このような操作を行った後、得られたろ液としての高純度珪酸液の一部をシード液、別の一部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合して、シリカ d r y 量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下の高純度シリカゾルを得る。

なお、キレートイオン交換工程における最後に行う操作として、得られた高純度珪酸液に前記ろ過処理を施す操作は、操作[3]に該当する。30

【0018】

本発明の製造方法において、プラスの電荷を有するフィルターとは、ゼータ電位計(例えば大塚電子社製ELSZ-1000)を用いて測定した、pHが3.0の時のフィルターのゼータ電位がプラスのもの(ゼロは含まない)を示す。なおゼータ電位の測定時のpH調整は、純水に0.1規定の塩酸を添加してpHを3.0に調整した。

【0019】

<陽イオン除去工程>

本発明の製造方法が備える陽イオン除去工程について説明する。

本発明の製造方法が備える陽イオン除去工程は、珪酸アルカリ水溶液にイオン交換法を適用し、前記珪酸アルカリ水溶液に含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去して、酸性珪酸液を得る工程である。40

【0020】

陽イオン除去工程では、初めに、珪酸アルカリを含有する珪酸アルカリ水溶液を用意する。

【0021】

珪酸アルカリ水溶液は、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム等の珪酸アルカリが水に溶解したものである。ここでアルカリとはアルカリ金属(Li、Na、K、Rb、CsおよびFr)を意味するものとする。

珪酸アルカリ水溶液として、珪酸ナトリウムが水に溶解した、いわゆる水ガラスを用い50

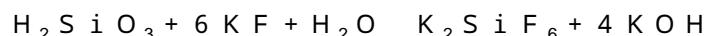
ることができる。

【0022】

珪酸アルカリ水溶液に含まれる SiO_2 濃度は特に限定されないが、15～30質量%であることが好ましく、20～28質量%であることがより好ましく、22～26質量%であることがさらに好ましい。

【0023】

ここで、珪酸アルカリ水溶液に含まれる SiO_2 濃度は、珪酸アルカリ水溶液に塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した後、フッ化カリウム溶液を加えて、生ずるアルカリ分を塩酸で滴定して求める。なお、具体的には次のような反応に基づいて SiO_2 濃度を測定する。



【0024】

また、珪酸アルカリ水溶液に含まれるアルカリ濃度は、例えば珪酸ナトリウム水溶液の場合は、珪酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えて中和し、さらに過剰に加え、水酸化ナトリウム溶液で逆滴定して Na_2O を定量し、これを用いて算出する。他のアルカリの場合も同様にして測定して、アルカリ濃度を算出する。

【0025】

前記珪酸アルカリ水溶液を得る方法は特に限定されない。例えば従来公知の方法で得ることができる。例えば固体の珪酸ナトリウム（珪酸ナトリウムカレット等）を純水や水酸化ナトリウム水溶液中で溶解して得ることができる。例えば高温（例えば150以上）において、十分な時間（例えば30分以上）、純水、あるいは必要に応じて水酸化ナトリウムなどを添加して、珪酸ナトリウムカレットを溶解して珪酸ナトリウム水溶液を得ることができる。

【0026】

また、前記珪酸アルカリ水溶液は、 SiO_2 とアルカリ酸化物とのモル比（ SiO_2 モル数 / アルカリ酸化物モル数）が1～7であることが好ましく、2～6であることがより好ましく、2.5～5であることがより好ましく、3.0～3.5であることがさらに好ましい。モル比が低過ぎる場合は、陽イオン交換で除去するアルカリ金属量が増えるため、経済的ではないためである。また高過ぎる場合は、珪酸アルカリ水溶液の安定性が低いため、実用的ではないためである。

【0027】

陽イオン除去工程では、このような珪酸アルカリ水溶液にイオン交換法を適用し、ここに含まれる陽イオン成分の少なくとも一部を除去する。

ここでイオン交換法は特に限定されず、例えば従来公知の方法を適用することができる。例えば、陽イオン交換樹脂を用いた方法が挙げられる。

このようにして、陽イオン成分の少なくとも一部を除去された（通常、陽イオン成分のほとんどが除去された）酸性珪酸液を得ることができる。

【0028】

得られた酸性珪酸液に含まれる SiO_2 濃度は1～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましく、2～8質量%であることがさらに好ましい。

【0029】

なお、酸性珪酸液に含まれる SiO_2 濃度は、酸性珪酸液を1000で1時間焼成した強熱残分（固形分）の全量が SiO_2 であるとして、この質量から算出して求めた値とする。

【0030】

<キレートイオン交換工程>

次に、本発明の製造方法が備えるキレートイオン交換工程について説明する。

本発明においてキレートイオン交換工程は、前記酸性珪酸液にキレートイオン交換樹脂を用いたイオン交換法を適用して、高純度珪酸液を得る工程である。

【0031】

10

20

30

40

50

前記酸性珪酸液をキレートイオン交換樹脂に、好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $1.5 \sim 5.0 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 4 \text{ h}^{-1}$ の空間速度で通液することが好ましい。

【0032】

このようなキレートイオン交換工程によって、高純度珪酸液を得ることができる。

【0033】

<シリカゾル調合工程>

次に、本発明の製造方法が備えるシリカゾル調合工程について説明する。

本発明の製造方法においてシリカゾル調合工程は、前記高純度珪酸液の一部をシード液、別の一¹⁰部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合して、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに 100 ppb 以下の高純度シリカゾルを得る工程である。

【0034】

シリカゾル調合工程では、前記高純度珪酸液の一部をシード液、別の一¹⁰部をフィード液とし、前記シード液をアルカリ性に調整した後、これを前記フィード液と混合する。

前記高純度珪酸液の一部をシード液とした後、このシード液にアルカリを添加して溶液をアルカリ性、具体的にはpHを $10 \sim 13$ （好ましくは $11 \sim 12$ ）に調整した後、これを好ましくは $20 \sim 98$ （より好ましくは $50 \sim 95$ 、さらに好ましくは $80 \sim 90$ ）に保持しながら前記フィード液を添加することで、フィード液と混合することができる。²⁰

ここでフィード液は、好ましくは $1 \sim 30$ 、より好ましくは $1 \sim 20$ として、シード液に添加する。

【0035】

好ましくは上記のようなpHおよび温度に調整したシード液へ、フィード液を徐々に添加していくと、シード液中でシリカ微粒子が成長し、シリカゾルが得られる。

シード液中へフィード液を添加した後、数時間程度、高温（ $80 \sim 90$ 程度）で保持すると、シリカ微粒子が成長し易いので好ましい。

【0036】

このようなシリカゾル調合工程によって、シリカdry量でのCu濃度（質量濃度）およびNi濃度（質量濃度）がともに 100 ppb 以下の高純度シリカゾルを得ることができます。³⁰

ここでシリカdry量でのCu濃度およびNi濃度は、後述する本発明のシリカゾルの場合と同様に低いことが好ましい。また、後述する本発明のシリカゾルと同様の平均粒子径を有することが好ましい。

なお、また、シリカdry量とは、シリカ含有物（ここでは高純度シリカゾル）におけるSiO₂の質量に対する測定対象物（ここではCuおよびNi）の質量の比の値を意味するものとする。以下、本発明においてシリカdry量とは、このような意味で用いるもとする。

【0037】

高純度シリカゾルにおけるSiO₂濃度（質量%）は、高純度シリカゾルに硫酸を加え、蒸発乾固させた後、強熱して質量を測定する。そして、さらに硫酸とフッ酸を加えた後、蒸発乾固して質量を測定した際の質量の減少分がシリカ（SiO₂）であるとして求めるものとする。⁴⁰

【0038】

また、高純度シリカゾルにおけるCu濃度およびNi濃度は、シリカゾルに硝酸とフッ酸を加えて加熱した後、蒸発乾固し、さらに硝酸と水を加えて加温溶解し、水を加えて一定量に希釈して、グラファイト原子吸光度計を用いて定量して求めた値とする。

このようにしてSiO₂濃度、Cu濃度およびNi濃度を求めた後、これらを用いて、SiO₂質量に対するCu質量またはNi質量の比として、シリカdry量のCu濃度およびNi濃度を求める。⁵⁰

【0039】

このようなシリカゾル調合工程によって得られた高純度シリカゾルを、限外ろ過膜を用いてろ過したり、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒（水）を蒸発させたりして、高純度シリカゾルに含まれる SiO_2 濃度を調整することができる。

【0040】

次に、本発明のシリカゾルについて説明する。

本発明のシリカゾルが含むシリカ微粒子の平均粒子径は 2 ~ 300 nm であり、5 ~ 100 nm であることが好ましく、10 ~ 80 nm であることがより好ましい。

【0041】

ここで、シリカ微粒子の平均粒子径はシアーズ法によって測定して得た値を意味するものとする。 10

シアーズ法とは次に説明する 1) ~ 6) の手順で行われる方法である。

1) SiO_2 として 1.5 g に相当する試料をビーカーに採取してから、25 の恒温反応槽に移し、純水を加えて液量を 90 ml にする。以下の操作は、25 に保持した恒温反応槽中にて行う。

2) pH 3.6 になるように 0.1 モル / L 塩酸水溶液を加える。

3) 塩化ナトリウムを 30 g 加え、純水で 150 ml に希釈し、10 分間攪拌する。

4) pH 電極をセットし、攪拌しながら 0.1 モル / L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH 4.0 に調整する。

5) pH 4.0 に調整した試料を 0.1 モル / L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、pH 8.7 ~ 9.3 の範囲での滴定量と pH 値を 4 点以上記録して、0.1 モル / L 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を X、その時の pH 値を Y として、検量線を作る。 20

6) 次の式 (3) から SiO_2 1.5 g 当たりの pH 4.0 ~ 9.0 までに要する 0.1 モル / L 水酸化ナトリウム水溶液の消費量 V (ml) を求め、下記式 (4) から比表面積を算定する。また、平均粒子径 D 1 (nm) は、式 (5) から求める。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad \dots (3)$$

$$SA1 = 29.0V - 28 \quad \dots (4)$$

$$D1 = 6000 / (\times SA1) \quad \dots (5) (\quad : 試料の密度)$$

但し、上記式 (3) における記号の意味は次の通りである。

A : SiO_2 1.5 g 当たり pH 4.0 ~ 9.0 までに要する 0.1 モル / L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (ml)

f : 0.1 モル / L 水酸化ナトリウム溶液の力価

C : 試料の SiO_2 濃度 (%)

W : 試料採取量 (g)

【0042】

本発明のシリカゾルは、シリカ d r y 量での Cu 濃度（質量濃度）が 100 ppb 以下であり、80 ppb 以下であることが好ましく、60 ppb 以下であることがより好ましく、40 ppb 以下であることがより好ましく、31 ppb 以下であることがさらに好ましい。

【0043】

また、本発明のシリカゾルは、シリカ d r y 量での Ni 濃度（質量濃度）が 100 ppb 以下であり、95 ppb 以下であることが好ましく、90 ppb 以下であることがより好ましく、88 ppb 以下であることがより好ましく、77 ppb 以下であることがさらに好ましい。 40

【0044】

また、本発明のシリカゾルは、炭素を実質的に含有しないことが好ましい。すなわち、本発明のシリカゾルにおける炭素含有率は 0.5 質量 % 以下であることが好ましい。この炭素含有率は、0.3 質量 % 以下であることがより好ましく、0.1 質量 % 以下であることがさらに好ましい。

ここで本発明のシリカゾルに含まれる炭素の含有率は、シリカゾルを炭素・硫黄分析装

10

20

30

40

50

置の高周波炉で燃焼し、燃焼生成物の CO、CO₂を赤外吸収方式によって検出して求めるものとする。

【0045】

なお、本発明のシリカゾルが含む SiO₂濃度、Cu濃度およびNi濃度は、前述の本発明の製造方法によって得られる高純度シリカゾルが含む SiO₂濃度、Cu濃度およびNi濃度の場合と同様に測定した値を意味するものとする。

【0046】

本発明のシリカゾルは、上記のような平均粒子径のシリカ微粒子を含み、上記のような Cu濃度およびNi濃度であるシリカゾルである。

本発明のシリカゾルにおける分散媒は特に限定されないが、水系であることが好ましく、水であることがより好ましい。 10

また、本発明のシリカゾルにおける固形分濃度も特に限定されないが、5～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、20～40質量%であることがさらに好ましい。

また、本発明のシリカゾルにおけるpHも特に限定されないが、8～12であることが好ましく、9～11であることがより好ましい。

本発明のシリカゾルはHCl、H₂SO₄やNaOH、KOH等の従来公知の安定剤を含むことができる。

【0047】

本発明のシリカゾルの製造方法は特に限定されないが、本発明の製造方法によって製造することが好ましい。 20

【0048】

本発明のシリカゾルは、研磨剤として好ましく用いることができる。

本発明のシリカゾルを含む研磨用組成物は、NiおよびCu濃度が従来のものよりも低いので、半導体シリコンウェハ等の電子材料の研磨剤として好ましく利用することができる。

このような研磨用組成物は、研磨促進剤、界面活性剤、複素環化合物、pH調整剤および緩衝剤からなる群から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

【実施例】

【0049】

<実施例1>

[珪酸ナトリウム水溶液の精製]

SiO₂濃度が24.06質量%、Na₂O濃度が7.97質量%で、Cu濃度（シリカdry量）が460ppb、Ni濃度（シリカdry量）が640ppbの珪酸ナトリウム水溶液を用意した。なお、SiO₂濃度およびNa₂O濃度は前述の方法で測定した。また、Cu濃度、Ni濃度は、ICP誘導結合プラズマ発光分光分析装置（SPS1200A、セイコー電子株式会社）を用いて測定した。

そして、この珪酸ナトリウム水溶液にSiO₂濃度が5.0質量%となるように純水を添加した。

【0050】

[酸性珪酸液]

得られた5.0質量%の珪酸ナトリウム水溶液18kgを、6Lの強酸性陽イオン交換樹脂（SK1BH、三菱化学社製）に空間速度3.0h⁻¹で通液させ、pHが2.7の酸性珪酸液18kgを得た。

得られた酸性珪酸液におけるSiO₂濃度を前述の方法で測定したところ、4.7質量%であった。

【0051】

[ろ過処理]

次に、酸性珪酸液18kgを、プラスの電荷を有する孔径0.2μmのフィルターAでろ過し、次いでプラスの電荷を有する孔径0.1μmのフィルターBでろ過した。 50

フィルター A およびフィルター B の詳細を第 1 表に示す。

【0052】

[高純度珪酸液]

次に、フィルター A およびフィルター B を用いてろ過した後の酸性珪酸液を、キレートイオン交換樹脂（C R - 11、三菱化学社製）に空間速度 3 . 0 h⁻¹で通液させ、pH が 2 . 7 の高純度珪酸液を得た。得られた高純度珪酸液の濃度を前述の方法で測定したところ、SiO₂濃度は 4 . 5 質量% であった。

【0053】

[高純度シリカゾルの製造]

上記のようにして得られた高純度珪酸液の一部（414 . 4 g）をシード液として取り出し、高純度珪酸液の別の一部（10 . 63 kg）をフィード液として取り出した。10

次に、純水 725 . 8 g に 5 質量% の水酸化カリウム水溶液 191 . 1 g を添加し、さらにシード液を添加し、加熱した。そして、83 となった後、30 分間保持し、当該温度を保持しながら、ここへフィード液を一定速度で 11 時間かけて添加した。そして、フィード液の全量をシード液へ添加した後、83 に保持するように 1 時間加熱し、室温まで冷却して高純度シリカゾルを得た。この高純度シリカゾルを旭化成ケミカルズ社製、限外膜（S I P - 1013）を用いて 12 質量% まで濃縮し、ついでロータリーエバポレーターで 30 質量% シリカ濃度まで濃縮した。

そして、得られた高純度シリカゾルの平均粒子径を前述のシアーズ法によって測定したところ 17 . 8 nm であった。20

また、得られた高純度シリカゾルにおける Cu 濃度（シリカdry量）および Ni 濃度（シリカdry量）を前述の方法で測定した。ここでグラファイト原子吸光度計として、バリアン社製、AA240Z を用いた。その結果、Cu 濃度（シリカdry量）が 21 ppb、Ni 濃度（シリカdry量）が 25 ppb であった。

処理内容を第 2 表に、得られた高純度シリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0054】

<実施例 2>

実施例 1 ではフィルター A と B を併用したが、実施例 2 ではその代わりに、プラスの電荷を有する孔径 0 . 1 μm のフィルター C を使用して実施した。そして、それ以外は、実施 1 と同様の操作を行い、同様の測定を行った。30

フィルター C の詳細を第 1 表に、処理内容を第 2 表に示す。

また、得られた高純度シリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0055】

<実施例 3>

実施例 1 ではフィルター A と B を併用したが、実施例 3 ではその代わりに、プラスの電荷を有する孔径 2 μm のフィルター D を使用して実施した。そして、それ以外は実施例 1 と同様の操作を行い、同様の測定を行った。

フィルター D の詳細を第 1 表に、処理内容を第 2 表に示す。

また、得られた高純度シリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。40

【0056】

<実施例 4>

[珪酸ナトリウム水溶液の精製]

実施例 1 において用いたものと同じ珪酸ナトリウム水溶液を用意した。

そして、この珪酸ナトリウム水溶液に SiO₂ 濃度が 5 . 0 質量% となるように純水を添加した。

【0057】

[ろ過処理]

次に、得られた 5 . 0 質量% の珪酸ナトリウム水溶液 18 kg を、プラスの電荷を有する孔径 0 . 2 μm のフィルター A でろ過し、次いでプラスの電荷を有する孔径 0 . 1 μm50

のフィルター B でろ過した。フィルター A およびフィルター B は、実施例 1 において用いたものと同じものである。

【0058】

[酸性珪酸液]

このようにして得られた 5.0 質量% の珪酸ナトリウム水溶液 18 kg を、6 L の強酸性陽イオン交換樹脂 (SK1BH、三菱化学社製) に空間速度 3.0 h⁻¹ で通液させ、pH が 2.7 の酸性珪酸液 18 kg を得た。

得られた酸性珪酸液における SiO₂ 濃度を前述の方法で測定したところ、4.7 質量% であった。

【0059】

[高純度珪酸液、高純度シリカゾルの製造]

次に、酸性珪酸液を、実施例 1 の場合と同様に、キレートイオン交換樹脂 (CR-11、三菱化学社製) に空間速度 3.0 h⁻¹ で通液させ、pH が 2.7 の高純度珪酸液を得た。得られた高純度珪酸液の濃度は、SiO₂ 濃度が 4.5 質量% であった。

そして実施例 1 の場合と同様の方法で高純度シリカゾルを製造した。すなわち、得られた高純度珪酸液の一部 (414.4 g) をシード液として取り出し、高純度珪酸液の別の一部 (10.63 kg) をフィード液として取り出し、純水に 5 質量% の水酸化カリウム水溶液 191.1 g を添加し、さらにシード液を添加し、加熱した。そして、83 となつた後、30 分間保持し、当該温度を保持しながら、ここへフィード液を一定速度で 11 時間かけて添加した。そして、フィード液の全量をシード液へ添加した後、83 に保持するように 1 時間加熱し、室温まで冷却して高純度シリカゾルを得た。この高純度シリカゾルを限外膜を用いて 12 質量% まで濃縮し、ついでロータリーエバボレーターで 30 質量% シリカ濃度まで濃縮した。

処理内容を第 2 表に、得られた高純度シリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0060】

<比較例 1>

実施例 1 において用いたものと同じ珪酸ナトリウム水溶液を用意した。

そして、この珪酸ナトリウム水溶液に SiO₂ 濃度が 5.0 質量% となるように純水を添加した。

そして、得られた 5.0 質量% の珪酸ナトリウム水溶液 18 kg を、6 L の強酸性陽イオン交換樹脂 (SK1BH、三菱化学社製) に空間速度 3.0 h⁻¹ で通液させ、酸性珪酸液 18 kg を得た。

得られた酸性珪酸液における SiO₂ 濃度を前述の方法で測定したところ、4.7 質量% であった。この酸性珪酸液を純水で 4.5 質量% に希釈した。

次に、このようにして得られた酸性珪酸液の一部 (414.4 g) をシード液として取り出し、酸性珪酸液の別の一部 (10.63 kg) をフィード液として取り出した。

そして、以降は実施例 1 と同様にして、純水に 5 質量% の水酸化カリウム水溶液 191.1 g を添加し、さらにシード液を添加し、加熱した。30 分間保持し、当該温度を保持しながら、ここへフィード液を一定速度で 11 時間かけて添加した。そして、フィード液の全量をシード液へ添加した後、83 に保持するように 1 時間加熱し、シリカゾルを得た。

そして、実施例 1 と同様の測定を行った。

その結果、得られたシリカゾルの平均粒子径は 17.6 nm であり、Cu 濃度 (シリカ d_{ry} 量) が 235 ppb、Ni 濃度 (シリカ d_{ry} 量) が 610 ppb であった。

処理内容を第 2 表に、得られたシリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0061】

<比較例 2>

実施例 1 において用いたものと同じ珪酸ナトリウム水溶液を用意した。

10

20

30

40

50

そして、この珪酸ナトリウム水溶液に SiO_2 濃度が 5 . 0 質量% となるように純水を添加した。

そして、得られた 5 . 0 質量% の珪酸ナトリウム水溶液 18 kg を、 6 L の強酸性陽イオン交換樹脂 (SK1BH、三菱化学社製) に空間速度 3 . 0 h^{-1} で通液させ、酸性珪酸液 18 kg を得た。得られた酸性珪酸液における SiO_2 濃度を前述の方法で測定したところ、 4 . 7 質量% であった。

次に、酸性珪酸液 18 kg をキレートイオン交換樹脂 (CR-11、三菱化学社製) に空間速度 3 . 0 h^{-1} で通液させ、pH が 2 . 7 のキレート樹脂イオン交換珪酸液を得た。 SiO_2 濃度は 4 . 5 質量% であった。

次に、このようにして得られたキレート樹脂イオン交換珪酸液の一部 (414 . 4 g) をシード液として取り出し、キレート樹脂イオン交換珪酸液の別の一部 (10 . 63 kg) をフィード液として取り出した。

そして、以降は実施例 1 と同様にして、純水に 5 質量% の水酸化カリウム水溶液 191 . 1 g を添加し、さらにシード液を添加し、加熱した。30分間保持し、当該温度を保持しながら、ここへフィード液を一定速度で 11 時間かけて添加した。そして、フィード液の全量をシード液へ添加した後、83 に保持するように 1 時間加熱し、シリカゾルを得た。

そして、実施例 1 と同様の測定を行った。

その結果、得られたシリカゾルの平均粒子径は 17 . 7 nm であり、Cu 濃度 (シリカ d r y 量) が 80 ppb、Ni 濃度 (シリカ d r y 量) が 150 ppb であった。

処理内容を第 2 表に、得られたシリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0062】

<比較例 3>

実施例 1 ではフィルター A と B を併用したが、比較例 3 ではその代わりに、プラスの電荷を持たない孔径 0 . 05 μm のフィルター E を使用して実施した。そして、それ以外は実施例 1 と同様の操作を行い、同様の測定を行った。

フィルター E の詳細を第 1 表に、処理内容を第 2 表に示す。

また、得られたシリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0063】

<比較例 4>

実施例 1 ではフィルター A と B を併用したが、比較例 4 ではその代わりに、プラスの電荷を持たない孔径 0 . 01 μm のフィルター F を使用して実施した。そして、それ以外は実施例 1 と同様の操作を行い、同様の測定を行った。

フィルター F の詳細を第 1 表に、処理内容を第 2 表に示す。

また、得られたシリカゾルの平均粒子径、Cu 濃度、Ni 濃度を第 3 表に示す。

【0064】

【表1】

第1表

フィルター	メーカー	型式	フィルター電荷	ろ過精度
A	住友3M株式会社	ゼータプラスECA 40QSH	プラス	0.2 μm
B	住友3M株式会社	ゼータプラスECA 20GN	プラス	0.1 μm
C	日本ポール株式会社	ボジタインUP NI	プラス	0.1 μm
D	アルコナイト社製	NanoCeram	プラス	2 μm
E	日本ポール株式会社	ウォーターフайн	マイナス	0.05 μm
F	日本ポール株式会社	PEクリーン	マイナス	0.01 μm

【0065】

【表2】

第2表

実施例 /比較例	フィルター 処理液	フィルター	キレートイオン交 換樹脂精製
実施例1	酸性珪酸液	A、B	有り
実施例2	酸性珪酸液	C	有り
実施例3	酸性珪酸液	D	有り
実施例4	水硝子(珪酸ナトリ ウム水溶液)	A、B	有り
比較例1	処理無し	—	無し
比較例2	処理無し	—	有り
比較例3	酸性珪酸液	E	有り
比較例4	酸性珪酸液	F	有り

【0066】

【表3】

第3表

	粒子径(nm)	シリカdry量Cu(ppb)	シリカdry量Ni(ppb)
実施例1	17.8	21	25
実施例2	17.6	24	88
実施例3	17.8	20	77
実施例4	17.5	31	74
比較例1	17.6	235	610
比較例2	17.7	80	150
比較例3	17.5	57	122
比較例4	17.7	52	240

【0067】

実施例1～4では、珪酸ナトリウム水溶液または酸性珪酸液を、プラスの電荷を有するフィルターでろ過処理する操作を行い、さらに酸性珪酸液をキレートイオン交換樹脂に通液させる操作を行った。このような実施例1～4において得られた高純度シリカゾルについては、シリカdry量でのCu濃度およびNi濃度がともに100ppb以下となった。具体的に、シリカdry量でのCu濃度が31ppb以下となり、かつ、シリカdry量でのNi濃度が88ppb以下となった。

【0068】

これに対して比較例1～4で得られたシリカゾルは、シリカdry量でのCu濃度が57～235ppbとなり、シリカdry量でのNi濃度が122～610ppbと高くなつた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-298276(JP,A)
特開2006-104354(JP,A)
特開2010-095568(JP,A)
特開2003-089786(JP,A)
特開2008-266080(JP,A)
特開2005-060219(JP,A)
特開2005-060217(JP,A)
特開平06-199515(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193