(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/169602 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/148 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009312

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 8 日(08.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-067149 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド (FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１ Aichi (JP).

(72) 発明者: 上原 有加里 (UEHARA, Yukari); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１ 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 梅田 剛宏 (UMEDA, Takehiro); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１ 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 大西 正悟 (ONISHI, Shogo); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１ 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/169602 A1

(54) **Title**: CATIONICALLY MODIFIED SILICA RAW MATERIAL DISPERSION

(54) 発明の名称 : カチオン変性シリカ原料分散液

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a cationically modified silica dispersion in which changes in viscosity over time are suppressed and to suppress variations in performance of products (e.g., abrasives) that use the dispersion as a raw material. [Solution] A cationically modified silica raw material dispersion that is stored with pH adjusted to less than 7.0.

(57) 要約: 【課題】カチオン変性シリカ分散液であって、時間経過による粘度の変化が抑制されるカチオン変性シリカ分散液を提供することを目的とし、ひいては、それを原料として使った製品（例えば、研磨剤）の性能のバラツキを抑制することを目的とする。 【解決手段】カチオン変性シリカ原料分散液であって、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている、カチオン変性シリカ原料分散液。

明　細　書

発明の名称 ： カチオン変性シリカ原料分散液

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン変性シリカ原料分散液に関する。

背景技術

[0002] 近年、ＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ；ＣＭＰ）法もその一つであり、ＬＳＩ製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線（ダマシン配線）形成において頻繁に利用される技術である。

[0003] ＣＭＰにおける研磨剤の砥粒の原料としては、シリカゾルが好適に使用されている。

[0004] しかし、シリカゾルは、酸性条件下で、シリカ同士が凝集してしまい、安定性に劣るといった問題が存在している。

[0005] その問題を解決しようと、シリカに対してカチオン変性を行う技術が存在する（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－１６２５３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のような、カチオン変性を行って得られたシリカゾルは、変性時にシランカップリング剤の凝集を防ぐため、ｐＨが弱アルカリ領域に調整され、最終的な仕上がりのｐＨも弱アルカリ領域となっており、市販品もそのように調整されている。

[0008] しかし、その状態でシリカゾルを保管すると、時間経過による粘度の変化

が生じることが分かった。粘度の変化が生じると、それを原料として使った製品（例えば、研磨剤）には性能のバラツキがあることが分かった。

[0009] よって、本発明は、カチオン変性シリカ分散液であって、時間経過による粘度の変化が抑制されるカチオン変性シリカ分散液を提供することを目的とし、ひいては、それを原料として使った製品（例えば、研磨剤）の性能のバラツキを抑制することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、その原因を追求すべく鋭意研究を積み重ねた。その過程で、アルカリ環境下でカチオン変性シリカを保管した場合、シリカゾルの粘度の変化が引き起こされていることを知見した。そして、カチオン変性シリカゾルの保管期間の長短によって、粘度に違いが生まれ、その結果が、研磨特性に影響を及ぼしているものと考えた。そして、研磨剤の粘度を、粘度調整剤で最終的に調整しても、研磨特性の影響を避けることはできないことも知見した。

[0011] そこで、本発明者らは、粘度に違いが出ることを抑制する方法について鋭意検討を行った。その結果、カチオン変性シリカゾル表面からシランカップリング剤が脱離しない酸性領域に調整して保管することで、粘度の変化を抑制できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0012] すなわち、カチオン変性シリカ原料分散液であって、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている、カチオン変性シリカ原料分散液によって上記課題が解決される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、カチオン変性シリカ分散液であって、時間経過による粘度の変化が抑制されるカチオン変性シリカ分散液を提供することができ、ひいては、それを原料として使った製品（例えば、研磨剤）の性能のバラツキを抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限

定されない。また、本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上Ｙ以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（２０～２５℃）／相対湿度４０～５０％ＲＨの条件で測定する。

[0015] （カチオン変性シリカ原料分散液）

本発明は、カチオン変性シリカ原料分散液であって、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている、カチオン変性シリカ原料分散液である。本発明の好ましい実施形態によれば、本発明は、研磨剤の調製に用いられるカチオン変性シリカ原料分散液であって、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている、カチオン変性シリカ原料分散液である。本発明を別の観点で考えれば、カチオン変性シリカ原料分散液は、ｐＨ７．０未満に調整されている原料分散液である。そして、当該原料分散液をｐＨ７．０未満に調整しておくことによって、時間経過による粘度の変化が抑制されるカチオン変性シリカ分散液を提供することができ、ひいては、それを原料として使った製品（例えば、研磨剤）の性能のバラツキを抑制することができる。

[0016] 本発明の好ましい実施形態によれば、このカチオン変性シリカ原料分散液は、砥粒の原料となる、カチオン変性されたシリカの分散液を意味する。本発明の好ましい実施形態によれば、このカチオン変性シリカ原料分散液は、塗料用ビヒクル、バインダー、ナノパウダー、紙、繊維、鉄鋼等の分野で物性改良剤、無機質バインダーの原料となる、カチオン変性されたシリカの分散液を意味する。ここでカチオン変性とは、シリカ粒子の表面にカチオン性基（例えば、アミノ基または４級カチオン基）が結合した状態を意味する。

[0017] （シリカ）

シリカとしては、研磨傷の発生を抑制する観点から、コロイダルシリカを用いることが好ましい。

[0018] コロイダルシリカは、例えば、ゾルゲル法によって製造されたものでありうる。ゾルゲル法によって製造されたコロイダルシリカは、半導体中に拡散性のある金属不純物や塩化物イオン等の腐食性イオンの含有量が少ないため好ましい。ゾルゲル法によるコロイダルシリカの製造は、従来公知の手法を

用いて行うことができ、具体的には、加水分解可能なケイ素化合物（例えば、アルコキシシランまたはその誘導体）を原料とし、加水分解・縮合反応を行うことにより、コロイダルシリカを得ることができる。このケイ素化合物としては、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0019] （カチオン変性）

本発明によれば、シリカは、カチオン変性されている。そして、本発明の好ましい実施形態によれば、カチオン変性が、アミノ基修飾によるものである。かかる実施形態によれば、本発明の効果をより高めることができる。

[0020] ここで、シリカをカチオン変性するには、シリカに、カチオン性基を有するシランカップリング剤を加えて、所要温度で、所要時間反応させればよい。

[0021] この際、用いられるシランカップリング剤としては、特に制限されないが、例えば、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン（３－アミノプロピルトリメトキシシラン）、γ－トリエトキシシリル－Ｎ－（α，γ－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－β－アミノエチル－γ－アミノプロピルトリエトキシシランの塩酸塩、オクタデシルジメチル－（γ－トリメトキシシリルプロピル）－アンモニウムクロライド等が挙げられる。なかでも、コロイダルシリカとの反応性が良好であることから、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシランが好ましく用いられる。なお、本発明において、シランカップリング剤は、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されても

よい。

[0022] なお、シランカップリング剤は、親水性有機溶媒で希釈して、シリカに加えることが好ましい。親水性有機溶媒で希釈することによって、凝集物の生成を抑制することができる。

[0023] シランカップリング剤を親水性有機溶媒で希釈する場合、シランカップリング剤１質量部当り、５～５０質量部、好ましくは１０～２０質量部の親水性有機溶媒に希釈すればよい。

[0024] 親水性有機溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールなどを例示することができる。

[0025] シランカップリング剤の使用量は特に限定されないが、シリカに対して、０．０１～３．０質量%、好ましくは０．１～１．０質量%程度である。

[0026] シランカップリング剤でシリカをカチオン変性する際の処理温度は特に限定されず、室温（例えば、２５℃）から、シリカを分散する分散媒の沸点程度の温度であればよく、具体的には０～１００℃、好ましくは室温（例えば、２５℃）～９０℃程度とされる。また、時間は、０．２～４８時間程度、好ましくは２～１２時間程度とされる。このような加熱による処理は、還流させながら行うことが好ましい。

[0027] （分散液）

上記のようにして得られたカチオン変性シリカの分散液において、当該カチオン変性シリカの平均一次粒子径、平均二次粒子径、および粒度分布や、当該分散液における含有量等については、公知の条件を適宜参照して適用することができる。

[0028] また、カチオン変性シリカ原料分散液に用いられる分散媒は、特に制限されず、有機溶媒、水等が用いられる。水としては、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。

[0029] なお、本発明において、ｐＨ７．０未満に調整して保管される対象である

カチオン変性シリカ原料分散液は、市販品があれば、それを購入して準備してもよい。

[0030] （ｐＨ）

本発明のカチオン変性シリカ原料分散液は、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている。本発明の実施形態において、カチオン変性シリカ原料分散液の保管時のｐＨは７．０未満であれば特に制限されないが、粘度変化抑制の効果を効率よく発揮させる観点から、６．０以下であることが好ましく、５．０以下であることがより好ましく、４．０以下であることがさらに好ましい。

[0031] 上記のように、本発明の好ましい実施形態によれば、ｐＨ４．０以下に調整されている。かかる実施形態によれば、粘度変化抑制の効果をより効率よく発揮することができる。なお、ｐＨの下限としても特に制限はされないが、容器腐食や保管安全性の観点で、１．０以上、あるいは、１．１以上であることが好ましく、２．０超も好ましい。なお、本発明におけるｐＨの値は、実施例に記載の条件で測定した値を言うものとする。

[0032] 本発明のカチオン変性シリカ原料分散液のｐＨを調整するためには、ｐＨ調整剤が用いられる。

[0033] ｐＨ調整剤の具体例としては、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよいが、例えば、硫酸、硝酸、硫酸ジメチル、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等の無機酸；クエン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、２－ヒドロキシイソ酪酸、３－ヒドロキシイソ酪酸および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等の有機硫酸等の有機酸等が挙げられる。また、上記の酸で２価以上の酸（たとえば、硫酸、炭酸、リン酸、シュウ酸など）の場合、プロトン（H^+）が１つ以上放出できるようであれば、塩の状態でもよい。具体的には、例えば、炭酸水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウム（カウンター陽イオンの種類は基本的に何でもよいが

、弱塩基の陽イオン（アンモニウム、トリエタノールアミンなど）が好ましい）。

[0034] 中でも、研磨剤に適用した際、被研磨面の溶解を促進しないため、硫酸、硝酸、硫酸ジメチル、リン酸が好ましく、被研磨面の腐食の観点から、硝酸、リン酸がより好ましい。なお、ｐＨを７．０未満に調整する際、必要に応じて、塩基性のｐＨ調整剤（例えば、アンモニア等）を併用してもよい。

[0035] （保管、保管方法）

本発明のカチオン変性シリカ原料分散液は、ｐＨ７．０未満に調整して保管されている。ここで、本発明の好ましい実施形態によれば、カチオン変性シリカ原料分散液の保管とは、撹拌等の操作を行わずに、静置または放置（輸送を含む）され、製品（例えば、研磨剤）の製造（調製）に用いられるまでの状態を言う。

[0036] なお、本発明における「ｐＨ７．０未満に調整して保管されている」の概念には、カチオン変性シリカ原料分散液の物性等を測定するためにｐＨ７．０未満に調整された状態は含まれない。その理由は、物性等を測定するためにｐＨ７．０未満に調整されたカチオン変性シリカ原料分散液は、研磨剤の調製に用いられるものではなく、単に、物性等の測定のために供される試料に過ぎないからである。

[0037] 本発明において、通常、保管の始期は、カチオン変性シリカ原料分散液が作製された後、撹拌等の操作を行わずに、静置または放置されることが開始された点であり、保管の終期は、本発明の好ましい実施形態によれば、製品（例えば、研磨剤）の製造（調製）に供された点である。

[0038] 保管条件として、好ましい環境は、常圧（大気圧）である。また、温度は、好ましくは５～８０℃であり、より好ましくは１５～５０℃であり、さらに好ましくは２０～４３℃である。また、相対湿度は、好ましくは１５～７０％ＲＨであり、より好ましくは２０～５５％ＲＨであり、さらに好ましく、２５～４５％ＲＨである。

[0039] 保管期間としても特に制限されないが、例えば、１時間～３６０日程度、

１日～１８０日程度、２日～３０日程度、あるいは、３日～７日程度である。

[0040] なお、本発明において、カチオン変性シリカ原料分散液は、作製された後、遅滞なく、ｐＨ７．０未満に調整しておくことが好ましいが、前記始期から前記終期までの全期間に亘ってｐＨ７．０未満に調整しておかなければならないものではない。本発明の好ましい実施形態によれば、例えば、ｐＨが弱アルカリ領域（通常、ｐＨ８．０～９．０程度、あるいは、ｐＨ８．０～１０．０程度）に調整されているカチオン変性シリカ原料分散液を準備（例えば、市販品の購入）した後は、遅滞なく、ｐＨ７．０未満に調整し、製品（例えば、研磨剤）の製造（調製）に供されるまで静置または放置しておくことも「ｐＨ７．０未満に調整して保管されている」の概念の範疇である。

[0041] ただし、カチオン変性シリカ原料分散液は、作製された後、経時的に粘度の変化が進むものと考えられるため、なるべく早くｐＨ７．０未満に調整しておくことが好ましい。

[0042] このように、本発明においては、カチオン変性シリカ原料分散液の保管方法であって、ｐＨ７．０未満に調整して保管することを有する、カチオン変性シリカ原料分散液の保管方法も提供される。

[0043] （研磨剤の製造方法）

本発明においては、上記のｐＨ７．０未満に調整して保管されたカチオン変性シリカ原料分散液を、研磨剤の原料として準備する、準備工程を有する、研磨剤の製造方法が提供される。

[0044] かかる研磨剤の製造方法は、特に制限されないが、上記のように、ｐＨ７．０未満に調整して保管されたカチオン変性シリカ原料分散液を、研磨剤の原料として準備し、カチオン変性シリカと、必要に応じて他の成分とを、分散媒中で攪拌混合することによって得ることができる。かかる分散媒としては、上記で挙げたものが好ましい。本発明の好ましい実施形態によれば、前記研磨剤は、カチオン変性シリカの合成に用いられた原料由来成分およびｐＨ７．０未満にするために用いられたｐＨ調整剤以外の成分を含みうる。よ

って、本発明においては、カチオン変性シリカの合成に用いられた原料由来成分およびｐＨ７．０未満にするために用いられたｐＨ調整剤以外の成分を含む製品（例えば、研磨剤）が提供される。

[0045] なお、他の成分としては、研磨用途に応じて決められ、特に制限されないが、ｐＨ調整剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤、水溶性高分子、防カビ剤等の成分が挙げられる。ただし、通常、研磨剤は、カチオン変性シリカ原料分散液に、ｐＨ調整剤を添加することによって、当該カチオン変性シリカ原料分散液とは異なるｐＨに調整されうる。また、例えば、下記で説明する研磨対象物として、タングステンを含む材料を研磨する場合、研磨剤は、カチオン変性シリカ原料分散液と、酸化剤、防食剤を混合することによって調製されうる。

[0046] 各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、１０～４０℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

[0047] なお、本発明の好ましい実施形態によれば、前記準備工程は、カチオン変性シリカ原料分散液の粘度の変化率を確認する、確認工程を有することが好ましい。かような工程を行うことによって、性能のバラツキを抑制することができるカチオン変性シリカ原料分散液であることを確認することができ、ユーザに対して更なる信頼性を与えることができる。

[0048] かかる変化率とは、前記保管の期間における任意の２点の粘度の変化率であって、相対的に高い粘度の数値を、相対的に低い粘度の数値で除した値（仮に、両者の数値が同じであれば、１．００となる）を言う。

[0049] 例えば、カチオン変性シリカ原料分散液の市販品（ｐＨ：上記の弱アルカリ領域）を購入した後、好ましくは遅滞なく、ｐＨ７．０未満に調整して粘度の測定を行い、また、研磨剤の原料として供する前、好ましくは直前に、再度、粘度の測定を行い、相対的に高い粘度の数値を相対的に低い粘度数値で除すことで、変化率を算出することができる。

[0050] 本発明の好ましい実施形態において、前記確認工程では、かかる変化率が

、好ましくは１．１０以下、より好ましくは１．０８以下、さらに好ましくは１．０６以下になっていることを確認する。下限としては特に制限されないが、本発明の技術的効果が十分に発揮された場合における、両者の数値が同じになったときの「１．００」である。このように、確認工程を行った後、保管されたカチオン変性シリカ原料分散液を、研磨剤の調整に供することによって、研磨性能のバラツキを有意に低減することができる。

[0051] （研磨方法、基板の製造方法）

本発明においては、上記の研磨剤の製造方法によって研磨剤を得、それを使って研磨対象物を研磨する、研磨方法が提供される。また、本発明においては、研磨方法を有する、基板の製造方法も提供される。本発明の研磨方法を用いて、研磨前の基板を研磨することによって、性能が安定した基板を提供することができる。

[0052] （研磨対象物）

研磨対象物としては、特に制限されず、含ケイ素材料や、各種金属材料等などが挙げられる。

[0053] 含ケイ素材料としては、酸化ケイ素膜、ＢＤ（ブラックダイヤモンド：ＳｉＯＣＨ）、ＦＳＧ（フルオロシリケートグラス）、ＨＳＱ（水素シルセスキオキサン）、ＣＹＣＬＯＴＥＮＥ（ベンゾシクロブテン樹脂）、ＳｉＬＫ（水素化シルセスキオキサン）、ＭＳＱ（Ｍｅｔｈｙｌ ｓｉｌｓｅｓｑｕｉｏｘａｎｅ）などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物；窒化ケイ素膜、ＳｉＣＮ（炭窒化ケイ素）などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物；ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、ｎ型ドープ単結晶シリコン、ｐ型ドープ単結晶シリコンなどのケイ素－ケイ素結合を有する研磨対象物などが挙げられ、各種金属材料としては、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タングステン等などが挙げられる。

[0054] 研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けてあり、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。

[0055] 前記研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨剤が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

[0056] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度は、１０～５００ｒｐｍが好ましく、キャリア回転速度は、１０～５００ｒｐｍが好ましく、研磨対象物を有する基板にかける圧力（研磨圧力）は、０．１～１０ｐｓｉが好ましい。研磨パッドに研磨剤を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の研磨剤で覆われていることが好ましい。

[0057] （粘度変化抑制方法）

本発明においては、カチオン変性シリカ原料分散液は、ｐＨ７．０未満に調整して保管されることによって、粘度の変化が抑制されている。

[0058] よって、本発明においては、カチオン変性シリカ原料分散液の粘度の変化を抑制する方法であって、前記カチオン変性シリカ原料分散液のｐＨを７．０未満に調整して保管することを有する方法が提供される。

[0059] かかる粘度変化抑制方法において、保管、ｐＨ、その他の説明については、上記の説明が適用できるため、ここではその説明は省略する。

実施例

[0060] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（２５℃）／相対湿度４０～５０％ＲＨの条件下で行われた。

[0061] １．試験試料

・市販品のアミノ基修飾シリカの分散液（ｐＨ＝９．２８）（分散媒：水）（以下、市販分散液）と、

・ｐＨ調整剤としてリン酸（関東化学株式会社製、特級、９５％）と、

を準備した。

[0062] ｐＨの測定は、ガラス電極式水素イオン濃度指示計（ＤＳ－７０、株式会社堀場製作所製）を備えた卓上ｐＨメーター（株式会社堀場製作所製　ＬＡＱＵＡＦ－７３）を用いて測定した（液温：２５℃）。

[0063] なお、上記の市販分散液は、コロイダルシリカの分散液に、メタノールおよび３－アミノプロピルトリメトキシシランの混合液を滴下した後、還流によりメタノールを除去することで得られたものである。

[0064] ２．調製方法

上記市販分散液を１０００ｍＬ量り取り、マグネティックスターラーにて攪拌しながらリン酸を用いて、ｐＨ１．２２（実施例）、ｐＨ１．９８（実施例）、ｐＨ３．７５（実施例）、ｐＨ７．６４（比較例）とした４点の試料を準備した。

[0065] ３．保管（高温保管）

上記項目２．にて調製した試料４点およびリン酸を添加していない市販分散液（ｐＨ＝９．２８）を各３００ｍＬずつポリプロピレン容器に量り取り（試料点数：５点）、６０℃、８０℃に設定された恒温乾燥機（ＤＫ－６００、ヤマト科学株式会社製）にて７日間保管した。なお、６０℃および８０℃による保管は、加速試験であり、常温（２５℃）に換算すると、それぞれ、約８０日、約３００日に相当しうる。

[0066] ４．粘度の測定

粘度は、粘度計（キャノンフェンスケ、柴田科学株式会社製）を用いて測定し、次式に従い算出した（粘度の測定は２５℃で行った）。

[0067] 粘度＝比重×流出時間（秒）

表１中の「２５℃　０日」における粘度の数値は、上記５点を調製して（各３００ｍＬずつポリプロピレン容器に量り取って）遅滞なく、測定したものであり、表１中の「６０℃　７日」における粘度の数値は、６０℃で７日間保管した後、２５℃の環境下にて静置し、２５℃に戻したものを測定したものであり、表１中の「８０℃　７日」における粘度の数値は、８０℃で７日間保管した後、２５℃の環境下にて静置し、２５℃に戻したものを測定し

たものである。

[0068] 結果を、表１に示す。

[0069] [表1]

表１

	25℃ 0日	60℃ 7日	80℃ 7日
	粘度 (mPa*sec)	粘度 (mPa*sec)	粘度 (mPa*sec)
実施例 (pH=1.22)	1.41	1.44	1.45
実施例 (pH=1.98)	1.41	1.45	1.44
実施例 (pH=3.75)	1.42	1.43	1.43
比較例 (pH=7.64)	1.44	1.61	1.73
比較例 (pH=9.28)	7.48	5.30	3.33

*比重は全て実施例比較例ともに1.123であった。

[0070] ＜考察＞

表１に示されるように、実施例のカチオン変性シリカ原料分散液は、ｐＨ７．０未満に調整して保管されているため、粘度の変化が抑制されている。よって、かようなカチオン変性シリカ原料分散液を、製品（例えば、研磨剤）の製造（調製）に用いた場合、研磨性能の影響を有意に低減することができることが示唆される。

[0071] 他方で、ｐＨが７．０以上で保管された、比較例のカチオン変性シリカ原料分散液は、時間の経過とともに、粘度が変化してしまっている。よって、かようなカチオン変性シリカ原料分散液を、製品（例えば、研磨剤）の製造（調製）に用いた場合、研磨性能の影響を与えてしまうことが示唆される。

[0072] 本出願は、２０１６年３月３０日に出願された日本国特許出願第２０１６－０６７１４９号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

[請求項1] カチオン変性シリカ原料分散液であって、

ｐＨ７．０未満に調整して保管されている、カチオン変性シリカ原料分散液。

[請求項2] ｐＨ４．０以下に調整されている、請求項１に記載のカチオン変性シリカ原料分散液。

[請求項3] カチオン変性が、アミノ基修飾によるものである、請求項１または２に記載のカチオン変性シリカ原料分散液。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のカチオン変性シリカ原料分散液を、研磨剤の原料として準備する、準備工程を有する、研磨剤の製造方法。

[請求項5] 前記準備工程が、前記カチオン変性シリカ原料分散液の粘度の変化率を確認する、確認工程を有する、請求項４に記載の製造方法。

[請求項6] カチオン変性シリカ原料分散液の保管方法であって、

ｐＨ７．０未満に調整して保管することを有する、カチオン変性シリカ原料分散液の保管方法。

[請求項7] カチオン変性シリカ原料分散液の粘度の変化を抑制する方法であって、

前記カチオン変性シリカ原料分散液のｐＨを７．０未満に調整して保管することを有する、方法。

[請求項8] 請求項４に記載の製造方法によって研磨剤を得；

前記研磨剤を使って、研磨対象物を研磨することを有する、研磨方法。

[請求項9] 請求項８に記載の研磨方法を有する、基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/148(2006.01)i, *C09K3/14*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B33/148, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-162533 A (Fuso Chemical Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), abstract; paragraphs [0001] to [0015], [0018] to [0038], [0042] to [0046] (Family: none)	1-9
A	JP 2011-213514 A (Admatechs Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2007-246795 A (Shinshu University), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)	23 May 2017 (23.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/009312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-254548 A (Admatechs Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００９３１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/148(2006.01)i, C09K3/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/148, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2005-162533 A (扶桑化学工業株式会社) 2005.06.23, [要約]、[0001]～[0015]、[0018]～[0038]、[0042]～[0046] (ファミリーなし)	１－９
A	JP 2011-213514 A (株式会社アドマテックス) 2011.10.27, 全文 (ファミリーなし)	１－９
A	JP 2007-246795 A (国立大学法人信州大学) 2007.09.27, 全文 (ファミリーなし)	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０５．２０１７	２３．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９２６６
廣野　知子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-254548 A (株式会社アドマテックス) 2010.11.11, 全文（ファミリーなし）	１－９