

(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
2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/053096 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/14 (2006.01) G11B 5/84 (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01) C03C 19/00 (2006.01)

橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068837

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 4 日(04.11.2009)

(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 2008-285828 2008 年 11 月 6 日(06.11.2008) JP
特願 2008-326364 2008 年 12 月 22 日(22.12.2008) JP
特願 2008-326365 2008 年 12 月 22 日(22.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大島良暁 (OSHIMA Yoshiaki). 浜口剛吏 (HAMAGUCHI Takeshi). 佐藤寛司 (SATO Kanji). 山口哲史 (YAMAGUCHI Norihito). 土居陽彦 (DOI Haruhiko).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満

(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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING LIQUID COMPOSITION FOR MAGNETIC DISK SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 磁気ディスク基板用研磨液組成物

(57) Abstract: Disclosed is a polishing liquid composition for a magnetic disk substrate that can reduce scratches and surface roughness of the substrate after polishing without sacrificing productivity. Also disclosed is a method for manufacturing a magnetic disk substrate using the polishing liquid composition. The polishing liquid composition comprises a colloidal silica having a ΔCV value of 0 to 10% and water. The ΔCV value is defined by equation $\Delta CV = CV30 - CV90$ wherein CV30 represents a value obtained by dividing a standard deviation based on a scattering intensity distribution at a detection angle of 30° by a dynamic light scattering method by the average particle diameter based on the scattering intensity distribution and multiplying the obtained value by 100; and CV90 represents a value obtained by dividing a standard deviation based on a scattering intensity distribution at a detection angle of 90° by the average particle diameter based on the scattering intensity distribution and multiplying the obtained value by 100.

(57) 要約: 生産性を損なうことなく研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さを低減できる磁気ディスク基板用研磨液組成物、及びこれを用いた磁気ディスク基板の製造方法を提供する。本発明は、 ΔCV 値が 0 ~ 10 % であるコロイダルシリカと水とを含有する磁気ディスク基板用研磨液組成物に関し、前記 ΔCV 値は、動的光散乱法による検出角 30° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して 100 を掛けた値 (CV30) と、検出角 90° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して 100 を掛けた値 (CV90) との差の値 ($\Delta CV = CV30 - CV90$) である。

WO 2010/053096 A1

明 細 書

発明の名称：磁気ディスク基板用研磨液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、磁気ディスク基板用研磨液組成物、及びこれを用いた磁気ディスク基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、磁気ディスクドライブは小型化・大容量化が進み、高記録密度化が求められている。高記録密度化するために、単位記録面積を縮小し、弱くなった磁気信号の検出感度を向上するため、磁気ヘッドの浮上高さをより低くするための技術開発が進められている。磁気ディスク基板には、磁気ヘッドの低浮上化と記録面積の確保に対応するため、平滑性・平坦性の向上（表面粗さ、うねり、端面ダレの低減）と欠陥低減（スクラッチ、突起、ピット等の低減）に対する要求が厳しくなっている。このような要求に対して、研磨粒子としてコロイダルシリカの粒径分布を規定した研磨液組成物やコロイダルシリカとアニオン性の高分子を含有する研磨液組成物が提案されている（例えば、特許文献１～６参照）。

[0003] 特許文献１には、特定の粒径分布を持つコロイダルシリカを用いた研磨液組成物が開示されており、この研磨液組成物によれば、コロイダルシリカの粒径を小さくし、その粒径分布をシャープにすることにより、メモリーハードディスク用基板の表面粗さを低減できることが記載されている。

[0004] 特許文献２には、スルホン酸基を有する重合体ガラス基板用研磨液組成物が開示されており、この研磨液組成物によれば、スルホン酸基を有する重合体を添加することにより、ガラス基板の表面粗さや基板汚れを改善できることが記載されている。

[0005] 特許文献３には、研磨材であるコロイダルシリカ、研磨抵抗低減剤であるポリアクリル酸アンモニウム塩、研磨促進剤であるEDTA-Fe塩、及び水からなる研磨用組成物が、研磨時における振動によるチャンファ部の損傷

の防止と欠陥（スクラッチ、ピット）の低減を達成できることが開示されている。

[0006] 特許文献4には、特定粒度分布を有する真球状の研磨粒子を含有する研磨液組成物が開示されており、この研磨液組成物によれば、真球状粒子を用いることにより、磁気ディスク基板の表面粗さや表面うねりを改善できることが記載されている。

[0007] 特許文献5及び6には、金平糖状シリカ系微粒子を含有する研磨用組成物が開示されており、この研磨液組成物によれば、金平糖状シリカ微粒子を用いることにより、磁気ディスク基板の生産性（研磨速度）を改善できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-204151号公報
特許文献2：特開2006-167817号公報
特許文献3：特開2001-155332号公報
特許文献4：特開2008-93819号公報
特許文献5：特開2008-137822号公報
特許文献6：特開2008-169102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、さらなる大容量化を実現するためには、従来の研磨液組成物では不十分であり、生産性を維持しつつ（研磨速度低下を引き起こすことなく）、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM-Rmax）をよりいっそう低減する必要がある。

[0010] さらに、大容量化に伴い、磁気ディスクにおける記録方式が水平磁気記録方式から垂直磁気記録方式へと移行した。垂直磁気記録方式の磁気ディスクの製造工程では、水平磁気記録方式で磁化方向を揃えるために必要であった

テクスチャ工程が不要となり、研磨後の基板表面に直接磁性層が形成されるため、基板表面品質に対する要求特性はさらに厳しくなっている。従来の研磨液組成物では、垂直磁気記録方式の基板表面に求められるスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM - R_{max} ）を十分に満足することができない。

[0011] 特許文献1の研磨液組成物では、基板の表面粗さを低減できるが、垂直磁気記録方式の基板表面に求められるスクラッチ及び表面粗さを十分に満足することができない。

[0012] 特許文献4の研磨液組成物では、基板の表面粗さを低減できるが、研磨速度が十分とはいえず、生産性を満足することができない。

[0013] 特許文献5及び6の研磨液組成物では、生産性を改善することはできるが、垂直磁気記録方式の基板表面に求められる表面粗さ（特に、表面粗さの最大高さ： R_{max} ）やスクラッチを十分に低減することができない。

[0014] そこで、本発明は、生産性を損なうことなく研磨後の基板の低スクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM - R_{max} ）の低減を実現できる磁気ディスク基板用研磨液組成物、及びこれを用いた磁気ディスク基板の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、コロイダルシリカと水とを含有する磁気ディスク基板用研磨液組成物であって、前記コロイダルシリカの ΔCV 値が0～10%であり、ここで、 ΔCV 値は、動的光散乱法による検出角 30° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値（ CV_{30} ）と、検出角 90° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値（ CV_{90} ）との差の値（ $\Delta CV = CV_{30} - CV_{90}$ ）であり、前記コロイダルシリカの CV_{90} 値が1～35%であり、かつ、前記コロイダルシリカの動的光散乱法による検出角 90° の散乱強度分布に基づく平均粒径が1～40 nmである磁気ディスク基板用研磨液組成物に関する。

[0016] また、本発明は、その他の態様として、本発明の磁気ディスク基板用研磨

液組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程を含む磁気ディスク基板の製造方法に関する。

発明の効果

- [0017] 本発明の磁気ディスク基板用研磨液組成物によれば、生産性及び表面粗さを大きく損なうことなく、スクラッチ及び表面粗さの最大値（ $AFM - R_{max}$ ）が低減された磁気ディスク基板、特に垂直磁気記録方式の磁気ディスク基板を製造できるという効果が好ましくは奏される。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明は、コロイダルシリカを含む磁気ディスク基板用研磨液組成物において、特定のコロイダルシリカを用いることにより、研磨速度を生産性が損なわれないレベルで維持でき、研磨後の基板のスクラッチ、表面粗さを低減でき、記録容量の大容量化の要請に応え得るという知見に基づく。
- [0019] 具体的には、従来から制御対象となっていた平均粒径に加え、粒径分布の広がりを示す変動係数の値（ CV 値）、さらには、異なる2つの検出角における CV 値の差（ ΔCV 値）に着目してこの3つのパラメータを用いてコロイダルシリカを制御することで、研磨後の基板のスクラッチが大幅に低減されることが見出された。
- [0020] すなわち、本発明は、一態様において、磁気ディスク基板用研磨液組成物であって、コロイダルシリカと水とを含有し、前記コロイダルシリカの ΔCV 値が $0 \sim 10\%$ であり、ここで、 ΔCV 値は、動的光散乱法による検出角 30° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値（ CV_{30} ）と、検出角 90° における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値（ CV_{90} ）との差の値（ $\Delta CV = CV_{30} - CV_{90}$ ）であり、前記コロイダルシリカの CV_{90} 値が $1 \sim 35\%$ であり、かつ、前記コロイダルシリカの動的光散乱法において検出角 90° で測定される平均粒径が $1 \sim 40 \text{ nm}$ である磁気ディスク基板用研磨液組成物（以下、本発明の研磨液組成物ともいう）に関する。

[0021] また、本発明は、その他の態様として、上記３つのパラメータ（平均粒径、 $CV90$ 、及び ΔCV ）の規定を満たすコロイダルシリカとアニオン性ポリマー（アニオン性基を有する水溶性高分子）とを併用することで、研磨における研磨速度を維持したまま、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（ $AFM-R_{max}$ ）をよりいっそう低減できるという知見に基づく。すなわち、本発明は、その他の態様として、磁気ディスク基板用研磨液組成物であって、コロイダルシリカとアニオン性基を有する水溶性高分子と水とを含有し、前記コロイダルシリカの ΔCV 値が $0 \sim 10\%$ であり、前記コロイダルシリカの $CV90$ 値が $1 \sim 35\%$ であり、かつ、前記コロイダルシリカの動的光散乱法による検出角 90° の散乱強度分布に基づく平均粒径が $1 \sim 40\text{nm}$ である磁気ディスク基板用研磨液組成物に関する。アニオン性基を有する水溶性高分子（好ましくは低分子量のもの）を少量添加することで、研磨中に生じる前記シリカ凝集体の生成を抑制し、かつ研磨時の摩擦振動を低減して研磨パッドの開孔部からのシリカ凝集体の脱落を防止することで、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（ $AFM-R_{max}$ ）を顕著に低減していると推定している。但し、本発明はこれらの推定メカニズムに限定されない。

[0022] さらに、本発明は、さらにその他の態様として、 ΔCV 値に加えて、真球率、表面粗度、及び透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ $S2$ ）に着目してコロイダルシリカを制御することで、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さをよりいっそう低減することができるという知見に基づく。すなわち、本発明は、さらにその他の態様として、コロイダルシリカと水とを含有し、前記コロイダルシリカが下記（a）～（c）の規定をすべて満たす磁気ディスク基板用研磨液組成物に関する。

（a）透過型電子顕微鏡観察により測定される真球率が $0.75 \sim 1$

（b）ナトリウム滴定法により測定される比表面積（ $SA1$ ）と透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ $S2$ ）から換算される比表面積（ $SA2$ ）とから算出される表面粗度（ $SA1/SA2$ ）の値が 1.3 以上

(c) 前記平均粒径 (S2) が 1 ~ 40 nm

[0023] 本発明の研磨液組成物によれば、生産性を損なうことなく（研磨速度低下を引き起こすことなく）、スクラッチ及び表面粗さの最大値 (AFM-Rmax) が低減された磁気ディスク基板、特に垂直磁気記録方式の磁気ディスク基板を製造できるという効果が奏されうる。

[0024] [ΔCV値]

本明細書においてコロイダルシリカのΔCV値は、動的光散乱法により検出角 30°（前方散乱）の散乱強度分布に基づき測定される粒径の標準偏差を、動的光散乱法により検出角 30° の散乱強度分布に基づき測定される平均粒径で除して 100 を掛けた変動係数 (CV) の値 (CV30) と、動的散乱法により検出角 90°（側方散乱）の散乱強度分布に基づき測定される粒径の標準偏差を、動的散乱法により検出角 90° の散乱強度分布に基づき測定される平均粒径で除して 100 を掛けた変動係数の値 (CV90) との差 (ΔCV = CV30 - CV90) をいい、動的散乱法により測定される散乱強度分布の角度依存性を示す値をいう。ΔCV値は、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本発明者らは、コロイダルシリカのΔCV値とスクラッチ数との間には相関関係があること、及びコロイダルシリカのΔCV値と非球状シリカの含有量との間に相関関係があることを見出した。スクラッチ低減のメカニズムは明らかではないが、コロイダルシリカの一次粒子が凝集して生じた 50 ~ 200 nm のシリカ凝集体（非球状シリカ）がスクラッチ発生の原因物質であり、かかる凝集体が少ないためスクラッチが低減されると推定される。

[0026] すなわち、ΔCV値に着目することで、従来では検出することが困難であった粒子分散液試料中の非球状粒子の存在を容易に検出できるから、そのような非球状粒子を含む研磨液組成物を使用することを回避でき、その結果、スクラッチの低減を達成できると考えられる。

[0027] ここで、粒子分散液試料中の粒子が球状か非球状かは、一般に、動的散乱法により測定される拡散係数 ($D = \Gamma / q^2$) の角度依存性を指標とする方法（

例えば、特開平 10-195152 号公報参照) により判断されている。具体的には散乱ベクトル q^2 に対する Γ/q^2 をプロットしたグラフにおいて示される角度依存性が小さいほどその分散液中の粒子の平均的な形状は真球状であると判断し、角度依存性が大きいほどその分散液中の粒子の平均的な形状は非球状であると判断される。すなわち、この、動的散乱法により測定される拡散係数の角度依存性を指標とする従来の方法は、系全体で均一の粒子が分散していると仮定して粒子の形状や粒径等を検出・測定する方法である。それゆえ、球状粒子が大勢を占める分散液試料中の一部に存在する非球状粒子は検出が困難となる。

[0028] 一方、動的散乱法では、原理的に 200 nm 以下の真球状粒子分散溶液を測定した場合、散乱強度分布は検出角に関係なくほぼ一定の結果が得られるため測定結果は検出角に依存しない。しかし、非球状粒子を含む真球状粒子分散溶液の動的散乱の散乱強度分布は非球状粒子の存在により検出角によって大きく変化し、低角の検出角ほど散乱強度分布は分布がブロードになる。そのため、動的散乱の散乱強度分布の測定結果は検出角に依存することとなり、「動的散乱法により測定される散乱強度分布の角度依存性」の指標の 1 つである ΔCV 値を測定することで、球状粒子分散溶液中に存在するわずかな非球状粒子を測定できると考えられる。なお、本発明はこれらのメカニズムに限定されない。

[0029] [散乱強度分布]

本明細書において「散乱強度分布」とは、動的散乱法 (DLS: Dynamic Light Scattering) 又は準弾性光散乱 (QLS: Quasielastic Light Scattering) により求められるサブミクロン以下の粒子の 3 つの粒径分布 (散乱強度、体積換算、個数換算) のうち散乱強度の粒径分布のことをいう。通常、サブミクロン以下の粒子は溶媒中でブラウン運動をしており、レーザー光を照射すると散乱光強度が時間的に変化する (ゆらぐ)。この散乱光強度のゆらぎを、例えば、光子相関法 (JIS Z 8826) を用いて自己相関関数を求め、キュムラント (Cumulant) 法解析により、ブラウン運動速度を示す拡散係数 (D) を算

出して、さらにアインシュタイン・ストークスの式を用い、平均粒径（ d ：流体力学的径）を求めることができる。また、粒径分布解析は、キュムラント法による多分散性指数(Polydispersity Index, PI)のほかに、ヒストグラム法（Marquardt法）、ラプラス逆変換法（CONTIN法）、非負最小2乗法（NNLS法）等がある。

[0030] 動的光散乱法の粒径分布解析では、通常、キュムラント法による多分散性指数(Polydispersity Index, PI)が広く用いられている。しかしながら、粒子分散液中にわずかに存在する非球状粒子の検出を可能とする検出方法においては、ヒストグラム法（Marquardt法）やラプラス逆変換法（CONTIN法）による粒径分布解析から平均粒径(d_{50})と標準偏差を求め、CV値（Coefficient of variation：標準偏差を平均粒径で割って100をかけた数値）を算出し、その角度依存性（ ΔCV 値）を用いることが好ましい。

（参考資料）

第12回散乱研究会（2000年11月22日開催）テキスト、1. 散乱基礎講座「動的光散乱法」（東京大学 柴山充弘教授）

第20回散乱研究会（2008年12月4日開催）テキスト、5. 動的光散乱によるナノ粒子の粒径分布測定（同志社大学 森康維先生）

[0031] [散乱強度分布の角度依存性]

本明細書において「粒子分散液の散乱強度分布の角度依存性」とは、動的光散乱法により異なる検出角で前記粒子分散液の散乱強度分布を測定した場合の、散乱角度に応じた散乱強度分布の変動の大きさをいう。例えば、検出角 30° と検出角 90° とでの散乱強度分布の差が大きければ、その粒子分散液の散乱強度分布の角度依存性は大きいといえる。よって、本明細書において、散乱強度分布の角度依存性の測定は、異なる2つの検出角で測定した散乱強度分布に基づく測定値の差（ ΔCV 値）を求めることを含む。

[0032] 散乱強度分布の角度依存性の測定で用いる2つの検出角の組合せとしては、非球状粒子の検出の確度向上の点からは、前方散乱と側方若しくは後方散乱との組合せが好ましい。前記前方散乱の検出角としては、同様の観点から

、 $0 \sim 80^\circ$ が好ましく、 $0 \sim 60^\circ$ がより好ましく、 $10 \sim 50^\circ$ がさらに好ましく、 $20 \sim 40^\circ$ がさらにより好ましい。前記側方若しくは後方散乱の検出角としては、同様の観点から、 $80 \sim 180^\circ$ が好ましく、 $85 \sim 175^\circ$ がより好ましい。本発明においては、 ΔCV 値を求める2つの検出角として 30° と 90° を使用している。

[0033] [コロイダルシリカ]

本発明の研磨液組成物に用いられるコロイダルシリカは、ケイ酸水溶液から生成させる公知の製造方法等により得られたものでもよい。シリカ粒子の使用形態としては、操作性の観点からスラリー状であることが好ましい。

[0034] 本発明に使用されるコロイダルシリカの ΔCV 値は、生産性を損なうことなくスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM - R_{max} ）を低減する観点及び生産性を向上させる観点から、 $0 \sim 10\%$ であり、好ましくは $0.01 \sim 10\%$ 、より好ましくは $0.01 \sim 7\%$ 、さらにより好ましくは $0.1 \sim 5\%$ である。

[0035] 本発明に使用されるコロイダルシリカの CV_{90} 値は、生産性を損なうことなくスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM - R_{max} ）を低減する観点から、 $1 \sim 35\%$ であり、好ましくは $5 \sim 34\%$ 、より好ましくは $10 \sim 33\%$ である。なお、本明細書において、 CV_{90} 値は、前述のとおり、動的光散乱法により検出角 90° の散乱強度分布に基づき測定される粒径の標準偏差を、動的光散乱法により検出角 90° の散乱強度分布に基づき測定される平均粒径で除して100を掛けた変動係数（CV）の値をいう。

[0036] [平均粒径]

本発明における「コロイダルシリカの平均粒径」とは、動的光散乱法により測定される散乱強度分布に基づく平均粒径、又は、透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ S_2 ）をいい、特に言及のない場合、「コロイダルシリカの平均粒径」とは、動的光散乱法において検出角 90° で測定される散乱強度分布に基づく平均粒径をいう。これらの平均粒径は、具体的には実施例に記載の方法により得ることができる。

[0037] 本発明に使用されるコロイダルシリカの平均粒径（動的光散乱法により測定される散乱強度分布に基づく平均粒径）は、生産性を損なうことなくスクラッチ及び表面粗さの最大値（ $AFM-R_{max}$ ）を低減する観点から、 $1 \sim 40 \text{ nm}$ であり、好ましくは $5 \sim 37 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 35 \text{ nm}$ である。また、透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ $S2$ ）は、同様の観点から、好ましくは $1 \sim 40 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 37 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 35 \text{ nm}$ である。

[0038] 〔真球率〕

本明細書においてコロイダルシリカの透過型電子顕微鏡観察により測定される真球率は、透過型電子顕微鏡により得られるシリカ粒子一個の投影面積（ $A1$ ）と該粒子の周長を円周とする円の面積（ $A2$ ）との比、すなわち、「 $A1/A2$ 」の値であって、好ましくは、本発明の研磨液組成物における任意の $50 \sim 100$ 個のコロイダルシリカについての「 $A1/A2$ 」の値の平均値をいう。コロイダルシリカの真球率は、具体的には、実施例に記載の方法により測定されうる。生産性を損なうことなくスクラッチ及び表面粗さを低減する観点から、本発明の研磨液組成物に使用されるコロイダルシリカの真球率は、好ましくは $0.75 \sim 1$ であり、 $0.75 \sim 0.95$ がより好ましく、 $0.75 \sim 0.85$ がさらに好ましい。

[0039] 〔表面粗度〕

本明細書においてコロイダルシリカの表面粗度は、ナトリウム滴定法により測定される比表面積（ $SA1$ ）と、透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ $S2$ ）から換算される比表面積（ $SA2$ ）との比である「 $SA1/SA2$ 」の値をいい、具体的には、実施例に記載の方法により測定される。ここで、ナトリウム滴定法により測定される比表面積（ $SA1$ ）は、シリカに対して水酸化ナトリウム溶液を滴定したときの水酸化ナトリウム溶液の消費量からシリカの比表面積を求めるものであり、実際の表面積を反映したものである。具体的には、シリカ表面に起伏または疣状突起などに富むものである程、比表面積（ $SA1$ ）は大きくなる。一方、透過型電子顕微鏡

により測定される平均粒径（ S_2 ）から算出される比表面積（ SA_2 ）はシリカを理想的な球状粒子と仮定し、算出される。具体的には平均粒径（ S_2 ）が大きいほど、比表面積（ SA_2 ）は小さくなる。比表面積は単位質量あたりの表面積を示すものであって、表面粗度（ SA_1/SA_2 ）の値については、シリカが球状であって、シリカ表面に多くの疣状突起を有する程、大きい値を示し、シリカ表面の疣状突起が少なく、平滑である程、小さい値を示し、その値は1に近づく。本発明の研磨液組成物に使用されるコロイダルシリカの表面粗度は、生産性を損なうことなくスクラッチ及び表面粗さを低減する観点から、好ましくは1.3以上であり、1.3～2.5がより好ましく、1.3～2.0がさらに好ましい。

[0040] [ΔCV 値の調整方法]

コロイダルシリカの ΔCV 値の調整方法としては、研磨液組成物の調製で50～200nmのシリカ凝集物（非球状シリカ）を生成しないようにする下記の方法が挙げられる。

A) 研磨液組成物のろ過による方法

B) コロイダルシリカ製造時の工程管理による方法

[0041] 上記A)では、例えば、遠心分離や精密フィルターろ過（特開2006-102829及び特開2006-136996）により、50～200nmのシリカ凝集体を除去することで ΔCV を低減できる。具体的には、シリカ濃度20重量%以下になるように適度に希釈したコロイダルシリカ水溶液を、*stokes*の式より算出した50nm粒子が除去できる条件（例えば、10,000G以上、遠沈管高さ約10cm、2時間以上）で遠心分離する方法や、孔径が0.05 μm または0.1 μm のメンブランフィルター（例えば、アドバンテック、住友3M、Millipore）を用いて加圧ろ過する方法等により ΔCV を低減できる。

[0042] また、コロイダルシリカ粒子は、通常、1) 10重量%未満の3号ケイ酸ソーダと種粒子（小粒径シリカ）の混合液（シード液）を反応層に入れ、60℃以上に加熱し、2) そこに3号ケイ酸ソーダを陽イオン交換樹脂に通し

た酸性の活性ケイ酸水溶液とアルカリ（アルカリ金属または第4級アンモニウム）とを滴下してpHを一定にして球状の粒子を成長させ、3）熟成後に蒸発法や限外ろ過法で濃縮することで得られる（特開昭47-1964、特公平1-23412、特公平4-55125、特公平4-55127）。しかし、同じ製造プロセスで少し工程を変えると非球状粒子の製造も可能であることが多く報告されている。たとえば、活性ケイ酸は非常に不安定なため意図的にCaやMgなどの多価金属イオンを添加すると細長い形状のシリカゾルを製造できる。さらに、反応層の温度（水の沸点を越えると蒸発し気液界面でシリカが乾燥）、反応層のpH（9以下ではシリカ粒子の連結が起きやすい）、反応層の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属または第4級アンモニウム）、及びモル比（30～60で非球状シリカを選択的に生成）などを変えることで非球状シリカが製造できる（特公平8-5657、特許2803134、特開2006-80406、特開2007-153671）。したがって、上記B）では、公知の球状コロイダルシリカ製造プロセスにおいて、局部的に非球状シリカが生成する条件にならないように工程管理を行うことで ΔCV を小さく調整することができる。

[0043] コロイダルシリカの粒径分布を調整する方法は、特に限定されないが、その製造段階における粒子の成長過程で新たな核となる粒子を加えることにより所望の粒径分布を持たせる方法や、異なる粒径分布を有する2種以上のシリカ粒子を混合して所望の粒径分布を持たせる方法等が挙げられる。

[0044] 本発明の研磨液組成物中におけるコロイダルシリカ粒子の含有量は、研磨速度を向上させる観点から、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは3重量%以上、さらにより好ましくは4重量%以上であり、また、基板表面の平坦性をより向上させる観点から、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは13重量%以下、さらにより好ましくは10重量%以下である。すなわち、上記シリカ粒子の含有量は、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは3～13重量%、さらにより好ましく

は4～10重量%である。

[0045] [アニオン性基を有する水溶性高分子]

本発明の研磨液組成物は、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM-Rmax）の低減の観点から、アニオン性基を有する水溶性高分子（以下、アニオン性水溶性高分子ともいう）を含有することが好ましい。該高分子は、研磨時の摩擦振動を低減して研磨パッドの開孔部からのシリカ凝集体の脱落を防止し、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM-Rmax）を低減するものと推定される。

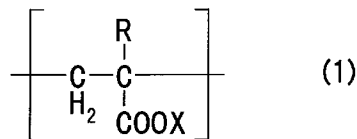
[0046] アニオン性水溶性高分子のアニオン性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸基等が挙げられる。これらの内、スクラッチ低減の観点から、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有するものがより好ましい。なお、これらのアニオン性基は中和された塩の形態を取ってもよい。

[0047] カルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する水溶性高分子としては、カルボン酸基を有する単量体由来の構成単位及びスルホン酸基を有する単量体由来の構成単位からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位を有する（共）重合体又はその塩が挙げられる。カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、イタコン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等が挙げられる。スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、イソプレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。アニオン性水溶性高分子には、カルボン酸基を有する単量体由来の構成単位、及び、スルホン酸基を有する単量体由来の構成単位は、それぞれ、2種類以上含まれてもよい。

[0048] これらの中でも、アニオン性水溶性高分子としては、生産性を損なうことなく研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM-Rmax）を低減する観点から、下記一般式（1）で表される構成単位を有する重合体が

好ましい。

[0049] [化1]



[0050] 上記式（１）中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基であり、Xは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子（１／２原子）、アンモニウム基又は有機アンモニウム基である。

[0051] 上記一般式（１）で表される構成単位を有する（メタ）アクリル酸系（共）重合体及びその塩としては、（メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体、（メタ）アクリル酸／マレイン酸共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸及びそれらの塩が好ましく、さらに好ましくは（メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸及びそれらの塩である。アニオン性水溶性高分子は、これらの（共）重合体が１種類からなるものでもよく、２種類以上を含むものでもよい。なお、本発明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を指す。

[0052] （メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体は、（メタ）アクリル酸由来の構成単位とスルホン酸基含有単量体由来の構成単位とを含む共重合体をいう。（メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体は、スルホン酸基含有単量体由来する構成単位を、２種以上含んでもよい。

[0053] 前記スルホン酸基含有単量体としては、スクラッチ低減の観点から、イソプレンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸が好ましく、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸がより好ましい。なお、本発明において、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸とは、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸又は２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸を指す。

[0054] 前記（メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体は、本発明の効果を奏する

範囲内で、スルホン酸基含有単量体及び（メタ）アクリル酸単量体以外の単量体に由来する構成単位成分を含有していてもよい。

[0055] （メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体又はその塩の各々を構成する全構成単位中に占めるスルホン酸基含有単量体由来の構成単位の含有率は、スクラッチ低減の観点から、１０～９０モル％、１５～８０モル％、又は１５～５０モル％とすることが考えられるが、３～９７モル％であることが好ましく、より好ましくは５０～９５モル％、さらに好ましくは７０～９０モル％である。なお、ここでスルホン酸基を含む（メタ）アクリル酸単量体は、スルホン酸基含有単量体として数える。

[0056] 好ましい（メタ）アクリル酸／スルホン酸共重合体としては、スクラッチ低減の観点から、（メタ）アクリル酸／イソプレンスルホン酸共重合体、（メタ）アクリル酸／２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸共重合体、（メタ）アクリル酸／イソプレンスルホン酸／２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸共重合体等が挙げられる。

[0057] （メタ）アクリル酸／マレイン酸共重合体は、（メタ）アクリル酸由来の構成単位とマレイン酸由来の構成単位とを含む共重合体をいう。

[0058] 前記（メタ）アクリル酸／マレイン酸共重合体は、本発明の効果を奏する範囲内で、マレイン酸単量体及び（メタ）アクリル酸単量体以外の単量体に由来する構成単位成分を含有していてもよい。

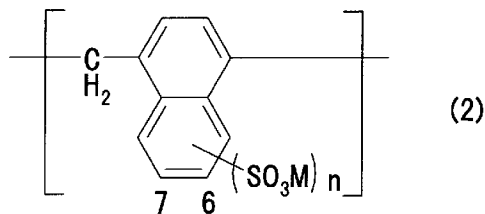
[0059] （メタ）アクリル酸／マレイン酸共重合体を構成する全構成単位中に占めるマレイン酸由来の構成単位の含有率は、ナノスクラッチ低減の観点から、１０～９０モル％、２０～８０モル％、３０～７０モル％とすることが考えられるが、好ましくは５～９５モル％、より好ましくは５０～９５モル％、さらに好ましくは７０～９０モル％である。

[0060] 前記（共）重合体は、例えば、ジエン構造あるいは芳香族構造を含むベースポリマーを、公知の方法、例えば、（社）日本化学会編集、新実験化学講座１４（有機化合物の合成と反応ⅠⅠⅠ、１７７３頁、１９７８年）などに

記載された方法により得られる。

[0061] また、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する水溶性高分子として、下記一般式（２）で表される構成単位を有する重合体も好ましく用いられる。

[0062] [化2]



[0063] 上記一般式（２）で表される構成単位を有する重合体としては、スクラッチ低減及び研磨速度の向上の観点から、該重合体の全構成単位中に占める上記一般式（２）で表される構成単位の割合が５０モル％を超える重合体であることが好ましく、７０モル％以上がより好ましく、９０モル％以上がさらに好ましく、９７モル％以上がさらにより好ましく、上記一般式（２）で表される構成単位の繰り返し構造のみで表わされる重合体であることがさらに好ましい。さらに該重合体の分子末端が水素で封鎖されていることが好ましい。

[0064] 上記一般式（２）中、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子（１／２原子）、アンモニウム基又は有機アンモニウム基であり、アルカリ金属としては、ナトリウム及びカリウムが好ましい。また、上記一般式（２）中、nは１又は２であり、スクラッチ低減の向上の観点からは、１であることが好ましい。また、「上記一般式（２）で表される構成単位を主とする重合体」全体としては、nはその平均値が０．５以上１．５位以下であることが好ましい。さらに、上記一般式（２）中、スルホン酸基（ $-SO_3M$ ）はナフチレン基のうち何れの位置に結合していてもよいが、スクラッチ低減の向上の観点からは、６位又は７位に結合していることが好ましく、特に６位に結合していることが好ましい。本明細書においてナフタレン基の６位及び７位の場所は、上記一般式（２）を参照できる。

- [0065] 上記一般式（２）で表される構成単位を有する重合体は、公知の方法、例えば、ナフタレンモノマーに濃硫酸等のスルホン化剤を用いてスルホン酸基を導入し、次いで縮合用の水とホルマリン水とを加えて縮合させ、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や Na_2SO_4 等の無機塩で中和することにより合成できる。上記一般式（２）で表される構成単位を主とする重合体として、市販品（例えば、商品名：ディモールN、及び、商品名：マイティ150、いずれも花王株式会社製）を用いることもできる。上記一般式（２）で表される構成単位を有する重合体は、文献〔特開平9-279127、特開平11-188614、及び特開2008-227098〕を参照できる。
- [0066] また、アニオン性水溶性高分子は、上記以外の構成単位成分を含有することができる。その他の構成単位成分として使用できる単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸オクチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、ブタジエン、イソプレン、2-クロルー1,3-ブタジエン、1-クロルー1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン、（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、リン酸化合物が挙げられる。これら単量体は1種または2種以上使用できる。その他の構成単位成分を有するカルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する水溶性高分子の好ましい共重合体としては、スクラッチ低減の観点から、スチレン／イソプレンスルホン酸共重合体が挙げられる。
- [0067] アニオン性基を有する水溶性高分子の対イオンとしては、特に限定はなく、具体的には、金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム等のイオンが挙げられる。金属の具体例としては、周期律表（長周期型）1A、1B、2A、2B、3A、3B、4A、6A、7A又は8族に属する金属が挙げられる。これらの金属の中でも、表面粗さ及びナノスクラッチ低減の観点から1A、3B、又は8族に属する金属が好ましく、1A族に属するナトリウム及びカリウムがより好ましい。アルキルアンモニウムの具体例としては、テトラ

メチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。これらの塩の中では、アンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩がより好ましい。

[0068] アニオン性水溶性高分子の重量平均分子量は、スクラッチ低減及び生産性維持の観点から、500以上10万以下が好ましく、より好ましくは500以上5万以下、さらに好ましくは500以上2万以下、さらにより好ましくは1000以上1万以下、特に好ましくは1500以上5000以下である。該重量平均分子量は、具体的には、実施例に記載の測定方法により測定される。

[0069] 研磨液組成物中における、アニオン性水溶性高分子の含有量は、スクラッチ低減と生産性との両立の観点から、0.001～1重量%以上が好ましく、より好ましくは0.005～0.5重量%、さらに好ましくは0.01～0.2重量%、さらにより好ましくは0.01～0.1重量%、特に好ましくは0.01～0.075重量%である。

[0070] また、研磨液組成物中における、コロイダルシリカとアニオン性水溶性高分子との濃度比〔シリカの濃度（重量%）／アニオン性水溶性高分子の濃度（重量%）〕は、研磨速度向上、表面粗さ及びスクラッチ低減の観点から、5～5000が好ましく、10～1000がより好ましく、25～500がさらに好ましい。

[0071] [水]

本発明の研磨液組成物中の水は、媒体として使用されるものであり、蒸留水、イオン交換水、超純水等が挙げられる。被研磨基板の表面清浄性の観点からイオン交換水及び超純水が好ましく、超純水がより好ましい。研磨液組成物中の水の含有量は、60～99.4重量%が好ましく、70～98.9重量%がより好ましい。また、本発明の効果を阻害しない範囲内でアルコール等の有機溶剤を配合してもよい。

[0072] [酸]

本発明の研磨液組成物は、酸及び／又はその塩を含むことが好ましい。本

発明の研磨液組成物に使用される酸としては、研磨速度の向上の観点から、その酸の pK_1 が 2 以下の化合物が好ましく、スクラッチを低減する観点から、好ましくは pK_1 が 1.5 以下、より好ましくは 1 以下、さらに好ましくは pK_1 で表せない程の強い酸性を示す化合物である。好ましい酸としては、硝酸、硫酸、亜硫酸、過硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、アミド硫酸等の無機酸、2-アミノエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、エタン-1, 1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシー-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシー-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシー-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸等の有機ホスホン酸、グルタミン酸、ピコリン酸、アスパラギン酸等のアミノカルボン酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ニトロ酢酸、マレイン酸、オキサロ酢酸等のカルボン酸等が挙げられる。中でも、スクラッチ低減の観点から、無機酸、カルボン酸、有機ホスホン酸が好ましい。また、無機酸の中では、リン酸、硝酸、硫酸、塩酸、過塩素酸がより好ましく、リン酸、硫酸がさらに好ましい。カルボン酸の中では、クエン酸、酒石酸、マレイン酸がより好ましく、クエン酸がさらに好ましい。有機ホスホン酸の中では、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）がより好ましく、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）がさらに好ましい。これらの酸及びその塩は単独で又は2種以上を混合して用いてもよいが、研磨速度の向上、ナノ突起低減及び基板の洗浄性向上の観点から、2種以上を混合して用いることが好ましく、リン

酸、硫酸、クエン酸及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸からなる群から選択される2種以上の酸を混合して用いることがさらに好ましい。ここで、 pK_1 とは有機化合物又は無機化合物の第一酸解離定数（25℃）の逆数の対数値である。各化合物の pK_1 は例えば改訂4版化学便覧（基礎編）I I、pp 316-325（日本化学会編）等に記載されている。

[0073] これらの酸の塩を用いる場合、特に限定はなく、具体的には、金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム等のイオンが挙げられる。上記金属の具体例としては、周期律表（長周期型）1A、1B、2A、2B、3A、3B、4A、6A、7A又は8族に属する金属が挙げられる。これらの中でも、スクラッチ低減の観点から1A族に属する金属又はアンモニウムとの塩が好ましい。

[0074] 研磨液組成物中における前記酸及びその塩の含有量は、研磨速度向上、表面粗さ及びスクラッチ低減の観点から、0.001～5重量%が好ましく、より好ましくは0.01～4重量%であり、さらに好ましくは0.05～3重量%、さらにより好ましくは0.1～2.0重量%である。

[0075] [酸化剤]

本発明の研磨液組成物は、酸化剤を含むことが好ましい。本発明の研磨液組成物に使用できる酸化剤としては、研磨速度を向上させる観点から、過酸化化物、過マンガン酸又はその塩、クロム酸又はその塩、ペルオキシ酸又はその塩、酸素酸又はその塩、金属塩類、硝酸類、硫酸類等が挙げられる。

[0076] 前記過酸化化物としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム等が挙げられ、過マンガン酸又はその塩としては、過マンガン酸カリウム等が挙げられ、クロム酸又はその塩としては、クロム酸金属塩、重クロム酸金属塩等が挙げられ、ペルオキシ酸又はその塩としては、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸金属塩、ペルオキシリン酸、ペルオキシ硫酸、ペルオキシホウ酸ナトリウム、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸等が挙げられ、酸素酸又はその塩としては、次亜塩素酸

、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられ、金属塩類としては、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、クエン酸鉄（ⅠⅠⅠ）、硫酸アンモニウム鉄（ⅠⅠⅠ）等が挙げられる。

[0077] 好ましい酸化剤としては、過酸化水素、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、過酢酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）及び硫酸アンモニウム鉄（ⅠⅠⅠ）等が挙げられる。より好ましい酸化剤としては、表面に金属イオンが付着せず汎用に使用され安価であるという観点から過酸化水素が挙げられる。これらの酸化剤は、単独で又は２種以上を混合して使用してもよい。

[0078] 研磨液組成物中における前記酸化剤の含有量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは０．０１重量％以上、より好ましくは０．０５重量％以上、さらに好ましくは０．１重量％以上であり、表面粗さ、うねり及びスクラッチ低減の観点から、好ましくは４重量％以下、より好ましくは２重量％以下、さらに好ましくは１重量％以下である。従って、表面品質を保ちつつ研磨速度を向上させるためには、上記含有量は、好ましくは０．０１～４重量％、より好ましくは０．０５～２重量％、さらに好ましくは０．１～１重量％である。

[0079] [その他の成分]

本発明の研磨液組成物には、必要に応じて他の成分を配合することができる。他の成分としては、増粘剤、分散剤、防錆剤、塩基性物質、界面活性剤等が挙げられる。研磨液組成物中のこれら他の任意成分の含有量は、０～１０重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましい。

[0080] [研磨液組成物のｐＨ]

本発明の研磨液組成物のｐＨは、研磨速度向上の観点から３．０以下が好ましく、より好ましくは２．５以下、さらに好ましくは２．０以下、さらにより好ましくは１．８以下である。また、表面粗さ低減の観点から、０．５以上が好ましく、より好ましくは０．８以上、さらに好ましくは１．０以上、さらにより好ましくは１．２以上である。また、研磨液組成物の廃液ｐＨ

は、研磨速度向上の観点から3以下が好ましく、より好ましくは2.5以下、さらに好ましくは2.2以下、さらにより好ましくは2.0以下である。また、表面粗さ低減の観点から、研磨液組成物の廃液pHは、0.8以上が好ましく、より好ましくは1.0以上、さらに好ましくは1.2以上、さらにより好ましくは1.5以上である。なお、廃液pHとは、研磨液組成物を用いた研磨工程における研磨廃液、即ち、研磨機より排出された直後の研磨液組成物のpHをいう。

[0081] [研磨液組成物の調製方法]

本発明の研磨液組成物は、例えば、水と、コロイダルシリカと、さらに所望により、アニオン性水溶性高分子と、酸及び／又はその塩と、酸化剤と、他の成分とを公知の方法で混合することにより調製できる。この際、コロイダルシリカは、濃縮されたスラリーの状態でも混合されてもよいし、水等で希釈してから混合されてもよい。本発明の研磨液組成物中における各成分の含有量や濃度は、上述した範囲であるが、その他の態様として、本発明の研磨液組成物を濃縮物として調製してもよい。

[0082] 本発明は、その他の態様として、コロイダルシリカを含む磁気ディスク基板用研磨液組成物の調製方法であって、動的光散乱法において検出角 90° で測定される平均粒径が $1 \sim 40 \text{ nm}$ であり、動的光散乱法において検出角 90° で測定される標準偏差を平均粒径で除して100を掛けたCV値(CV 90)が $1 \sim 35\%$ であり、かつ、動的光散乱法において検出角 30° で測定される標準偏差を平均粒径で除して100を掛けたCV値(CV 30)と前記CV 90 との差($\Delta \text{CV} = \text{CV}30 - \text{CV}90$)が $0 \sim 10\%$ であるコロイダルシリカを選択及び又は確認して使用することを含む磁気ディスク基板用研磨液組成物の調製方法を提供し得る。上記コロイダルシリカを用いた磁気ディスク基板用研磨液組成物であれば、研磨後のスクラッチを低減できる。当然に、この磁気ディスク基板用研磨液組成物の調製方法であれば、本発明の研磨液組成物も製造することができる。

[0083] [磁気ディスク基板の製造方法]

本発明は、その他の態様として、磁気ディスク基板の製造方法（以下、本発明の製造方法ともいう。）に関する。本発明の製造方法は、上述した本発明の研磨液組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程（以下、「本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程」ともいう。）を含む磁気ディスク基板の製造方法である。これにより、研磨速度の低下を抑制でき、生産性及び研磨後の基板の表面粗さを大きく損なうことなく、研磨後の基板のスクラッチが低減された磁気ディスク基板を好ましくは提供できる。本発明の製造方法は、とりわけ、垂直磁気記録方式用磁気ディスク基板の製造方法に適している。よって、本発明の製造方法は、その他の態様として、本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程を含む垂直磁気記録方式用磁気ディスク基板の製造方法である。

[0084] 本発明の研磨液組成物を用いて被研磨基板を研磨する方法の具体例としては、不織布状の有機高分子系研磨布等の研磨パッドを貼り付けた定盤で被研磨基板を挟み込み、本発明の研磨液組成物を研磨機に供給しながら、定盤や被研磨基板を動かして被研磨基板を研磨する方法が挙げられる。

[0085] 被研磨基板の研磨工程が多段階で行われる場合は、本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程は２段階目以降に行われるのが好ましく、最終研磨工程で行われるのがより好ましい。その際、前工程の研磨材や研磨液組成物の混入を避けるために、それぞれ別の研磨機を使用してもよく、またそれぞれ別の研磨機を使用した場合は、研磨工程毎に被研磨基板を洗浄することが好ましい。また使用した研磨液を再利用する循環研磨においても、本発明の研磨液組成物は使用できる。なお、研磨機としては、特に限定されず、磁気ディスク基板研磨用の公知の研磨機が使用できる。

[0086] 本発明の製造方法は、一実施形態において、動的光散乱法において検出角 90° で測定される平均粒径が $1 \sim 40 \text{ nm}$ であり、動的光散乱法において検出角 90° で測定される平均粒径の CV 値 (CV90) が $1 \sim 35\%$ であり、かつ、動的光散乱法において検出角 30° で測定される標準偏差を平均粒径で除して 100 を掛けた CV 値 (CV30) と前記 CV90 との差 (Δ

CV=CV30-CV90)が0~10%であるコロイダルシリカを含有する研磨液組成物を選択及び又は確認して使用することを含んでもよい。前記コロイダルシリカを含有する研磨液組成物は、当然に、本発明の研磨液組成物を含む。

[0087] [研磨パッド]

本発明で使用される研磨パッドとしては、特に制限はなく、スエードタイプ、不織布タイプ、ポリウレタン独立発泡タイプ、又はこれらを積層した二層タイプ等の研磨パッドを使用することができるが、研磨速度の観点から、スエードタイプの研磨パッドが好ましい。

[0088] 研磨パッドの表面部材の平均気孔径は、スクラッチ低減及びパッド寿命の観点から、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $45\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下である。パッドの研磨液保持性の観点から、気孔で研磨液を保持し液切れを起こさないようにするために、平均気孔径は $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。また、研磨パッドの気孔径の最大値は、研磨速度維持の観点から、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $70\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。よって、本発明の製造方法は、その他の態様として、本発明の研磨液組成物を用いた工程で使用する研磨パッドの表面部材の平均気孔径が $10\sim 50\mu\text{m}$ である製造方法である。

[0089] [研磨荷重]

本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程における研磨荷重は、好ましくは 5.9kPa 以上、より好ましくは 6.9kPa 以上、さらに好ましくは 7.5kPa 以上である。これにより、研磨速度の低下を抑制できるため、生産性の向上が可能となる。なお、本発明の製造方法において研磨荷重とは、研磨時に被研磨基板の研磨面に加えられる定盤の圧力をいう。また、本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程は、研磨荷重は 20kPa 以下が好ましく

、より好ましくは18 kPa以下、さらに好ましくは16 kPa以下である。これにより、スクラッチの発生を抑制することができる。したがって、本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程において研磨圧力は5.9～20 kPaが好ましく、6.9～18 kPaがより好ましく、7.5～16 kPaがさらに好ましい。研磨荷重の調整は、定盤及び被研磨基板のうち少なくとも一方に空気圧や重りを負荷することにより行うことができる。

[0090] [研磨液組成物の供給]

本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程における本発明の研磨液組成物の供給速度は、スクラッチ低減の観点から、被研磨基板1 cm²当たり、好ましくは0.05～15 mL/分であり、より好ましくは0.06～10 mL/分であり、さらに好ましくは0.07～1 mL/分、さらにより好ましくは0.08～0.5 mL/分、さらにより好ましくは0.12～0.5 mL/分である。

[0091] 本発明の研磨液組成物を研磨機へ供給する方法としては、例えばポンプ等を用いて連続的に供給を行う方法が挙げられる。研磨液組成物を研磨機へ供給する際は、全ての成分を含んだ1液で供給する方法の他、研磨液組成物の安定性等を考慮して、複数の配合用成分液に分け、2液以上で供給することもできる。後者の場合、例えば供給配管中又は被研磨基板上で、上記複数の配合用成分液が混合され、本発明の研磨液組成物となる。

[0092] [被研磨基板]

本発明において好適に使用される被研磨基板の材質としては、例えばシリコン、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅、タンタル、チタン等の金属若しくは半金属、又はこれらの合金や、ガラス、ガラス状カーボン、アモルファスカーボン等のガラス状物質や、アルミナ、二酸化珪素、窒化珪素、窒化タンタル、炭化チタン等のセラミック材料や、ポリイミド樹脂等の樹脂等が挙げられる。中でも、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅等の金属や、これらの金属を主成分とする合金を含有する被研磨基板が好適である。特にNi-Pメッキされたアルミニウム合金基板や、結晶化ガラス、

強化ガラス等のガラス基板に適しており、中でもNi-Pメッキされたアルミニウム合金基板が適している。

[0093] また、本発明によれば、生産性を損なうことなく研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さの最大値（AFM-R_{max}）が高度に低減された磁気ディスク基板を提供できるため、高度の表面平滑性が要求される垂直磁気記録方式の磁気ディスク基板の研磨に好適に用いることができる。

[0094] 上記被研磨基板の形状には特に制限はなく、例えば、ディスク状、プレート状、スラブ状、プリズム状等の平面部を有する形状や、レンズ等の曲面部を有する形状であればよい。中でも、ディスク状の被研磨基板が適している。ディスク状の被研磨基板の場合、その外径は例えば2～95mm程度であり、その厚みは例えば0.5～2mm程度である。

[0095] [研磨方法]

本発明は、その他の態様として、上述した研磨液組成物を研磨パッドに接触させながら被研磨基板を研磨することを含む被研磨基板の研磨方法に関する。本発明の研磨方法を使用することにより、生産性を損なうことなく、被研磨基板の研磨が可能となり、表面粗さ及びスクラッチがともに低減された磁気ディスク基板、特に垂直磁気記録方式の磁気ディスク基板が好ましくは提供される。本発明の研磨方法における前記被研磨基板としては、上述のとおり、磁気ディスク基板や磁気記録用媒体の基板の製造に使用されるものが挙げられ、なかでも、垂直磁気記録方式用磁気ディスク基板の製造に用いる基板が好ましい。なお、具体的な研磨の方法及び条件は、上述のとおりとすることができる。

[0096] 本発明によれば、生産性を損なわずに表面粗さが低減された磁気ディスク基板を提供できる。特に、磁気ディスク基板表面を原子間力顕微鏡（AFM）観察して得られた表面粗さの最大高さR_{max}が、例えば3nm未満、好ましくは2nm未満、より好ましくは1.5nm未満に改善することができる、特に垂直磁気記録方式の磁気ディスク基板を好ましくは提供できる。

実施例

[0097] [実施例 1-1 ~ 1-16、比較例 1-1 ~ 1-14]

コロイダルシリカ及び必要に応じて下記表 1 に示したアニオン性水溶性高分子を用いて研磨液組成物（実施例 1-1 ~ 1-16、比較例 1-1 ~ 1-14）を調製し、被研磨基板の研磨を行い、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さを評価した。評価結果を下記表 2 に示す。研磨液組成物の調製方法、各パラメータの測定方法、研磨条件（研磨方法）、及び、評価方法は、以下のとおりである。

[0098] [研磨液組成物の調製方法]

コロイダルシリカ（A ~ G、K ~ Q、T：日揮触媒化成工業社製、H ~ J、S：デュポン・エアプロダクツ・ナノマテリアルズ社製、R：日産化学工業社製）と、下記表 1 に示したアニオン性水溶性高分子と、硫酸（和光純薬工業社製 特級）と、HEDP（1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ソルーシア・ジャパン製 ディクエスト 2010）と、過酸化水素水（旭電化製 濃度：35 重量%）とをイオン交換水に添加し、これらを混合することにより、下記表 2 に示すコロイダルシリカ及び必要に応じてアニオン性水溶性高分子を含む実施例 1-1 ~ 1-16 及び比較例 1-1 ~ 1-14 の研磨液組成物を調製した。研磨液組成物における硫酸、HEDP、過酸化水素の含有量は、それぞれ、0.4 重量%、0.1 重量%、0.4 重量%であった。

[0099] [コロイダルシリカの平均粒径、CV 値、 ΔCV 値の測定方法]

[平均粒径及び CV 値]

上記に示すコロイダルシリカと、硫酸と、HEDP と、過酸化水素水とをイオン交換水に添加し、これらを混合することにより、標準試料を作製した。標準試料中におけるコロイダルシリカ、硫酸、HEDP、過酸化水素の含有量は、それぞれ 5 重量%、0.4 重量%、0.1 重量%、0.4 重量%であった。この標準試料を大塚電子社製動的光散乱装置 DLS-6500 により、同メーカーが添付した説明書に従って、200 回積算した際の検出角 90° における Cumulant 法によって得られる散乱強度分布の面積が全体

の50%となる粒径を求め、コロイダルシリカの平均粒径とした。また、CV値は上記測定法に従って測定した散乱強度分布における標準偏差を前記平均粒径で除して100をかけた値をCV値とした。

〔 Δ CV値〕

上記測定法に従って測定した、検出角30°におけるコロイダルシリカ粒子のCV値(CV30)から検出角90°におけるコロイダルシリカ粒子のCV値(CV90)を引いた値を求め、 Δ CV値とした。

(DLS-6500の測定条件)

検出角：90°

Sampling time：4 (μ m)

Correlation Channel：256 (ch)

Correlation Method：TI

Sampling temperature：26.0 (°C)

検出角：30°

Sampling time：10 (μ m)

Correlation Channel：1024 (ch)

Correlation Method：TI

Sampling temperature：26.0 (°C)

[0100] 〔重合体の重量平均分子量の測定方法〕

〔カルボン酸基を有する重合体の重量平均分子量〕

カルボン酸基を有する共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により以下の条件で測定した。

(GPC条件)

カラム：G4000PWXL(東ソー社製)+G2500PWXL(東ソー社製)

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／アセトニトリル=9／1(容量比)

流速：1.0mL/min

温度：40°C

検出：210nm

サンプル：濃度5mg/mL（注入量100μL）

検量線用ポリマー：ポリアクリル酸 分子量（Mp）：11.5万、2.8万、4100、1250（創和科学（株）及びAmerican Polymer Standards Corp. 社製）

[0101] [スチレン/イソプレンスルホン酸共重合体の重量平均分子量]

スチレン/イソプレンスルホン酸共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により以下の条件で測定した。

（GPC条件）

ガードカラム：TSK guard column α（東ソー製）

カラム：TSK gel α-M+TSK gel α-M（東ソー製）

流速：1.0mL/min

温度：40℃

サンプル濃度：3mg/mL

検出器：RI

換算標準：ポリスチレン

[0102] [表1]

（表1）アニオン性水溶性高分子

種類	成分	製造業者
I	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体Na(90/10モル%)	東亜合成
II	ポリアクリル酸Na	日本触媒
III	ポリアクリル酸Na	花王
IV	メチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Na (Demol MS-40)	花王
V	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Na (Demol SNB-L)	花王
VI	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Na (Demol RNL)	花王
VII	スチレン/イソプレンスルホン酸Na(44/56モル%)	JSR

[0103] [研磨]

上記のように調製した実施例1-1～1-16及び比較例1-1～1-14の研磨液組成物を用いて、以下に示す研磨条件にて下記被研磨基板を研磨した。次いで、研磨された基板のスクラッチ及び表面粗さを以下に示す条件に基づいて測定し、評価を行った。結果を下記表2に示す。下記表2に示す

データは、各実施例および各比較例につき4枚の被研磨基板を研磨した後、各被研磨基板の両面について測定し、4枚（表裏合わせて計8面）のデータの平均とした。なお、下記表2に示すスクラッチ、表面粗さ、研磨速度の測定方法についても、以下に示す。

[0104] [被研磨基板]

被研磨基板としては、Ni-Pメッキされたアルミニウム合金基板を予めアルミナ研磨材を含有する研磨液組成物で粗研磨した基板を用いた。なお、この被研磨基板は、厚さが1.27mm、外径が95mm、内径が25mmであり、AFM (Digital Instrument NanoScope IIIa Multi Mode AFM) により測定した中心線平均粗さRaが1nm、長波長うねり（波長0.4～2mm）の振幅は2nm、短波長うねり（波長50～400μm）の振幅は2nmであった。

[0105] [研磨条件]

研磨試験機：スピードファム社製「両面9B研磨機」

研磨パッド：フジボウ社製スエードタイプ（厚さ0.9mm、平均開孔径30μm）

研磨液組成物供給量：100mL／分（被研磨基板1cm²あたりの供給速度：0.072mL／分）

下盤回転数：32.5rpm

研磨荷重：7.9kPa

研磨時間：4分間

[0106] [スクラッチの測定方法]

測定機器：Candela Instruments社製、OSA6100

評価：研磨試験機に投入した基板の中、無作為に4枚を選択し、各々の基板を10000rpmにてレーザーを照射してスクラッチを測定した。その4枚の基板の各々両面にあるスクラッチ数（本）の合計を8で除して、基板当たりのスクラッチ数を算出した。

[0107] [表面粗さの測定方法]

A F M (D i g i t a l I n s t r u m e n t N a n o S c o p e I I I a M u l t i M o d e A F M) を用いて、以下に示す条件にて各基板の内周縁と外周縁との中央部分を表裏 1箇所ずつ測定し、中心線平均粗さ A F M - R a 及び最大高さ A F M - R m a x について、4枚（表裏合わせて計 8面）の平均値をそれぞれ表 2 に示す A F M - R a 及び A F M - R m a x とした。

（A F M の測定条件）

M o d e : T a p p i n g m o d e

A r e a : 1 × 1 μ m

S c a n r a t e : 1 . 0 H z

C a n t i l e v e r : N C H - 1 0 V

L i n e : 5 1 2 × 5 1 2

[0108] [研磨速度の測定方法]

研磨前後の各基板の重さを重量計（S a r t o r i u s 社製「B P - 2 1 0 S」）を用いて測定し、各基板の重量変化を求め、10枚の平均値を重量減少量とし、それを研磨時間で割った値を重量減少速度とした。この重量減少速度を下記の式に導入し、研磨速度（μ m / m i n ）に変換した。

研磨速度（μ m / m i n ）＝重量減少速度（g / m i n ）／基板片面面積（mm²）／N i - P メッキ密度（g / c m³）× 1 0⁶

（基板片面面積：6 5 9 7 mm²、N i - P メッキ密度：7 . 9 9 g / c m³として算出）

[0109]

[表2]

(表2)		研磨液組成物							研磨評価結果				
		コロイダルシリカ				水溶性高分子							
		種類	平均粒径 (nm)	CV90 (%)	ΔCV (%)	含有量 wt%	種類	重量平均 分子量	含有量 wt%	スクラッチ (本/面)	研磨速度 (μm/min)	AFM-Ra (nm)	AFM-Rmax (nm)
実施例	1-1	A	35	21	4.5	5.0	I	2000	0.05	45	0.07	0.12	1.7
	1-2	B	37	22	9.2	5.0	I	2000	0.05	74	0.08	0.12	1.8
	1-3	C	36	25	5.5	5.0	I	2000	0.05	53	0.08	0.13	1.8
	1-4	D	37	24	2.5	5.0	I	2000	0.05	36	0.07	0.12	1.7
	1-5	D	37	24	2.5	5.0	I	2000	0.025	41	0.08	0.11	1.6
	1-6	D	37	24	2.5	5.0	I	2000	0.1	38	0.09	0.12	1.7
	1-7	E	27	32	4.1	5.0	I	2000	0.05	32	0.09	0.09	1.4
	1-8	E	27	32	4.1	5.0	II	2000	0.05	30	0.08	0.09	1.4
	1-9	E	27	32	4.1	5.0	III	8000	0.05	40	0.08	0.09	1.4
	1-10	F	20	35	2.0	5.0	I	2000	0.05	42	0.06	0.09	1.4
	1-11	E	27	32	4.1	5.0	IV	—	0.05	21	0.08	0.09	1.4
	1-12	E	27	32	4.1	5.0	V	—	0.05	23	0.08	0.09	1.4
	1-13	E	27	32	4.1	5.0	VI	—	0.05	23	0.08	0.09	1.4
	1-14	E	27	32	4.1	5.0	VII	3000	0.05	16	0.08	0.09	1.4
	1-15	A	35	21	4.5	5.0	—	—	—	120	0.07	0.12	1.9
	1-16	L	36	19	5.1	5.0	—	—	—	110	0.08	0.12	2.1
比較例	1-1	G	35	21	14.0	5.0	—	—	—	250	0.08	0.12	2.1
	1-2	G	35	21	14.0	5.0	I	2000	0.05	206	0.07	0.12	1.8
	1-3	H	32	37	9.5	5.0	I	2000	0.05	265	0.11	0.16	2.5
	1-4	I	85	38	2.4	5.0	—	—	—	206	0.13	0.28	4.1
	1-5	J	41	25	4.8	5.0	—	—	—	242	0.09	0.16	2.6
	1-6	K	37	18	15.5	5.0	—	—	—	221	0.09	0.12	2.1
	1-7	M	26	27	13.1	5.0	—	—	—	264	0.09	0.09	1.9
	1-8	N	20	35	15.2	5.0	—	—	—	211	0.09	0.08	2.0
	1-9	O	21	35	11.6	5.0	—	—	—	688	0.11	0.11	2.0
	1-10	P	26	30	14.4	5.0	—	—	—	333	0.08	0.13	2.1
	1-11	Q	40	18	10.5	5.0	—	—	—	210	0.07	0.18	2.5
	1-12	R	41	34	7.5	5.0	—	—	—	789	0.05	0.13	2.0
	1-13	S	88	46	1.2	5.0	—	—	—	210	0.14	0.29	4.5
	1-14	T	101	38	5.8	5.0	III	8000	0.05	158	0.13	0.31	3.4

[0110] 表2に示すように、実施例1-1～1-16の研磨液組成物を用いると、比較例1-1～1-14に比べ、研磨速度を低下させることなく、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さ（とりわけAFM-Rmax）を低減できた。また、実施例1-1～1-14と1-15及び1-16との比較から、水溶性高分子の添加により、スクラッチ及び表面粗さがより低減することが分かる。

[0111] [実施例2-1～2-13、比較例2-1～2-10]

コロイダルシリカ及び下記表3に示したアニオン性水溶性高分子を用いて研磨液組成物を調製し、被研磨基板の研磨を行い、研磨速度、研磨後の基板のスクラッチ及び表面粗さを評価した。評価結果を下記表4に示す。研磨液組成物の調製方法、各パラメータの測定方法、研磨条件（研磨方法）、及び、評価方法は、以下のとおりである。

[0112] [研磨液組成物の調製方法]

コロイダルシリカ（下記表４のＩＤ：a 1－a 3、b、c 1－c 2、d、e、f 1－f 2、g－l；日揮触媒化成工業社製）と、硫酸（和光純薬工業社製）と、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ、ソルーシア・ジャパン製）と、過酸化水素水（旭電化製）と、選択的に下記表３に示したアニオン性水溶性高分子Ａ－Ｃとをイオン交換水に添加し、これらを混合することにより、下記表４に示す実施例２－１～２－１３及び比較例２－１～２－１０の研磨液組成物を調製した。研磨液組成物中におけるコロイダルシリカ、アニオン性水溶性高分子、硫酸、ＨＥＤＰ及び過酸化水素の含有量は、それぞれ、５重量％、０．０５重量％（添加した場合）、０．５重量％、０．１重量％及び０．５重量％であった。なお、コロイダルシリカa 1－a 3は、ＳＡ１、ＳＡ２、表面粗度及び真球率が同一であるが、 $\Delta C V$ 値が異なるものである。コロイダルシリカc 1－c 2、及びf 1－f 2も同様である。

[0113] [表3]

(表3) 重合体

種類	組成	分子量(Mw)
A	アクリル酸Na/AMPS共重合体 (重量比:80/20、東亜合成製)	2000
B	アクリル酸Na/AMPS共重合体 (重量比:90/10、東亜合成製)	6000
C	ポリアクリル酸Na (東亜合成製)	7000

[0114] [コロイダルシリカの真球率の測定方法]

コロイダルシリカを含む試料を、透過型電子顕微鏡（TEM）商品名「JEM-2000FX」（80kV、1～5万倍、日本電子社製）により当該製造業者が添付した説明書に従って試料を観察し、TEM像を写真撮影した。この写真をスキャナで画像データとしてパソコンに取り込み、解析ソフト「WinROOF ver. 3.6」（販売元：三谷商事）を用いて粒子一個の投影面積（A1）と該粒子の周長を円周とする円の面積（A2）を計測し、前記粒子の投影面積（A1）と前記粒子の周長から求めた面積（A2）

との比 (A_1 / A_2) を真球率として算出した。なお、下記表 4 の数値は、100 個のシリカ粒子の真球率を求めた後これらの平均値を算出したものである。

[0115] [コロイダルシリカの表面粗度の測定方法]

下記に示すとおり、ナトリウム滴定法により測定される比表面積 (SA_1) 及び透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径 (S_2) から換算される比表面積 (SA_2) を得て、それらの比 (SA_1 / SA_2) を算出して表面粗度とした。

[0116] [ナトリウム滴定法によりコロイダルシリカの比表面積 (SA_1) を得る方法]

1) SiO_2 として 1.5 g に相当するコロイダルシリカを含む試料をビーカーに採取して恒温反応槽 ($25^\circ C$) に移し、純水を加えて液量を 90 ml にする。以下の操作は、 $25^\circ C$ に保持した恒温反応槽中にて行う。

2) pH 3.6 ~ 3.7 になるように 0.1 モル/L 塩酸溶液を加える。

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。

6) 下記式 (1) 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 水酸化ナトリウム溶液の消費量 V (ml) を求め、次の [a] ~ [b] に従って比表面積 SA_1 [m^2/g] を求める。

[a] 下記式 (2) にて、 SA_1 の値を求め、その値が $80 \sim 350 m^2/g$ の範囲にある場合は、その値を SA_1 とする。

[b] 下記式 (2) による SA_1 の値が $350 m^2/g$ を超える場合は、改め

て下記式（３）にて、 $SA1$ を求め、その値を $SA1$ とする。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad \dots (1)$$

$$SA1 = 29.0V - 28 \quad \dots (2)$$

$$SA1 = 31.8V - 28 \quad \dots (3)$$

但し、上記式（１）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）

[0117] 〔透過型電子顕微鏡観察にて平均粒径（ $S2$ ）および比表面積（ $SA2$ ）を求める方法〕

コロイダルシリカを含む試料を、透過型電子顕微鏡（TEM）商品名「JEM-2000FX」（80 kV、1～5万倍、日本電子社製）により当該製造業者が添付した説明書に従って試料を観察し、TEM像を写真撮影する。この写真をスキャナで画像データとしてパソコンに取り込み、解析ソフト「WinROOF ver. 3.6」（販売元：三谷商事）を用いて個々のシリカ粒子の円相当径を求め、それを粒子径とする。このようにして、1000個以上のシリカ粒子の粒子径を求めた後、その平均値を算出し、透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（ $S2$ ）とする。次に、上記にて求められた平均粒径（ $S2$ ）の値を下記式（４）に代入し、比表面積（ $SA2$ ）を得る。

$$SA2 = 6000 / (S2 \times \rho) \quad \dots (4) \quad (\rho : \text{試料の密度})$$

ρ : 2.2（コロイダルシリカの場合）

[0118] 〔動的光散乱法の散乱強度分布に基づく平均粒径、CV値、及び ΔCV 値の測定方法〕

コロイダルシリカの平均粒径、CV値、及び ΔCV 値は、前述の実施例 1-1～1-16 及び比較例 1-1～1-14 と同様に測定した。

[0119] [研磨]

上記のように調製した実施例 2-1~2-13 及び比較例 2-1~2-10 の研磨液組成物を用いて、以下に示す研磨条件にて下記被研磨基板を研磨した。次いで、研磨された基板のスクラッチ及び表面粗さを以下に示す条件に基づいて測定し、評価を行った。結果を下記表 4 に示す。下記表 4 に示すデータは、各実施例および各比較例につき 4 枚の被研磨基板を研磨した後、各被研磨基板の両面について測定し、4 枚（表裏合わせて計 8 面）のデータの平均とした。なお、下記表 4 に示すスクラッチ、表面粗さ、研磨速度の測定方法についても、以下に示す。

[0120] [被研磨基板]

被研磨基板として、前述の実施例 1-1~1-16 及び比較例 1-1~1-14 と同様で使用したのと同じ基板であって、Ni-P メッキされたアルミニウム合金基板を予めアルミナ研磨材を含有する研磨液組成物で粗研磨した基板を用いた。

[0121] [研磨条件]

研磨試験機：スピードファム社製「両面 9 B 研磨機」

研磨パッド：フジボウ社製スエードタイプ（厚さ 0.9 mm、平均開孔径 30 μ m）

研磨液組成物供給量：100 mL/分（被研磨基板 1 cm²あたりの供給速度：0.072 mL/分）

下定盤回転数：32.5 rpm

研磨荷重：7.9 kPa

研磨時間：8 分間

[0122] [スクラッチの測定方法]

測定機器：KLA Tencor 社製、Candela OSA6100

評価：研磨試験機に投入した基板の中、無作為に 4 枚を選択し、各々の基板を 10000 rpm にてレーザーを照射してスクラッチを測定した。その 4 枚の基板の各々両面にあるスクラッチ数（本）の合計を 8 で除して、基板面

当たりのスクラッチ数を算出した。その結果を、下記表 4 に、比較例 2-1 を 100 とした相対値として示す。なお、比較例 2-7 ~ 2-9 では、スクラッチ数が測定上限を超過したため測定できなかった。

[0123] [表面粗さ及び研磨速度の測定方法]

表面粗さ及び研磨速度は、前述の実施例 1-1 ~ 1-16 及び比較例 1-1 ~ 1-14 と同様に測定した。その結果を下記表 4 に示す。

[0124]

[表4]

(表4)	コロイダルシリカ										アニオン性基を有する 水溶性高分子				研磨特性		
	ID	ナトリウム滴定法 比表面積 SA1 (m ² /g)	TEM		真球度	動的光散乱(DLS)			添加量 (wt%)	分子量 (Mw)	研磨速度 (um/min)	表面粗さ		スクラッチ (相対値)			
			平均粒径 S2 (nm)	比表面積 SA2 (m ² /g)		平均粒径 (nm)	CV90 (%)	ΔCV (%)				ID	Ra (Å)		R-Max (nm)		
実施例																	
2-1	a1	262	21	130	2.02	0.78	28	27	1.7	—	—	0.12	0.10	1.7	48		
2-2	a1	262	21	130	2.02	0.78	28	27	1.7	A	0.05	2000	0.11	0.10	1.6	30	
2-3	c1	165	23	119	1.39	0.80	28	24	4.7	A	0.05	2000	0.09	0.09	1.6	26	
2-4	d	181	23	119	1.53	0.80	28	19	4.5	—	—	—	0.10	0.09	1.5	40	
2-5	d	181	23	119	1.53	0.80	28	19	4.5	A	0.05	2000	0.10	0.09	1.4	24	
2-6	d	181	23	119	1.53	0.80	28	19	4.5	B	0.05	6000	0.10	0.09	1.4	19	
2-7	d	181	23	119	1.53	0.80	28	19	4.5	C	0.05	7000	0.10	0.09	1.4	20	
2-8	e	208	22	124	1.68	0.79	31	28	4.1	A	0.05	2000	0.11	0.10	1.4	21	
2-9	f1	176	35	78	2.26	0.82	39	26	3.7	—	—	—	0.13	0.12	1.8	56	
2-10	f1	176	35	78	2.26	0.82	39	26	3.7	A	0.05	2000	0.13	0.12	1.9	29	
2-11	h	118	33	83	1.43	0.84	40	34	5.2	A	0.05	2000	0.13	0.12	1.7	31	
2-12	h	118	33	83	1.43	0.84	40	34	5.2	B	0.05	6000	0.13	0.12	1.7	25	
2-13	h	118	33	83	1.43	0.84	40	34	5.2	C	0.05	7000	0.13	0.12	1.7	24	
2-1	a2	262	21	130	2.02	0.78	28	27	11.1	—	—	—	0.12	0.10	1.9	100	
2-2	a3	262	21	130	2.02	0.78	28	27	17.9	—	—	—	0.12	0.11	2.3	206	
2-3	b	154	23	119	1.30	0.80	26	27	13.1	—	—	—	0.08	0.09	2.0	104	
2-4	c2	165	23	119	1.39	0.80	28	24	10.8	—	—	—	0.11	0.09	1.9	144	
2-5	f2	176	35	78	2.26	0.82	39	26	14.3	—	—	—	0.13	0.12	2.2	91	
2-6	g	98	32	85	1.15	0.85	37	27	15.5	—	—	—	0.10	0.12	2.0	87	
2-7	i	194	20	136	1.42	0.60	66	35	1.5	—	—	—	0.13	0.15	3.2	—※	
2-8	j	184	21	130	1.42	0.66	55	39	9.3	—	—	—	0.12	0.14	2.8	—※	
2-9	k	175	22	124	1.41	0.71	66	41	8.8	—	—	—	0.12	0.14	2.9	—※	
2-10	l	160	22	124	1.29	0.74	65	39	7.2	—	—	—	0.12	0.14	2.7	472	

※:測定不能(測定上限超過)

※:測定不能(測定上限超過)

[0125] 表4に示すように、実施例2-1～2-13の研磨液組成物を用いると、比較例2-1～2-10に比べ、研磨速度を低下させることなく、研磨後の

基板のスクラッチ及び表面粗さを低減できた。また、実施例 2-1, 2-4, 2-9 とそれ以外の実施例との比較から、水溶性高分子の添加により、スクラッチ及び表面粗さがより低減する傾向があることが分かる。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明によれば、例えば、高記録密度化に適した磁気ディスク基板を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] コロイダルシリカと水とを含有する磁気ディスク基板用研磨液組成物であって、

前記コロイダルシリカの ΔCV 値が0～10%であり、ここで、 ΔCV 値は、動的光散乱法による検出角30°における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値(CV_{30})と、検出角90°における散乱強度分布に基づく標準偏差を前記散乱強度分布に基づく平均粒径で除して100を掛けた値(CV_{90})との差の値($\Delta CV = CV_{30} - CV_{90}$)であり、

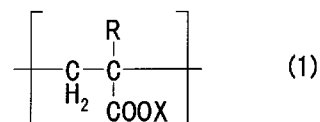
前記コロイダルシリカの CV_{90} 値が1～35%であり、かつ、

前記コロイダルシリカの動的光散乱法による検出角90°の散乱強度分布に基づく平均粒径が1～40nmである、磁気ディスク基板用研磨液組成物。

[請求項2] アニオン性基を有する水溶性高分子をさらに含有する、請求項1記載の磁気ディスク基板用研磨液組成物。

[請求項3] アニオン性基を有する水溶性高分子が、下記一般式(1)で表わされる構成単位を有する重合体である、請求項2記載の磁気ディスク基板用研磨液組成物。

[化1]

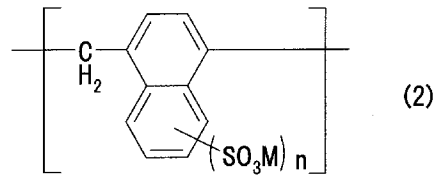


(式中、Rは水素原子、メチル基又はエチル基であり、Xは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子(1/2原子)、アンモニウム又は有機アンモニウムである。)

[請求項4] アニオン性基を有する水溶性高分子が、下記一般式(2)で表わされる構成単位を有する重合体である、請求項2記載の磁気ディスク基

板用研磨液組成物。

[化2]



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子（1／2原子）、アンモニウム又は有機アンモニウムであり、nは1又は2である。)

[請求項5] アニオン性基を有する水溶性高分子が、スチレン／イソプレンスルホン酸共重合体である、請求項2記載の磁気ディスク基板用研磨液組成物。

[請求項6] 前記コロイダルシリカは、下記（a）～（c）の規定を満たす、請求項1～5のいずれかに記載の磁気ディスク基板用研磨液組成物。

（a）透過型電子顕微鏡観察により測定される真球率が0.75～1

（b）ナトリウム滴定法により測定される比表面積（SA1）と、透過型電子顕微鏡観察により測定される平均粒径（S2）から換算される比表面積（SA2）とから算出される表面粗度（SA1／SA2）の値が1.3以上

（c）前記平均粒径（S2）が1～40nm

[請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載の磁気ディスク基板用研磨液組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程を含む、磁気ディスク基板の製造方法。

[請求項8] 基板がNi-Pめっきアルミニウム合金基板である、請求項7記載の磁気ディスク基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01) i, B24B37/00(2006.01) i, G11B5/84(2006.01) i, C03C19/00(2006.01) n

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, G11B5/84, C03C19/00

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y	JP 2008-179763 A (Kao Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; paragraph [0098] (Family: none)	1-8
Y	WO 2008/123373 A1 (Fuso Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0001] to [0018]; table 2 (Family: none)	1-8
Y	JP 2006-71497 A (National University Corporation Hokkaido University), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraph [0115] & US 2006/0044558 A1	1-8



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

24 November, 2009 (24.11.09)

Date of mailing of the international search report

08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/018434 A1 (Kao Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraph [0034] (Family: none)	1-8
Y A	JP 2008-137822 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; paragraphs [0002] to [0006] & US 2008/0131571 A1	6 1-5, 7-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, G11B5/84(2006.01)i, C03C19/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, G11B5/84, C03C19/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	JP 2008-179763 A（花王株式会社） 2008.08.07, 特許請求 の範囲, 【0098】（ファミリーなし）	1-8
Y	W0 2008/123373 A1（扶桑化学工業株式会社） 2008.10.16, 【0001】 - 【0018】, 表 2（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2006-71497 A（国立大学法人北海道大学） 2006.03.16, 【0115】 & US 2006/0044558 A1	1-8

☒ 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

2 4 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

3 C

3 7 4 7

橋本 卓行

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 4

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
Y	WO 2008/018434 A1 (花王株式会社) 2008.02.14, 【0034】 (ファミリーなし)	1-8
Y A	JP 2008-137822 A (触媒化成工業株式会社) 2008.06.19, 特許請求の範囲, 【0002】 - 【0006】 & US 2008/0131571 A1	6 1-5, 7-8