

(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
2015年4月9日(09.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/049942 A1

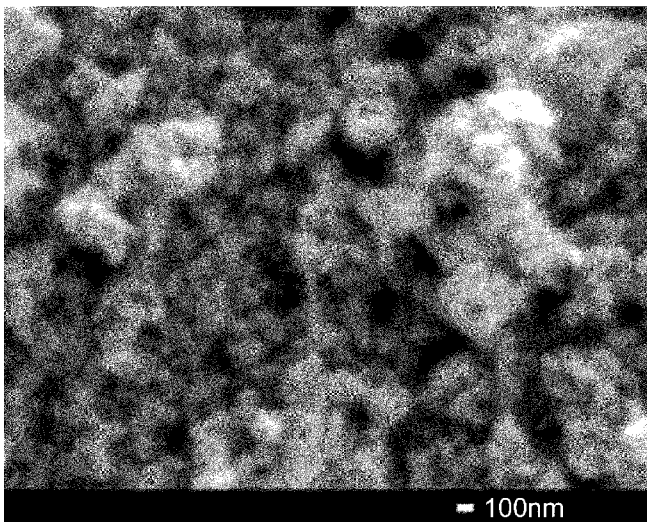
- (51) 国際特許分類: *C09K 3/14* (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (74) 代理人: 羽鳥 修, 外 (HATORI, Osamu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072781
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (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), ユーロアジア (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).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2013-208660 2013年10月3日(03.10.2013) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尾形 純和(OGATA, Sumikazu); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 徳地 成紀(TOKUCHI, Shigeki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 丸山 陽兵(MARUYAMA, Yohei); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 大鹿 元己(OSHIIKA, Motomi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ABRASIVE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ABRASIVE SLURRY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 研磨材、その製造方法及びそれを含む研磨スラリー

実施例 1 AA



AA Example 1

(57) Abstract: An abrasive material comprising abrasive grains each of which contains a metal oxide as a core material, and in each of which a coating layer that comprises an oxide of a metal different from the metal contained in the core material or a semi-metal is formed on the surface of the core material. Each of the abrasive grains has a ratio of the vertical axis to the transverse axis of 1.0 or more and less than 1.5 as observed on a scanning electron microscope after the boiling of a slurry containing the abrasive grains for 5 hours. It is preferred that each of the abrasive grains has a [(the mass of the coating layer)/(the mass of the core material)] value, i.e., the ratio of the mass of the coating layer to the mass of the core material, of 0.3 to 30% by mass inclusive. It is also preferred that the thickness of the coating layer is 0.2 to 500 nm inclusive.

(57) 要約: 芯材に金属酸化物を含有し、前記芯材の表面に該芯材とは異なる金属又は半金属の酸化物を含む被覆層が存在する研磨砥粒を含む研磨材である。前記研磨砥粒は、該研磨砥粒を含むスラリーを5時間煮沸した後に、該研磨砥粒を走査型電子顕微鏡により観察したとき、縦軸と横軸との比が1.0以上1.5未満である。前記研磨砥粒は、芯材の質量に対する被覆層の質量の比率である〔被覆層の質量/芯材の質量〕の値が0.3質量%以上30質量%以下

であることが好適である。前記被覆層の厚さが0.2nm以上500nm以下であることも好適である。

WO 2015/049942 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨材、その製造方法及びそれを含む研磨スラリー
技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物を含む研磨砥粒を含有する研磨材に関する。また本発明は、該研磨砥粒の製造方法及び該研磨材を含む研磨スラリーに関する。

背景技術

[0002] 研磨材粒子の表面に被覆層を設けて、該研磨材粒子の特性を向上させる技術が知られている。例えば特許文献1及び2には、平均粒子径が5～300nmの範囲にあるコア・シェル構造を有する研磨材粒子が提案されている。このコア・シェル構造におけるシェル部は、その厚さが1～50nmの範囲であり、かつシリカを主成分とするシリカ系複合酸化物から構成されている。コア部は、MnO、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SnO₂、ZnO、CeO₂又はTiO₂からなる。これらの文献に記載の技術は、コア部に含まれているアルカリ金属をシェル部によってトラップすることで、アルカリ金属が研磨基板に残存することを防止したり、シェル部を設けてあるいはシェル部の成分を変えることによって研磨特性を調整したりすることを目的としている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-277732号公報

特許文献2：US2003/186634A1

発明の概要

[0004] 上述した各特許文献に記載の技術では、MnO等からなるコア部に含まれているアルカリ金属をシェル部によってトラップするために、コア部の大きさに対するシェル部の厚みを相対的に大きくしている。つまり、シェル部を厚く形成している。その結果、研磨材としての主たる機能を有する部位であるコア部の該機能が減殺されてしまい、研磨レートが劣り満足すべき研磨性

能を得られない場合がある。

[0005] 上述した技術とは別に本発明者は、研磨材として酸化マンガン系の化合物を用いた場合、該酸化マンガン系の研磨材をスラリー化して長期間保存すると、デンドライト状の酸化マンガンの結晶が意図せず析出することを見いだした。そして、このデンドライト状の結晶は研磨性能の低下の一因となることが本発明者らの検討の結果判明した。

[0006] 本発明は、芯材に金属酸化物を含有し、前記芯材の表面に該芯材とは異なる金属又は半金属の酸化物を含む被覆層が存在する研磨砥粒を含む研磨材であって、

前記研磨砥粒は、該研磨砥粒を含むスラリーを5時間煮沸した後に、該研磨砥粒を走査型電子顕微鏡により観察したとき、縦軸と横軸との比が1.0以上1.5未満である、研磨材を提供するものである。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]図1は、実施例1で得られた研磨材の電子顕微鏡像である。
[図2]図2は、実施例2で得られた研磨材の電子顕微鏡像である。
[図3]図3は、比較例1で得られた研磨材の電子顕微鏡像である。

発明の詳細な説明

[0008] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の研磨材は、芯材と、その表面を被覆する被覆層とを有する研磨砥粒を含んだ構成を具備している。芯材は、研磨砥粒が研磨機能を発現するための主要部位であり、研磨砥粒の中心域に位置している。一方、被覆層は、研磨砥粒の最表面に位置している。芯材と被覆層とは直接に接していることが好ましいが、場合によっては芯材と被覆層との間に別の層が1層又は2層以上介在していてもよい。

[0009] 芯材は金属酸化物、例えば酸化マンガンや酸化セリウムを含む。本明細書において酸化マンガンとは、マンガンの酸化物を広く包含する。酸化マンガンの具体例としては、酸化マンガン(II) MnO 、三酸化二マンガン(III) Mn_2O_3 、二酸化マンガン MnO_2 、四酸化三マンガン Mn_3O_4 等が挙げられる。

これらマンガンの酸化物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらマンガンの酸化物のうち、特に酸化力が高い化合物である二酸化マンガン MnO_2 を用いると、化学機械研摩（CMP）を効率的に行うことができるので好適である。二酸化マンガンを用いる場合は、該二酸化マンガンは、 β 型結晶構造を有するもの、 λ 型結晶構造を有するもの及び γ 型結晶構造を有するもののうち、いずれを用いてもよいし、それらを併用してもよい。芯材は金属酸化物以外の酸化物を含んでいてもよく、また金属酸化物からなってもよい。

[0010] マンガンの酸化物として二酸化マンガンを用いる場合、該二酸化マンガンは、電解反応によって陽極表面に二酸化マンガンを生じ・析出させることで得ることができる。また、このようにして生成した二酸化マンガンは200℃以上600℃以下の熱雰囲気中で加熱してもよい。別法として、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）又はマンガン酸亜鉛（ $ZnMn_2O_4$ ）を、高濃度の酸を用いて処理することにより、リチウム又は亜鉛を溶出させて、二酸化マンガンを得る方法を採用することもできる。

[0011] 芯材の形状は、研磨砥粒の形状に影響を及ぼすことがある。この理由は、後述するとおり、研磨砥粒における被覆層の厚みは、芯材の大きさに対して相対的に小さいので、芯材の形状が研磨砥粒の形状に反映されやすいからである。芯材の形状は研磨砥粒の形状としては、角状又は球状のものを用いることができる。

[0012] 芯材の大きさは、研磨砥粒の研磨性能に影響を及ぼすことがある。この観点から、芯材の平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} で表して、 $0.08\mu m$ 以上 $3.0\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu m$ を超え $1.0\mu m$ 以下であることが更に好ましい。芯材の平均粒径を調整する手段としては、例えば乾式粉碎が挙げられる。乾式粉碎の具体例としては、高圧気流どうしを衝突させて粒子を粉碎するジェットミル、回転刃とスクリーンとの間のせん断力で粒子を粉碎するアトマイザー、粒子を2つのローラー間で粉碎するローラーミ

ルなどの粉碎機が挙げられる。

- [0013] 芯材の表面に位置する被覆層は、芯材と異なる金属又は半金属の酸化物を含んでいる。この酸化物を構成する金属としては、例えばアルミニウム、チタン、ジルコニウム、鉄、バナジウム、クロム、イットリウム、セリウム、ランタンなどが挙げられる。一方、半金属としては、例えばホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモンなどが挙げられる。具体的な酸化物の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア又は酸化鉄などが挙げられる。これらの酸化物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。芯材として酸化マンガンを用いた場合には、マンガンの酸化物のデンドライトの発生を特に効果的に防止でき、かつ研磨レートを特に向上させ得る点から、酸化物としてシリカを用いることが好ましい。
- [0014] 被覆層は、芯材の表面の全域を満遍なく連続して被覆していてもよく、あるいは芯材の表面が一部露出した状態で不連続に被覆していてもよい。芯材として金属酸化物を用いた場合に、該金属酸化物のデンドライトの発生を特に効果的に防止する観点からは、被覆層は、芯材の表面の全域を満遍なく被覆しており、芯材の表面が外部に露出していないことが好ましい。被覆層による芯材の被覆の程度は、例えば研磨材の電子顕微鏡観察による元素マッピングで測定することができる。
- [0015] 被覆層を構成する酸化物は微細な粒子からなり、該粒子が緻密に集合した集合体から該被覆層が形成されていることが好ましい。具体的には、被覆層を構成する酸化物は、0.5 nm以上500 nm以下、特に2.0 nm以上300 nm以下の平均粒径を有する微細な粒子であることが好ましい。このような微細な粒子の集合体から被覆層が形成されていることで、芯材の金属酸化物を用いた場合に、該金属酸化物のデンドライトが生成することを効果的に防止することができる。また本発明の研磨材の研磨レートを向上させることができる。被覆層を構成する酸化物の粒子の大きさは、研磨砥粒を電子顕微鏡で拡大観察して測定する。測定する粒子の数は20個以上とし、測定個数の平均値を以て粒子の大きさとする。

[0016] 被覆層の厚みは、研磨砥粒の特性に影響を及ぼす一因となり得る。具体的には、被覆層の厚みが過度に小さいと、本発明の所期の目的を達成しづらくなる。一方、被覆層の厚みが過度に大きいと、芯材の特性が発現しづらくなり、研磨特性が低下する傾向にある。これらの観点から、被覆層の平均の厚み、すなわち被覆がされた表面とされていない表面の双方を含めた被覆層の厚み平均値は0.2 nm以上500 nm以下であることが好ましく、1.0 nm以上300 nm以下であることがより好ましい。被覆層の厚みは、研磨砥粒を電子顕微鏡で拡大観察して直接測定することができる。あるいは研磨砥粒の電子顕微鏡観察による元素マッピングで測定することができる。いずれの方法によっても視野内の粒子1つについて3か所での厚みを測定し、測定個数の平均値を以て被覆層の厚みとする。

[0017] 被覆層の厚みは、芯材の大きさとも関連している。芯材の大きさに対して被覆層の厚みが過度に小さいと、本発明の所期の目的を達成しづらくなる。一方、芯材の大きさに対して被覆層の厚みが過度に大きいと、芯材の特性が発現しづらくなり、研磨特性が低下する傾向にある。これらの観点から、芯材の大きさ (nm) に対する被覆層の厚み (nm) の比である〔被覆層の厚み (nm) / 芯材の大きさ (nm)〕の値が、0.002以上2.5以下であることが好ましく、0.005以上0.5以下であることが更に好ましい。

[0018] 被覆層の厚みと関連して、研磨砥粒において被覆層が占める質量の割合も、研磨材の特性に影響を及ぼす一因となり得る。具体的には、芯材の質量に対する被覆層の質量の比率が過度に小さいと、本発明の所期の目的を達成しづらくなる。一方、芯材の質量に対する被覆層の質量の比率が過度に大きいと、芯材の特性が発現しづらくなり、研磨特性が低下する傾向にある。これらの観点から、芯材の質量に対する被覆層の質量の比率である〔被覆層の質量 / 芯材の質量〕の値が0.3質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上8質量%以下であることが更に好ましい。〔被覆層の質量 / 芯材の質量〕の値をこの範囲内に設定することで、研磨砥粒に占め

る被覆層の質量が相対的に低くなり、芯材の機能が十分に発現する。また、金属酸化物として酸化マンガンを用いた場合に、被覆層を設けたことに起因する酸化マンガンのデンドライトの発生も効果的に防止される。

[0019] 前記の〔被覆層の質量／芯材の質量〕の値は、例えば次の方法で測定される。ひとつは原料である芯材の平均粒径と密度から芯材の平均質量を算出し、被覆層を付着させた量(質量)から求める方法である。あるいは、研磨砥粒を透過型電子顕微鏡で観察し、断面をランダムに5点測定して粒径と被覆層の厚さの平均値を求める。この測定を研磨砥粒20個について行い、平均粒径と平均の被覆層の厚さを算出する。また芯材と被覆層の組成をEDXで同定し得られた結果と、芯材と被覆層の比重と前記平均粒径と平均の被覆層の厚さから、被覆層と芯材の質量を算出することで、前記の値を得ることができる。

[0020] 研磨砥粒は、その平均粒径 D_{50} が $0.08\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。研磨砥粒の平均粒径をこの範囲に設定することで、研磨対象物を高研磨レートで研磨することが可能になる。研磨砥粒の平均粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径のことである。

[0021] 研磨砥粒は、該研磨砥粒を含むスラリーを5時間煮沸した後に、該研磨砥粒を走査型電子顕微鏡(以下「SEM」とも言う。)により観察したとき、縦軸と横軸との比である縦軸／横軸の値が1.0以上1.5未満である非針状形態を有している。つまり、縦軸と横軸との比であるアスペクト比が1に近い等方性形態を有している。煮沸後の研磨砥粒が非針状形態を有していることで、該研磨砥粒を含む本発明の研磨材は、研磨レートが向上したものとなる。また、研磨砥粒の芯材として酸化マンガンを用いた場合には、デンドライト状の酸化マンガンの結晶の生成を効果的に防止できる。本発明において「研磨砥粒が非針状形態を有している」とは、煮沸後の研磨砥粒を20個以上SEM観察して、個数基準で70%以上の研磨砥粒が非針状形態を有し

ていることを言う。したがって、煮沸後の研磨砥粒のなかに、非針状形態以外の形態を有する研磨砥粒が存在していることは許容される。研磨砥粒の煮沸には純水が用いられる。

[0022] 前記の縦軸とは、煮沸後の研磨砥粒の長手軸のことであり、横軸とは、縦軸と直交する軸のことである。長手軸とは、煮沸後の研磨砥粒を横切る線分のうち、最も長い線分のことである。

[0023] 本発明の研磨材は、これを水又は水性液に分散させて、研磨スラリーとして用いることができる。水性液とは、水と水溶性有機溶媒との混合液のことである。水溶性有機溶媒としては、例えばアルコールやケトンを用いることができる。研磨スラリーに含まれる研磨材の割合は、0.2質量%以上30.0質量%以下とすることが好ましく、0.5質量%以上20.0質量%以下とすることが更に好ましい。

[0024] 研磨スラリーには、本発明の研磨材に加えて他の成分を添加することもできる。そのような成分としては、例えば酸化剤や、研磨材の分散剤などを挙げることができる。尤も本発明で用いられる研磨砥粒は、芯材の表面が酸化物の被覆層で被覆されているので、分散剤を添加しなくても液媒体中に高度に分散する。したがって、研磨スラリーは分散剤を非含有であることが好ましい。

[0025] 以上の研磨スラリーによれば、炭化ケイ素（SiC）のような高硬度で、難削材料である研磨対象を高い研磨速度で、良好な面精度に研磨処理することが可能である。

[0026] 次に、本発明に用いられる研磨砥粒の好適な製造方法を、芯材として酸化マンガンを用いた場合を例にとり説明する。研磨砥粒は、被覆層の原料となる原料化合物を含む水溶液中に、酸化マンガンからなる芯材が分散してなる分散液に、酸又は塩基を添加して該原料化合物の加水分解を生じさせて、該芯材の表面に酸化物を析出させることで好適に製造される。以下の説明では、被覆層がシリカである場合を例にとる。

[0027] シリカからなる被覆層を形成するときには、シリカ源として例えばケイ酸

又はケイ酸塩を用いることができる。ケイ酸塩としては、例えばケイ酸ナトリウムなどのアルカリ金属のケイ酸塩を用いることができる。シリカ源としてケイ酸のアルカリ金属塩を用いる場合には、これを含む水溶液中に酸化マンガンからなる芯材を分散させて分散液を得る。この分散液に酸を加えpHを調整して、ケイ酸を加水分解させて芯材の表面にシリカを析出させる。

[0028] シリカ源としてケイ酸 (H_2SiO_3) を用いる場合には、これを含む水溶液中に酸化マンガンからなる芯材を分散させて分散液を得る。この分散液に塩基を加えpHを調整して、ケイ酸を加水分解させて芯材の表面にシリカを析出させる。

[0029] 被覆層がシリカに加えて例えばアルミナを含む場合には、シリカ源のほかにアルミナ源も前記水溶液中に溶解させておけばよい。アルミナ源としては例えばアルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウムなどが挙げられる。

[0030] 上述したいずれの方法を採用する場合であっても、被覆層の厚みを調整するには、例えば添加するシリカ源の濃度や液温、保持時間を増減すればよい。また、被覆層を構成するシリカの微粒子の粒径を調整するには、例えば酸又はアルカリを加え液のpHを調整すればよい。

[0031] 以上の製造方法は被覆層がシリカからなる場合のものであったが、被覆層がそれ以外の酸化物、例えばチタニアやジルコニア又は酸化鉄を含む場合にも同様の手順で研磨砥粒を製造することができる。被覆層がチタニアを含む場合には、その原料化合物として例えば四塩化チタンなどを用いればよく、被覆層がジルコニアを含む場合には、その原料化合物として例えばオキシ塩化ジルコニウムなどを用いればよく、被覆層が酸化鉄を含む場合には、その原料化合物として例えば硫酸鉄などを用いればよい。

実施例

[0032] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0033] [実施例1]

(1) 研磨砥粒の製造

硫酸マンガン水溶液の電解分解によって陽極上に二酸化マンガンを析出させた。この二酸化マンガンを解砕機（（株）パウレック製、アトマイザー）によって解砕した後、ジェットミル（日本ニューマチック社製、PJM-200SP）によって粉碎し、平均粒径 D_{50} が $0.463\ \mu\text{m}$ の二酸化マンガン粒子を得た。この粒子を芯材として用いた。Siに換算して $0.0079\ \text{mol/L}$ のケイ酸ナトリウムを含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に酸として硫酸を添加して、該分散液のpHを6.7に調整し、芯材の表面にシリカからなる被覆層を形成して、目的とする研磨砥粒を得た。この研磨砥粒における諸物性を以下の表1に示す。なお、レーザー回折散乱式粒度分布測定には、（株）堀場製作所のLA920を用いた。

[0034] (2) 研磨スラリーの製造

得られた研磨砥粒を、純水に分散させて研磨スラリーを得た。スラリー中の研磨材の割合は2%とした。スラリー中には分散剤は含まれていなかった。

[0035] [実施例2]

実施例1で用いた芯材と同様のものを用いた。Siに換算して $0.0079\ \text{mol/L}$ のケイ酸 (H_2SiO_3) を含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に塩基として水酸化ナトリウムを添加して、該分散液のpHを6.1に調整し、芯材の表面にシリカからなる被覆層を形成して、目的とする研磨砥粒を得た。この研磨砥粒における諸物性を以下の表1に示す。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。

[0036] [実施例3]

実施例1で用いた芯材と同様のものを用いた。Siに換算して $0.0040\ \text{mol/L}$ のケイ酸 (H_2SiO_3) を含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に塩基として

水酸化ナトリウムを添加して、該分散液のpHを6.1に調整し、芯材の表面にシリカからなる被覆層を形成して、目的とする研磨砥粒を得た。この研磨砥粒における諸物性を以下の表1に示す。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。

[0037] 〔実施例4〕

実施例1で用いた芯材と同様のものを用いた。Siに換算して0.0119 mol/Lのケイ酸(H₂SiO₃)を含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に塩基として水酸化ナトリウムを添加して、該分散液のpHを6.1に調整し、芯材の表面にシリカからなる被覆層を形成して、目的とする研磨砥粒を得た。この研磨砥粒における諸物性を以下の表1に示す。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。

[0038] 〔実施例5〕

実施例1で用いた芯材と同様の工程で製造し、平均粒径D₅₀が0.447 μmの二酸化マンガン粒子を芯材として用いた。Siに換算して0.0079 mol/Lのケイ酸ナトリウム、及びAlに換算して0.0012 mol/Lのケイ酸アルミニウムを含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に酸として硫酸を添加して、該分散液のpHを6.8に調整し、芯材の表面にシリカ及びアルミナからなる被覆層を形成して、目的とする研磨材を得た。この研磨材における諸物性を以下の表1に示す。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。シリカとアルミナとの割合は、Si換算のシリカに対するAl換算のアルミナの割合が25%であった。

[0039] 〔実施例6〕

実施例5で用いた芯材と同様のものを用いた。Siに換算して0.0079 mol/Lのケイ酸(H₂SiO₃)、及びAlに換算して0.0012 mol/Lのケイ酸アルミニウムを含む水溶液に、芯材を分散させて分散液とした。分散液中の芯材の割合は5%とした。この分散液に塩基として水酸化

ナトリウムを添加して、該分散液のpHを6.5に調整し、芯材の表面にシリカ及びアルミナからなる被覆層を形成して、目的とする研磨材を得た。この研磨材における諸物性を以下の表1に示す。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。シリカとアルミナとの割合は、Si換算のシリカに対するAl換算のアルミナの割合が25%であった。

[0040] [比較例1]

実施例1で用いた芯材に被覆層を形成せず、該芯材をそのまま研磨砥粒として用いた。これ以外は実施例1と同様にして研磨スラリーを得た。

[0041] [評価1]

実施例及び比較例で得られた研磨スラリーを用い、SiCウエハーの研磨を行った。研磨対象は直径2インチのラッピングされた4H-SiC基板を用いた。研磨は基板のSi面に対して行った。研磨装置として、エム・エー・ティー社製片面研磨機BC-15を用いた。定盤に取り付ける研磨パッドには、ニッタ・ハース社製SUBA#600を用いた。定盤の回転数は60rpm、外周部速度は7163cm/minに設定した。またキャリア回転数は60rpm、外周部速度は961cm/minに設定した。研磨スラリーを0.2L/minの速度で供給し、その状態下に3psiの荷重を加えて化学機械研磨(CMP)を行った。研磨時間は2時間とした。研磨レート(nm/min)は、研磨前後のウエハーの質量差とSiCの密度(3.10g/cm³)とから算出した。結果を表1に示す。

[0042] [評価2]

実施例1及び2並びに比較例1で得られた研磨スラリーを、50℃に保たれた恒温槽中で21日間保存した。保存後の研磨スラリー中の研磨砥粒の状態を走査型電子顕微鏡で観察してデンドライトの発生の有無を調べた。結果を表1及び図1ないし3に示す。

表1におけるデンドライトの発生の評価については、研磨砥粒をSEM観察して縦軸と横軸との比を測定した際に、デンドライトが4μm×3μm中の1つの視野中にいくつ見られるかで判定した。

[0043] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
芯材の平均粒径D ₅₀ (μm)	0.463	0.463	0.463	0.463	0.447	0.447	0.463
被覆層の種類	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	なし
被覆後の研磨砥粒の平均粒径(μm)	0.4933	0.5119	0.5671	0.7418	0.5881	0.7122	-
被覆層の厚み(nm)	2.194	2.273	1.136	3.409	2.273	2.752	-
[被覆層の厚み(nm)/芯材の平均粒径(nm)]比	0.0047	0.0049	0.0025	0.0074	0.0051	0.0062	-
[被覆層/芯材]質量比	0.01	0.01	0.005	0.015	0.010	0.010	-
[被覆層/芯材]モル比	0.0145	0.0145	0.00725	0.0218	0.0145	0.0145	-
研磨レート(nm/min)	14.19	14.23	14.06	13.68	14.02	13.86	11.47
デンドライトの発生(1視野当たり)	○*	○*	○*	○*	○*	○*	○** x

※ 1視野当たり3個以下

※※ 1視野当たり10個以上

[0044] 表 1 に示す結果から明らかなどおり、各実施例で得られた研磨材を含む研磨スラリーを用いて SiC ウエハーを研磨すると、比較例で得られた研磨材を含む研磨スラリーを用いて研磨した場合に比べて、研磨レートが高くなることが判る。また、図 1 に示す結果から明らかなどおり、実施例 1 及び 2 で得られた研磨材では、デンドライト状の結晶が観察されないか、又は僅かに観察される程度である。

[0045] 以上の評価とは別に、実施例 1 及び比較例 1 で用いた研磨砥粒について 5 時間の煮沸を行った後に、該研磨砥粒を SEM 観察して縦軸と横軸との比を測定したところ、実施例 1 では、当該比が 1.5 以上である針状形態を有するものが、 $4\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 中の視野 10 か所において 1 視野当たり 5 個以下観察された。観察した研磨砥粒の個数に対する非針状形態の研磨砥粒の個数は 74% 以上であった。これに対して比較例 1 では、当該比が 1.5 以上である針状形態を有するものが、 $4\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 中の視野 10 か所において 1 視野当たり 9 個以上観察された。すなわち比較例 1 では、針状形態の研磨砥粒が数多く観察され、観察した研磨砥粒の個数に対する非針状形態の研磨砥粒の個数は 57% 以下であった。また SiC ウエハーを研磨した際の研磨レートは比較例 1 に対し、実施例 1 は明確に高い値を示した。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明によれば、研磨レートが向上した研磨材が提供される。かつ、研磨材に含まれる研磨砥粒中に酸化マンガ含有される場合には、デンドライト状の酸化マンガの結晶の生成を効果的に防止することができる。

請求の範囲

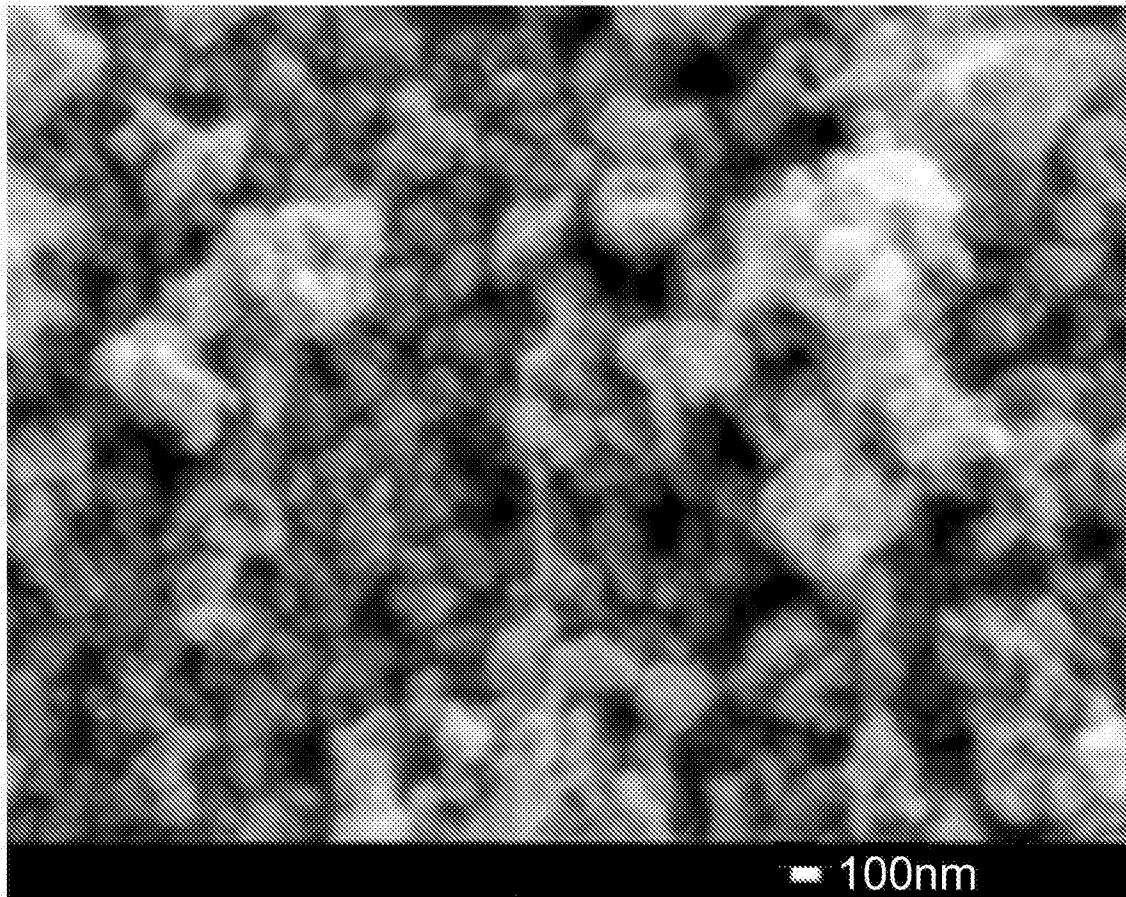
- [請求項1] 芯材に金属酸化物を含有し、前記芯材の表面に該芯材とは異なる金属又は半金属の酸化物を含む被覆層が存在する研磨砥粒を含む研磨材であって、
- 前記研磨砥粒は、該研磨砥粒を含むスラリーを5時間煮沸した後に、該研磨砥粒を走査型電子顕微鏡により観察したとき、縦軸と横軸との比が1.0以上1.5未満である、研磨材。
- [請求項2] 前記研磨砥粒は、芯材の質量に対する被覆層の質量の比率である〔被覆層の質量／芯材の質量〕の値が0.3質量%以上30質量%以下である請求項1に記載の研磨材。
- [請求項3] 前記被覆層の厚さが0.2nm以上500nm以下である請求項1又は2に記載の研磨材。
- [請求項4] 平均粒径 D_{50} が0.08 μm 以上3.0 μm 以下である請求項1ないし3のいずれか一項に記載の研磨材。
- [請求項5] 前記芯材に含まれる金属酸化物はマンガン酸化物である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の研磨材。
- [請求項6] 前記被覆層に含まれる酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア又は酸化鉄である請求項1ないし5のいずれか一項に記載の研磨材。
- [請求項7] SiCの研磨に用いられる請求項1ないし6のいずれか一項に記載の研磨材。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか一項に記載の研磨材を含む研磨スラリー。
- [請求項9] 芯材に金属酸化物を含有し、前記芯材の表面に金属又は半金属の酸化物を含む被覆層が存在する研磨砥粒の製造方法であって、
- ケイ酸のアルカリ金属塩を含む水溶液中に金属酸化物からなる芯材が分散してなる分散液に酸を添加して、該芯材の表面に SiO_2 を析出させる、研磨砥粒の製造方法。

[請求項10] 芯材に金属酸化物を含有し、前記芯材の表面に金属又は半金属の酸化物を含む被覆層が存在する研磨砥粒の製造方法であって、

ケイ酸を含む水溶液中に金属酸化物からなる芯材が分散してなる分散液に、塩基を添加して、該芯材の表面に SiO_2 を析出させる、研磨砥粒の製造方法。

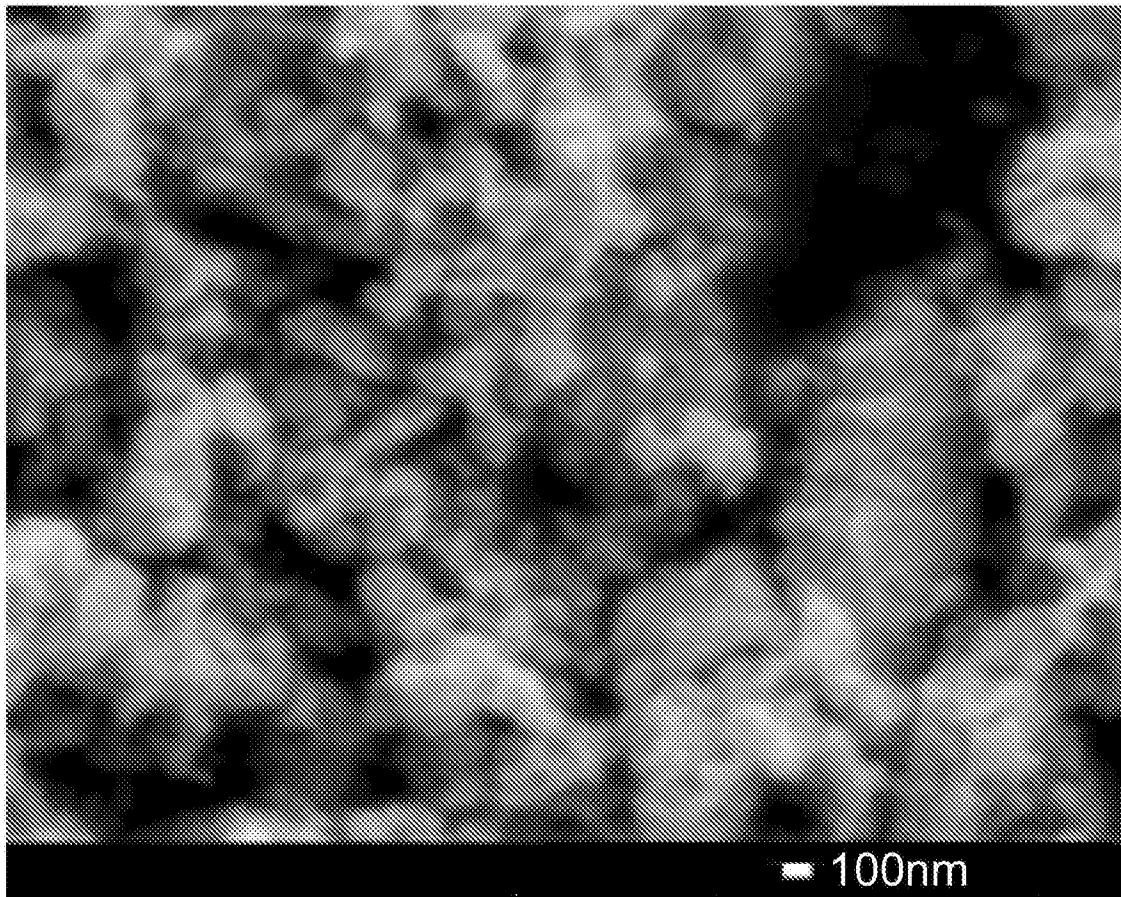
[図1]

実施例1



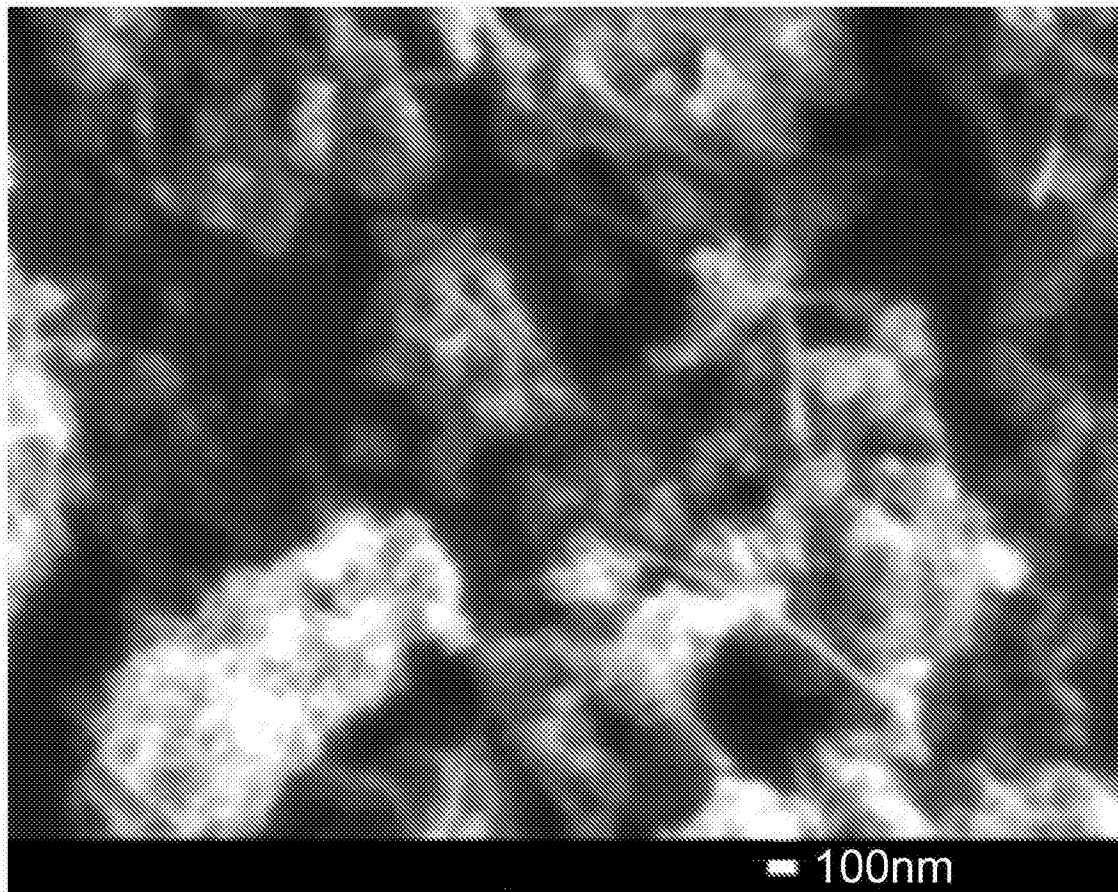
[図2]

実施例2



[図3]

比較例1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(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) C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Thomson Innovation		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-277732 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims; paragraphs [0013] to [0023]; examples (Family: none)	1-10
Y	WO 2013/035545 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2011-121153 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; examples & US 2012/0240478 A1 & EP 2511046 A1 & WO 2011/070839 A1	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 November, 2014 (07.11.14)		Date of mailing of the international search report 18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(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. C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII) Thomson Innovation		
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
Y	JP 2003-277732 A（触媒化成工業株式会社）2003.10.02, 特許請求の範囲、【0013】-【0023】、実施例等（ファミリーなし）	1-10
Y	WO 2013/035545 A1（旭硝子株式会社）2013.03.14, 請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2011-121153 A（三井金属鉱山株式会社）2011.06.23, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0240478 A1 & EP 2511046 A1 & WO 2011/070839 A1	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 07.11.2014	国際調査報告の発送日 18.11.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 井上 恵理 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4767