

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7622443号
(P7622443)

(45)発行日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(24)登録日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(51)国際特許分類	F I			
C 0 1 B 33/18 (2006.01)	C 0 1 B 33/18			Z
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	B 2 4 B 37/00			H
C 0 1 B 33/141 (2006.01)	C 0 1 B 33/141			
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K 3/14		5 5 0 D	
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304		6 2 2 B	
請求項の数 9 (全17頁)				

(21)出願番号	特願2021-5173(P2021-5173)	(73)特許権者	000006035
(22)出願日	令和3年1月15日(2021.1.15)		三菱ケミカル株式会社
(65)公開番号	特開2022-109710(P2022-109710)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
	A)	(74)代理人	110002000
(43)公開日	令和4年7月28日(2022.7.28)		弁理士法人栄光事務所
審査請求日	令和5年9月11日(2023.9.11)	(72)発明者	加藤 友寛
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
			三菱ケミカル株式会社内
		(72)発明者	奈木野 勇生
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
			三菱ケミカル株式会社内
		(72)発明者	嶋田 裕太
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
			三菱ケミカル株式会社内
		(72)発明者	米盛 勉
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 シリカ粒子の製造方法、シリカゾルの製造方法、研磨方法、半導体ウェハの製造方法及び半導体デバイスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水を含有溶液(A)に、テトラアルコキシシランを含有溶液(B)及び水を含有溶液(C)を添加し、テトラアルコキシシランを加水分解反応及び縮合反応させるシリカ粒子の製造方法であって、溶液(B)中のテトラアルコキシシランの濃度が9.5質量%以下であり、加水分解反応及び縮合反応の反応温度が、20～50であり、加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了まで反応系内の水の濃度を10質量%以下とする、シリカ粒子の製造方法。

【請求項2】

加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了まで反応系内の水の濃度変化を3質量%以内とする、請求項1に記載のシリカ粒子の製造方法。

10

【請求項3】

更に、以下の工程(1)を含む、請求項1又は2に記載のシリカ粒子の製造方法。

工程(1)：得られたシリカ粒子の分散液を濃縮し、分散媒を添加する工程。

【請求項4】

更に、以下の工程(2)を含む、請求項3に記載のシリカ粒子の製造方法。

工程(2)：工程(1)で得られたシリカ粒子の分散液を加圧加熱処理する工程。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ粒子の製造方法を含む、シリカゾルの製造方法。

20

【請求項 6】

シリカゾル中のシリカ粒子の濃度が、3質量%～50質量%である、請求項5に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 7】

請求項5又は6に記載のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾルを含む研磨組成物を用いて研磨する、研磨方法。

【請求項 8】

請求項7に記載の研磨方法を含む、半導体ウェハの製造方法。

【請求項 9】

請求項7に記載の研磨方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、シリカ粒子の製造方法、シリカゾルの製造方法、研磨方法、半導体ウェハの製造方法及び半導体デバイスの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属や無機化合物等の材料の表面を研磨する方法として、研磨液を用いた研磨方法が知られている。中でも、半導体用のプライムシリコンウェハやこれらの再生シリコンウェハの最終仕上げ研磨、及び、半導体デバイス製造時の層間絶縁膜の平坦化、金属プラグの形成、埋め込み配線形成等の化学的機械的研磨(CMP)では、その表面状態が半導体特性に大きく影響するため、これらの部品の表面や端面は、極めて高精度に研磨されることが要求されている。

20

【0003】

このような精密研磨においては、シリカ粒子を含む研磨組成物が採用されており、その主成分である砥粒として、コロイダルシリカが広く用いられている。コロイダルシリカは、その製造方法の違いにより、四塩化珪素の熱分解によるもの(ヒュームドシリカ等)、水ガラス等の珪酸アルカリの脱イオンによるもの、アルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応(一般に「ゾルゲル法」と称される)によるもの等が知られている。

【0004】

シリカ粒子の製造方法に関し、これまで多くの検討がなされてきた。例えば、特許文献1には、アルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応によりシリカ粒子を製造する方法が開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【文献】特開2005-060217号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

ところで、加水分解反応及び縮合反応により得られたシリカ粒子は、その製造条件次第で、所望の粒子径よりも遥かに小さいシリカ粒子(以下、微粒子という。)が発生することがある。この微粒子は、研磨時に被研磨体に付着して研磨レートを低下させたり、研磨後の洗浄で除去されにくい等、研磨工程において悪影響を及ぼすという課題を有する。

40

【0007】

特許文献1に開示されているシリカ粒子を製造する方法は、加水分解反応及び縮合反応の反応系内の水の濃度が高く、反応溶液中でのアルコキシシランの溶解性が悪化することが原因で微粒子が発生する可能性を有するという課題を有する。

【0008】

本発明は、このような課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、微粒子の発

50

生を抑制するシリカ粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

従来、必ずしも微粒子の発生を抑制したシリカ粒子を得るのに好適な製造条件が開示されていなかった。しかしながら、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、加水分解反応及び縮合反応の反応系内の水の濃度を好適化することで、微粒子の発生を抑制することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] テトラアルコキシシランを加水分解反応及び縮合反応させるシリカ粒子の製造方法であって、加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了まで反応系内の水の濃度を10質量%以下とする、シリカ粒子の製造方法。 10

[2] 水を含む溶液(A)に、テトラアルコキシシランを含む溶液(B)及び水を含む溶液(C)を添加し、テトラアルコキシシランを加水分解反応及び縮合反応させる、[1]に記載のシリカ粒子の製造方法。

[3] 加水分解反応及び縮合反応の反応温度が、20 ~ 50 である、[1]又は[2]に記載のシリカ粒子の製造方法。

[4] 加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了まで反応系内の水の濃度変化を3質量%以内とする、[1] ~ [3]のいずれかに記載のシリカ粒子の製造方法。

[5] 更に、以下の工程(1)を含む、[1] ~ [4]のいずれかに記載のシリカ粒子の製造方法。 20

工程(1)：得られたシリカ粒子の分散液を濃縮し、分散媒を添加する工程。

[6] 更に、以下の工程(2)を含む、[5]に記載のシリカ粒子の製造方法。

工程(2)：工程(1)で得られたシリカ粒子の分散液を加圧加熱処理する工程。

[7] [1] ~ [6]のいずれかに記載のシリカ粒子の製造方法を含む、シリカゾルの製造方法。

[8] シリカゾル中のシリカ粒子の濃度が、3質量% ~ 50質量%である、[7]に記載のシリカゾルの製造方法。

[9] [7]又は[8]に記載のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾルを含む研磨組成物を用いて研磨する、研磨方法。 30

[10] [9]に記載の研磨方法を含む、半導体ウェハの製造方法。

[11] [9]に記載の研磨方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明のシリカ粒子の製造方法は、微粒子の発生を抑制したシリカ粒子を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に本発明について詳述するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。尚、本明細書において「~」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いる。 40

【0013】

(シリカ粒子の製造方法)

本発明のシリカ粒子の製造方法は、テトラアルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までの反応系内の水の濃度を10質量%以下とするシリカ粒子の製造方法である。水の濃度を10質量%以下とすることで、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性が良好となり、微粒子の発生を抑制することができる。

【0014】

反応系内の水の濃度とは、加水分解反応及び縮合反応における反応系内のテトラアルコキシシラン及びシリカ以外の物質の総量中の水の総量をいう。即ち、反応系内の水の濃度 50

は、反応開始時が後述する溶液（A）の総量中の水の総量となり、反応中が反応系内のテトラアルコキシシラン及び反応で生成したシリカを除外した物質（反応系内の水、触媒、溶媒及び反応で生成したアルコール等の物質）の総量中の水の総量となる。

【0015】

加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までの反応系内の水の濃度は、10質量%以下であり、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れることから、3質量%～10質量%が好ましく、反応溶液中での加水分解反応により生成するケイ酸の溶解性にも優れ、より微粒子の発生を抑制することができることから、6質量%～10質量%がより好ましい。

【0016】

本発明のシリカ粒子の製造方法は、加水分解反応及び縮合反応の制御性に優れることから、水を含む溶液（A）に、テトラアルコキシシランを含む溶液（B）及び水を含む溶液（C）を添加し、テトラアルコキシシランを加水分解反応及び縮合反応させることが好ましい。

【0017】

溶液（A）は、テトラアルコキシシランの加水分解反応を進行させることができることから、水を含むことが好ましい。

【0018】

溶液（A）は、テトラアルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応の反応速度を高めることができることから、アルカリ触媒を含むことが好ましい。

溶液（A）中のアルカリ触媒としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチル水酸化アンモニウム等が挙げられる。これらのアルカリ触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのアルカリ触媒の中でも、触媒作用に優れ、粒子形状を制御しやすく、金属不純物の混入を抑制することができ、揮発性が高く加水分解反応及び縮合反応後の除去性に優れることから、アンモニアが好ましい。

【0019】

溶液（A）は、テトラアルコキシシランの反応溶液中での溶解性に優れることから、水以外の溶媒を含むことが好ましい。

溶液（A）中の水以外の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの溶媒の中でも、テトラアルコキシシランを溶解しやすく、加水分解反応及び縮合反応で用いるものと副生するものと同ーで、製造上の利便性に優れることから、アルコールが好ましく、メタノール、エタノールがより好ましく、メタノールが更に好ましい。

【0020】

溶液（A）中の水の濃度は、溶液（A）100質量%中、3質量%～10質量%が好ましく、6質量%～10質量%がより好ましい。溶液（A）中の水の濃度が3質量%以上であると、加水分解反応により生成するケイ酸の反応溶液中での溶解性に優れる。また、溶液（A）中の水の濃度が10質量%以下であると、テトラアルコキシシランの反応溶液中での溶解性に優れる。

【0021】

溶液（A）中のアルカリ触媒の濃度は、溶液（A）100質量%中、0.5質量%～2.0質量%が好ましく、0.6質量%～1.5質量%がより好ましい。溶液（A）中のアルカリ触媒の濃度が0.5質量%以上であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、分散液中のシリカ粒子の分散安定性に優れる。また、溶液（A）中のアルカリ触媒の濃度が2.0質量%以下であると、反応が過度に速く進行せず、反応制御性に優れる。

【0022】

溶液（A）中の水以外の溶媒の濃度は、アルカリ触媒と水の残部とすることが好ましい。

【0023】

10

20

30

40

50

溶液 (B) は、テトラアルコキシシランを含む。

溶液 (B) 中のテトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられる。これらのテトラアルコキシシランは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのテトラアルコキシシランの中でも、加水分解反応が早く、未反応物が残留しづらく、生産性に優れ、安定なシリカゾルを容易に得ることができることから、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましく、テトラメトキシシランがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

溶液 (B) は、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れることから、溶媒を含むことが好ましい。

10

溶液 (B) 中の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの溶媒の中でも、加水分解反応及び縮合反応で用いるものと副生するものとが同一で、製造上の利便性に優れることから、アルコールが好ましく、メタノール、エタノールがより好ましく、メタノールが更に好ましい。

【 0 0 2 5 】

溶液 (B) 中のテトラアルコキシシランの濃度は、溶液 (B) 1 0 0 質量 % 中、6 0 質量 % ~ 9 5 質量 % が好ましく、7 0 質量 % ~ 9 0 質量 % がより好ましい。溶液 (B) 中のテトラアルコキシシランの濃度が 7 0 質量 % 以上であると、用いる溶媒の量を低減することができ、シリカ粒子の生産性に優れる。また、溶液 (B) 中のテトラアルコキシシランの濃度が 9 0 質量 % 以下であると、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れる。

20

【 0 0 2 6 】

溶液 (B) 中の溶媒の濃度は、溶液 (B) 1 0 0 質量 % 中、5 質量 % ~ 4 0 質量 % が好ましく、1 0 質量 % ~ 3 0 質量 % がより好ましい。溶液 (B) 中の溶媒の濃度が 5 質量 % 以上であると、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れる。また、溶液 (B) 中の溶媒の濃度が 4 0 質量 % 以下であると、用いる溶媒の量を低減することができ、シリカ粒子の生産性に優れる。

【 0 0 2 7 】

溶液 (B) の添加速度は、5 0 g シリカ / 時 / k g 溶液 ~ 1 5 0 g シリカ / 時 / k g 溶液が好ましく、7 0 g シリカ / 時 / k g 溶液 ~ 1 3 0 g シリカ / 時 / k g 溶液がより好ましい。溶液 (B) の添加速度が 5 0 g シリカ / 時 / k g 溶液以上であると、反応時間が短縮され、生産性に優れる。また、溶液 (B) の添加速度が 1 5 0 g シリカ / 時 / k g 溶液以下であると、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れる。

30

シリカ / 時 / k g 溶液とは、溶液 (A) 1 k g に対して、1 時間あたりに添加するテトラアルコキシシランの質量をシリカの質量に換算した値を表す。

【 0 0 2 8 】

溶液 (C) は、テトラアルコキシシランの加水分解反応を進行させることができることから、水を含むことが好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

溶液 (C) は、テトラアルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応の反応速度を高めることができることから、アルカリ触媒を含むことが好ましい。

溶液 (C) 中のアルカリ触媒としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチル水酸化アンモニウム等が挙げられる。これらのアルカリ触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのアルカリ触媒の中でも、触媒作用に優れ、粒子形状を制御しやすく、金属不純物の混入を抑制することができ、揮発性が高く加水分解反応及び縮合反応後の除去性に優れることから、アンモニアが好ましい。

【 0 0 3 0 】

50

溶液（C）中の水の濃度は、溶液（C）100質量%中、94質量%～99質量%が好ましく、95質量%～98質量%がより好ましい。溶液（C）中の水の濃度が94質量%以上であると、加水分解反応により生成するケイ酸の反応溶液中での溶解性に優れる。また、溶液（C）中の水の濃度が99質量%以下であると、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性に優れる。

【0031】

溶液（C）中のアルカリ触媒の濃度は、溶液（C）100質量%中、1質量%～6質量%が好ましく、2質量%～5質量%がより好ましい。溶液（C）中のアルカリ触媒の濃度が1質量%以上であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、分散液中のシリカ粒子の分散安定性に優れる。また、溶液（C）中のアルカリ触媒の濃度が6質量%以下であると、反応が過度に速く進行せず、反応制御性に優れる。

10

【0032】

溶液（C）の添加速度は、2gアルカリ触媒/時/kg溶液～5gアルカリ触媒/時/kg溶液が好ましく、3gアルカリ触媒/時/kg溶液～4gアルカリ触媒/時/kg溶液がより好ましい。溶液（C）の添加速度が2gアルカリ触媒/時/kg溶液以上であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、分散液中のシリカ粒子の分散安定性に優れる。また、溶液（C）の添加速度が5gアルカリ触媒/時/kg以下であると、反応が過度に速く進行せず、反応制御性に優れる。

アルカリ触媒/時/kg溶液とは、溶液（A）1kgに対して、1時間あたりに添加するアルカリ触媒の質量を表す。

20

【0033】

加水分解反応及び縮合反応の反応温度は、20～50が好ましく、25～45がより好ましい。反応温度が20以上であると、反応が過度に遅く進行せず、制御性に優れる。また、反応温度が50以下であると、加水分解反応速度と縮合反応速度のバランスに優れる。

【0034】

加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までの反応系内の水の濃度変化は、反応溶液中でのテトラアルコキシシラン及び加水分解反応により生成するケイ酸の溶解性が保持されることから、3質量%以内とすることが好ましく、1質量%以内とすることがより好ましい。

30

加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までの反応系内の水の濃度変化を3質量%以内とすることとは、加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までにおける反応系内の水の濃度の最大値と水の濃度の最小値との差が3質量%以下であることをいう。

【0035】

加水分解反応及び縮合反応の反応開始から反応終了までの反応系内のアルカリ触媒の濃度は、0.5質量%～2.0質量%が好ましく、0.6質量%～1.5質量%がより好ましい。反応系内のアルカリ触媒の濃度が0.5質量%以上であると、シリカ粒子の凝集を抑制し、分散液中のシリカ粒子の分散安定性に優れる。また、反応系内のアルカリ触媒の濃度が2.0質量%以下であると、反応が過度に速く進行せず、反応制御性に優れる。

40

【0036】

反応系内のアルカリ触媒の濃度とは、加水分解反応及び縮合反応における反応系内のテトラアルコキシシラン及びシリカ以外の物質の総量中のアルカリ触媒の総量をいう。即ち、反応系内のアルカリ触媒の濃度は、反応開始時が溶液（A）の総量中のアルカリ触媒の総量となり、反応中が反応系内のテトラアルコキシシラン及び反応で生成したシリカを除外した物質（反応系内の水、アルカリ触媒、溶媒及び反応で生成したアルコール等の物質）の総量中のアルカリ触媒の総量となる。

【0037】

（工程（1））

本発明のシリカ粒子の製造方法は、不必要な成分を除去し、必要な成分を添加すること

50

ができることから、更に、以下の工程(1)を含むことが好ましい。

工程(1)：得られたシリカ粒子の分散液を濃縮し、分散媒を添加する工程。

【0038】

分散媒は、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。これらの分散媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの分散媒の中でも、シリカ粒子との親和性に優れることから、水、アルコールが好ましく、水がより好ましい。

【0039】

(工程(2))

本発明のシリカ粒子の製造方法は、シリカ粒子の縮合度を高めることができることから、更に、以下の工程(2)を含むことが好ましい。

工程(2)：工程(1)で得られたシリカ粒子の分散液を加圧加熱処理する工程。

【0040】

加圧加熱処理の圧力は、0.10MPa~2.3MPaが好ましく、0.14MPa~1.0MPaがより好ましい。加圧加熱処理の圧力が0.10MPa以上であると、シリカ粒子の縮合度を高めることができる。また、加圧加熱処理の圧力が2.3MPa以下であると、平均1次粒子径、平均2次粒子径、cv値、会合比を大きく変化させることなくシリカ粒子を製造することができ、シリカゾルの分散安定性に優れる。

加圧は、密閉した状態でシリカ粒子の分散液を分散媒の沸点以上に加熱すればよい。密閉した状態でシリカ粒子の水分散液を100以上に加熱した場合、圧力は、その温度の飽和水蒸気圧となる。

【0041】

加圧加熱処理の温度は、100~220が好ましく、110~180がより好ましい。加圧加熱処理の温度が100以上であると、シリカ粒子の縮合度を高めることができる。加圧加熱処理の温度が220以下であると、平均1次粒子径、平均2次粒子径、cv値、会合比を大きく変化させることなくシリカ粒子を製造することができ、シリカゾルの分散安定性に優れる。

【0042】

加圧加熱処理の時間は、0.25時間~10時間が好ましく、0.5時間~8時間がより好ましい。加圧加熱処理の時間が0.25時間以上であると、シリカ粒子の縮合度を高めることができる。加圧加熱処理の時間が10時間以下であると、平均1次粒子径、平均2次粒子径、cv値、会合比を大きく変化させることなくシリカ粒子を製造することができ、シリカゾルの分散安定性に優れる。

【0043】

加圧加熱処理は、平均1次粒子径、平均2次粒子径、cv値、会合比を大きく変化させることなくシリカ粒子の縮合度を高めることができることから、水分散液中で行うことがより好ましい。

【0044】

加圧加熱処理を水分散液中で行う際のpHは、6.0~8.0が好ましく、6.5~7.8がより好ましい。加圧加熱処理を水分散液中で行う際のpHが6.0以上であると、シリカゾルのゲル化を抑制することができる。また、加圧加熱処理を水分散液中で行う際のpHが8.0以下であると、平均1次粒子径、平均2次粒子径、cv値、会合比を大きく変化させることなくシリカ粒子の縮合度を高めることができる。

【0045】

(シリカ粒子の物性)

シリカ粒子の平均1次粒子径は、5nm~100nmが好ましく、10nm~60nmがより好ましい。シリカ粒子の平均1次粒子径が5nm以上であると、シリカゾルの保存安定性に優れる。また、シリカ粒子の平均1次粒子径が100nm以下であると、シリコンウェハに代表される被研磨体の表面粗さや傷を低減でき、シリカ粒子の沈降を抑制することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

シリカ粒子の平均 1 次粒子径は、B E T 法により測定する。具体的には、比表面積自動測定装置を用いてシリカ粒子の比表面積を測定し、下記式 (1) を用いて平均 1 次粒子径を算出する。

$$\text{平均 1 次粒子径 (nm)} = 6000 / (\text{比表面積 (m}^2 / \text{g) } \times \text{密度 (g / c m}^3 \text{)}) \dots (1)$$

【 0 0 4 7 】

シリカ粒子の平均 1 次粒子径は、公知の条件・方法により、所望の範囲に設定することができる。

【 0 0 4 8 】

シリカ粒子の平均 2 次粒子径は、1 0 n m ~ 2 0 0 n m が好ましく、2 0 n m ~ 1 0 0 n m がより好ましい。シリカ粒子の平均 2 次粒子径が 1 0 n m 以上であると、研磨後の洗浄における粒子等の除去性に優れ、シリカゾルの保存安定性に優れる。シリカ粒子の平均 2 次粒子径が 2 0 0 n m 以下であると、研磨時のシリコンウェハに代表される被研磨体の表面粗さや傷を低減でき、研磨後の洗浄における粒子等の除去性に優れ、シリカ粒子の沈降を抑制することができる。

10

【 0 0 4 9 】

シリカ粒子の平均 2 次粒子径は、D L S 法により測定する。具体的には、動的光散乱粒子径測定装置を用いて測定する。

【 0 0 5 0 】

シリカ粒子の平均 2 次粒子径は、公知の条件・方法により、所望の範囲に設定することができる。

20

【 0 0 5 1 】

シリカ粒子の c v 値は、1 0 ~ 5 0 が好ましく、1 5 ~ 4 0 がより好ましく、2 0 ~ 3 5 が更に好ましい。シリカ粒子の c v 値が 1 0 以上であると、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートに優れ、シリコンウェハの生産性に優れる。また、シリカ粒子の c v 値が 5 0 以下であると、研磨時のシリコンウェハに代表される被研磨体の表面粗さや傷を低減でき、研磨後の洗浄における粒子等の除去性に優れる。

【 0 0 5 2 】

シリカ粒子の c v 値は、動的光散乱粒子径測定装置を用いてシリカ粒子の平均 2 次粒子径を測定し、下記式 (2) を用いて算出する。

$$\text{c v 値} = (\text{標準偏差 (nm)} / \text{平均 2 次粒子径 (nm)}) \times 100 \dots (2)$$

30

【 0 0 5 3 】

シリカ粒子の会合比は、1 . 0 ~ 4 . 0 が好ましく、1 . 1 ~ 3 . 0 がより好ましい。シリカ粒子の会合比が 1 . 0 以上であると、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートに優れ、シリコンウェハの生産性に優れる。また、シリカ粒子の会合比が 4 . 0 以下であると、研磨時のシリコンウェハに代表される被研磨体の表面粗さや傷を低減でき、シリカ粒子の凝集を抑制することができる。

【 0 0 5 4 】

シリカ粒子の会合比は、前述の測定方法にて測定した平均 1 次粒子径と前述の測定方法にて測定した平均 2 次粒子径とから、下記式 (3) を用いて会合比を算出する。

$$\text{会合比} = \text{平均 2 次粒子径} / \text{平均 1 次粒子径} \dots (3)$$

40

【 0 0 5 5 】

シリカ粒子の表面シラノール基密度は、0 . 1 個 / n m ² ~ 1 0 個 / n m ² が好ましく、0 . 5 個 / n m ² ~ 7 . 5 個 / n m ² がより好ましく、2 . 0 個 / n m ² ~ 7 . 0 個 / n m ² が更に好ましい。シリカ粒子の表面シラノール基密度が 0 . 1 個 / n m ² 以上であると、シリカ粒子が適度な表面反発を有し、シリカゾルの分散安定性に優れる。また、シリカ粒子の表面シラノール基密度が 1 0 個 / n m ² 以下であると、シリカ粒子が適度な表面反発を有し、シリカ粒子の凝集を抑制することができる。

【 0 0 5 6 】

50

シリカ粒子の表面シラノール基密度は、シアーズ法により測定する。具体的には、下記に示す条件で測定、算出する。

シリカ粒子 1.5 g に相当するシリカゾルを採取し、純水を加えて液量を 90 mL にする。25 の環境下、pH が 3.6 になるまで 0.1 mol/L の塩酸水溶液を加え、塩化ナトリウム 30 g を加え、純水を徐々に加えながら塩化ナトリウムを完全に溶解させ、最終的に試験液の総量が 150 mL になるまで純水を加え、試験液を得る。

得られた試験液を自動滴定装置に入れ、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH が 4.0 から 9.0 になるのに要する 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 A (mL) を測定する。

下記式 (4) を用いて、シリカ粒子 1.5 g あたりの pH が 4.0 から 9.0 になるのに要した 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の消費量 V (mL) を算出し、下記式 (5) を用いて、シリカ粒子の表面シラノール基密度 (個/nm²) を算出する。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad \dots (4)$$

A : シリカ粒子 1.5 g あたりの pH が 4.0 から 9.0 になるのに要した 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 (mL)

f : 用いた 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の力価

C : シリカゾル中のシリカ粒子の濃度 (質量%)

W : シリカゾルの採取量 (g)

$$= (B \times N_A) / (10^{18} \times M \times S_{BET}) \quad \dots (5)$$

B : V から算出したシリカ粒子 1.5 g あたりの pH が 4.0 から 9.0 になるのに要した水酸化ナトリウム量 (mol)

N_A : アボガドロ数 (個/mol)

M : シリカ粒子量 (1.5 g)

S_{BET} : 平均 1 次粒子径の算出の際に測定したシリカ粒子の比表面積 (m²/g)

【0057】

尚、前記シリカ粒子の表面シラノール基密度の測定、算出方法は、「G. W. Sears, Jr., Analytical Chemistry, Vol. 28, No. 12, pp. 1981 - 1983 (1956).」、「羽場真一, 半導体集積回路プロセス用研磨剤の開発, 高知工科大学博士論文, pp. 39 - 45, 2004年3月」、「特許第5967118号公報」、「特許第6047395号公報」を参考にした。

【0058】

シリカ粒子の表面シラノール基密度は、アルコキシシランの加水分解反応及び縮合反応の条件を調整することで、所望の範囲に設定することができる。

【0059】

シリカ粒子の金属不純物含有率は、5 ppm以下が好ましく、2 ppm以下がより好ましい。

【0060】

半導体デバイスのシリコンウェハの研磨において、金属不純物が被研磨体の表面に付着、汚染することで、ウェハ特性に悪影響を及ぼすと共に、ウェハ内部に拡散して品質が劣化するため、このようなウェハによって製造された半導体デバイスの性能が著しく低下する。

また、シリカ粒子に金属不純物が存在すると、酸性を示す表面シラノール基と金属不純物との間に配位的な相互作用が発生し、表面シラノール基の化学的性質(酸性度等)を変化させたり、シリカ粒子表面の立体的な環境(シリカ粒子の凝集のしやすさ等)を変化させたり、研磨レートに影響を及ぼす。

【0061】

シリカ粒子の金属不純物含有率は、高周波誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により測定する。具体的には、シリカ粒子 0.4 g 含むシリカゾルを正確に量り取り、硫酸とフッ酸を加え、加温、溶解、蒸発させ、残存した硫酸滴に総量が正確に 10 g となるよう純水を加えて試験液を作成し、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて測定

10

20

30

40

50

する。対象の金属は、ナトリウム、カリウム、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、コバルト、クロム、銅、マンガン、鉛、チタン、銀、ニッケルとし、これらの金属の含有率の合計を金属不純物含有率とする。

【0062】

シリカ粒子の金属不純物含有率は、アルコキシシランを主原料として加水分解反応及び縮合反応を行ってシリカ粒子を得ることで、5 ppm以下とすることができる。

水ガラス等の珪酸アルカリの脱イオンによる方法では、原料由来のナトリウム等が残存するため、シリカ粒子の金属不純物含有率を5 ppm以下とすることが極めて困難である。

【0063】

シリカ粒子の形状としては、例えば、球状、鎖状、繭状（こぶ状や落花生状とも称される）、異形状（例えば、疣状、屈曲状、分岐状等）等が挙げられる。これらのシリカ粒子の形状の中でも、研磨時のシリコンウェハに代表される被研磨体の表面粗さや傷を低減させたい場合は、球状が好ましく、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートをより高めたい場合は、異形状が好ましい。

10

【0064】

シリカ粒子は、機械的強度、保存安定性に優れることから、細孔を有しないことが好ましい。

シリカ粒子の細孔の有無は、窒素を吸着ガスとした吸着等温線を用いたBET多点法解析により確認する。

【0065】

（シリカゾルの製造方法）

本発明のシリカゾルの製造方法は、本発明のシリカ粒子の製造方法を含む。

20

【0066】

シリカゾルは、本発明のシリカ粒子の製造方法で得られたシリカ粒子の分散液をそのまま用いてもよく、得られたシリカ粒子の分散液中の成分のうち、不必要な成分の除去や必要な成分の添加をして製造してもよい。

【0067】

シリカゾルは、シリカ粒子及び分散媒を含むことが好ましい。

シリカゾル中の分散媒は、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。これらのシリカゾル中の分散媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのシリカゾル中の分散媒の中でも、シリカ粒子との親和性に優れることから、水、アルコールが好ましく、水がより好ましい。

30

【0068】

シリカゾル中のシリカ粒子の含有率は、シリカゾル全量100質量%中、3質量%～50質量%が好ましく、4質量%～40質量%がより好ましく、5質量%～30質量%が更に好ましい。シリカゾル中のシリカ粒子の含有率が3質量%以上であると、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートに優れる。また、シリカゾル中のシリカ粒子の含有率が50質量%以下であると、シリカゾルや研磨組成物中のシリカ粒子の凝集を抑制することができ、シリカゾルや研磨組成物の保存安定性に優れる。

40

【0069】

シリカゾル中の分散媒の含有率は、シリカゾル全量100質量%中、50質量%～97質量%が好ましく、60質量%～96質量%がより好ましく、70質量%～95質量%が更に好ましい。シリカゾル中の分散媒の含有率が50質量%以上であると、シリカゾルや研磨組成物中のシリカ粒子の凝集を抑制することができ、シリカゾルや研磨組成物の保存安定性に優れる。また、シリカゾル中の分散媒の含有率が97質量%以下であると、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートに優れる。

【0070】

シリカゾル中のシリカ粒子や分散媒の含有率は、得られたシリカ粒子の分散液中の成分のうち、不必要な成分を除去し、必要な成分を添加することで、所望の範囲に設定するこ

50

とができる。

【0071】

シリカゾルは、シリカ粒子及び分散媒以外に、その性能を損なわない範囲において、必要に応じて、酸化剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、pH緩衝剤、界面活性剤、キレート剤、抗菌殺生物剤等の他の成分を含んでもよい。

特に、シリカゾルの保存安定性に優れることから、シリカゾル中に抗菌殺生物剤を含ませることが好ましい。

【0072】

抗菌殺生物剤としては、例えば、過酸化水素、アンモニア、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウム塩、エチレンジアミン、グルタルアルデヒド、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、亜塩素酸ナトリウム等が挙げられる。これらの抗菌殺生物剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの抗菌殺生物剤の中でも、シリカゾルとの親和性に優れることから、過酸化水素が好ましい。

殺生物剤は、一般に殺菌剤と言われるものも含む。

【0073】

シリカゾル中の抗菌殺生物剤の含有率は、シリカゾル全量100質量%中、0.0001質量%~10質量%が好ましく、0.001質量%~1質量%がより好ましい。シリカゾル中の抗菌殺生物剤の含有率が0.0001質量%以上であると、シリカゾルの保存安定性に優れる。シリカゾル中の抗菌殺生物剤の含有率が10質量%以下であると、シリカゾルの本来の性能を損なわない。

【0074】

シリカゾルのpHは、6.0~8.0が好ましく、6.5~7.8がより好ましい。シリカゾルのpHが6.0以上であると、分散安定性に優れて、シリカ粒子の凝集を抑制することができる。また、シリカゾルのpHが8.0以下であると、シリカ粒子の溶解を防ぎ、長期間の保存安定性に優れる。

シリカゾルのpHは、pH調整剤を添加することで、所望の範囲に設定することができる。

【0075】

(研磨組成物)

本発明のシリカ粒子の製造方法で得られたシリカ粒子は、研磨組成物として好適に用いることができる。

研磨組成物は、前述したシリカゾル及び水溶性高分子を含むことが好ましい。

【0076】

水溶性高分子は、シリコンウエハに代表される被研磨体に対する研磨組成物の濡れ性を高める。水溶性高分子は、水親和性の高い官能基を保有する高分子であることが好ましく、この水親和性の高い官能基とシリカ粒子の表面シラノール基との親和性が高く、研磨組成物中でより近傍にシリカ粒子と水溶性高分子とが安定して分散する。そのため、シリコンウエハに代表される被研磨体への研磨の際、シリカ粒子と水溶性高分子との効果が相乗的に機能する。

【0077】

水溶性高分子としては、例えば、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン骨格を有する共重合体、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体等が挙げられる。

【0078】

セルロース誘導体としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、加水分解処理を施したヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

ポリビニルピロリドン骨格を有する共重合体としては、例えば、ポリビニルアルコール

10

20

30

40

50

とポリビニルピロリドンとのグラフト共重合体等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン構造を有する重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等が挙げられる。

【0079】

これらの水溶性高分子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの水溶性高分子の中でも、シリカ粒子の表面シラノール基との親和性が高く、相乗的に作用して被研磨体の表面に良好な親水性を与えることから、セルロース誘導体が好ましく、ヒドロキシエチルセルロースがより好ましい。

【0080】

水溶性高分子の質量平均分子量は、1,000~3,000,000が好ましく、5,000~2,000,000がより好ましく、10,000~1,000,000が更に好ましい。水溶性高分子の質量平均分子量が1,000以上であると、研磨組成物の親水性が向上する。また、水溶性高分子の質量平均分子量が3,000,000以下であると、シリカゾルとの親和性に優れ、シリコンウェハに代表される被研磨体に対する研磨レートに優れる。

【0081】

水溶性高分子の質量平均分子量は、ポリエチレンオキサイド換算で、0.1mol/LのNaCl溶液を移動相とする条件で、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定する。

【0082】

研磨組成物中の水溶性高分子の含有率は、研磨組成物全量100質量%中、0.02質量%~10質量%が好ましく、0.05質量%~5質量%がより好ましい。研磨組成物中の水溶性高分子の含有率が0.02質量%以上であると、研磨組成物の親水性が向上する。また、研磨組成物中の水溶性高分子の含有率が10質量%以下であると、研磨組成物調製時のシリカ粒子の凝集を抑制することができる。

【0083】

研磨組成物は、シリカゾル及び水溶性高分子以外に、その性能を損なわない範囲において、必要に応じて、塩基性化合物、研磨促進剤、界面活性剤、親水性化合物、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、pH緩衝剤、界面活性剤、キレート剤、抗菌殺生物剤等の他の成分を含んでもよい。

特に、シリコンウェハに代表される被研磨体の表面に化学的な作用を与えて化学的研磨(ケミカルエッチング)ができ、シリカ粒子の表面シラノール基との相乗効果により、シリコンウェハに代表される被研磨体の研磨速度を向上させることができることから、研磨組成物中に塩基性化合物を含ませることが好ましい。

【0084】

塩基性化合物としては、例えば、有機塩基性化合物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属炭酸塩、アンモニア等が挙げられる。これらの塩基性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの塩基性化合物の中でも、水溶性が高く、シリカ粒子や水溶性高分子との親和性に優れることから、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウムが好ましく、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムがより好ましく、アンモニアが更に好ましい。

【0085】

研磨組成物中の塩基性化合物の含有率は、研磨組成物全量100質量%中、0.001質量%~5質量%が好ましく、0.01質量%~3質量%がより好ましい。研磨組成物中の塩基性化合物の含有率が0.001質量%以上であると、シリコンウェハに代表される被研磨体の研磨速度を向上させることができる。また、研磨組成物中の塩基性化合物の含有率が5質量%以下であると、研磨組成物の安定性に優れる。

【0086】

研磨組成物のpHは、8.0~12.0が好ましく、9.0~11.0がより好ましい

10

20

30

40

50

。研磨組成物のpHが8.0以上であると、研磨組成物中のシリカ粒子の凝集を抑制することができ、研磨組成物の分散安定性に優れる。また、研磨組成物のpHが12.0以下であると、シリカ粒子の溶解を抑制することができ、研磨組成物の安定性に優れる。

研磨組成物のpHは、pH調整剤を添加することで、所望の範囲に設定することができる。

【0087】

研磨組成物は、本発明のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾル、水溶性高分子、及び、必要に応じて、他の成分を混合することで得られるが、保管、運搬を考慮し、一旦高濃度で調製し、研磨直前に水等で希釈してもよい。

【0088】

(研磨方法)

本発明の研磨方法は、本発明のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾルを含む研磨組成物を用いて研磨する方法である。

研磨組成物は、前述した研磨組成物を用いることが好ましい。

具体的な研磨の方法としては、例えば、シリコンウェハの表面を研磨パッドに押し付け、研磨パッド上に本発明の研磨組成物を滴下し、シリコンウェハの表面を研磨する方法が挙げられる。

【0089】

(半導体ウェハの製造方法)

本発明の半導体ウェハの製造方法は、本発明の研磨方法を含む方法であり、具体的な研磨方法は、前述した通りである。

半導体ウェハとしては、例えば、シリコンウェハ、化合物半導体ウェハ等が挙げられる。

【0090】

(半導体デバイスの製造方法)

本発明の半導体デバイスの製造方法は、本発明の研磨方法を含む方法であり、具体的な研磨方法は、前述した通りである。

【0091】

(用途)

本発明のシリカ粒子の製造方法で得られたシリカ粒子、本発明のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾルは、研磨用途に好適に用いることができ、例えば、シリコンウェハ等の半導体材料の研磨、ハードディスク基板等の電子材料の研磨、集積回路を製造する際の平坦化工程における研磨(化学的機械的研磨)、フォトマスクや液晶に用いる合成石英ガラス基板の研磨、磁気ディスク基板の研磨等に用いることができ、中でもシリコンウェハの研磨や化学的機械的研磨に特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0092】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0093】

(平均1次粒子径の測定)

実施例及び比較例で得られたシリカ粒子の分散液を150で乾燥し、比表面積自動測定装置「BELSORP-MR1」(機種名、マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて、シリカ粒子の比表面積を測定し、下記式(1)を用い、密度を2.2g/cm³とし、平均1次粒子径を算出した。

$$\text{平均1次粒子径 (nm)} = 6000 / (\text{比表面積 (m}^2/\text{g)} \times \text{密度 (g/cm}^3\text{)}) \dots (1)$$

【0094】

(平均2次粒子径、cv値の測定)

実施例及び比較例で得られたシリカ粒子の分散液を、動的光散乱粒子径測定装置「ゼータサイザーナノZS」(機種名、マルバーン社製)を用いて、シリカ粒子の平均2次粒

10

20

30

40

50

子径を測定し、下記式(2)を用いてcv値を算出した。

$$cv \text{ 値} = (\text{標準偏差 (nm)} / \text{平均 2 次粒子径 (nm)}) \times 100 \quad \dots (2)$$

【0095】

(会合比の算出)

測定した平均1次粒子径と平均2次粒子径とから、下記式(3)を用いて会合比を算出した。

$$\text{会合比} = \text{平均 2 次粒子径} / \text{平均 1 次粒子径} \quad \dots (3)$$

【0096】

(表面シラノール基密度の測定)

実施例及び比較例で得られたシリカ粒子の分散液の、シリカ粒子1.5gに相当する量を、200mLトルビーカーに採取し、純水を加えて液量を90mLにした。

25の環境下、トルビーカーにpH電極を挿入し、マグネティックスターラーにより試験液を5分間攪拌させた。マグネティックスターラーによる攪拌を続けた状態で、pHが3.6になるまで0.1mol/Lの塩酸水溶液を加えた。トルビーカーからpH電極を取り外し、マグネティックスターラーによる攪拌を続けた状態で、塩化ナトリウムを30g加え、純水を徐々に加えながら塩化ナトリウムを完全に溶解させ、最終的に試験液の総量が150mLになるまで純水を加え、マグネティックスターラーにより試験液を5分間攪拌させ、試験液を得た。

得られた試験液の入ったトルビーカーを、自動滴定装置「COM-1600」(平沼産業株式会社製)にセットし、装置付属のpH電極とビュレットをトルビーカーに挿入して、マグネティックスターラーにより試験液を攪拌させながら、ビュレットを通じて0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHが4.0から9.0になるのに要する0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の滴定量A(mL)を測定した。

下記式(4)を用いて、シリカ粒子1.5gあたりのpHが4.0から9.0になるのに要した0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の消費量V(mL)を算出し、下記式(5)を用いて、シリカ粒子の表面シラノール基密度(個/nm²)を算出した。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad \dots (4)$$

A: シリカ粒子1.5gあたりのpHが4.0から9.0になるのに要した0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の滴定量(mL)

f: 用いた0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の力価

C: シリカゾル中のシリカ粒子の濃度(質量%)

W: シリカゾルの採取量(g)

$$= (B \times N_A) / (10^{18} \times M \times S_{BET}) \quad \dots (5)$$

B: Vから算出したシリカ粒子1.5gあたりのpHが4.0から9.0になるのに要した水酸化ナトリウム量(mol)

N_A: アボガドロ数(個/mol)

M: シリカ粒子量(1.5g)

S_{BET}: 平均1次粒子径の算出の際に測定したシリカ粒子の比表面積(m²/g)

【0097】

(微粒子の測定)

実施例及び比較例で得られたシリカ粒子の分散液を超純水で5000倍に希釈し、希釈したシリカ粒子の分散液5μLをシリコン基板上に滴下し乾燥させた。次いで、電界放出型走査電子顕微鏡(機種名「S-5200型」、株式会社日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM)を用いて、シリコン基板に加速電圧5kVで電子線を照射し、倍率5万倍で観測される二次電子像を撮影した。撮影した写真を、画像解析式粒度分布測定ソフト(ソフト名「Mac-View Ver.4」、株式会社マウンテック製)に取り込み、同一視野に含まれる全シリカ粒子(80個~120個)のHeywood径と面積を測定した。Heywood径が30nm未満の粒子を微粒子と定義し、全粒子の面積の総和に対する微粒子の面積の割合(面積%)を算出した。

【0098】

10

20

30

40

50

[実施例 1]

純水 3.8 質量部、メタノール 105.1 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.7 質量部を混合した溶液 (A - 1) に、テトラメトキシシラン 100 質量部及びメタノール 17.6 質量部を混合した溶液 (B - 1) 並びに純水 27.4 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.5 質量部を混合した溶液 (C - 1) を、208 分かけてそれぞれ等速で滴下した。滴下中、反応液の温度を 26 に保ったまま、反応液の攪拌を続けた。滴下終了後、反応液の温度を 26 に保ったまま、更に反応液を 30 分間攪拌した。反応液を濃縮し、メタノールを水で置換した。これを濾過し、シリカ粒子の水分散液を得た。

得られたシリカ粒子の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

10

[実施例 2]

純水 4.5 質量部、メタノール 103.8 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.7 質量部を混合した溶液 (A - 1) に、テトラメトキシシラン 100 質量部及びメタノール 17.6 質量部を混合した溶液 (B - 1) 並びに純水 28.1 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.6 質量部を混合した溶液 (C - 1) を、210 分かけてそれぞれ等速で滴下した。滴下中、反応液の温度を 29 に保ったまま、反応液の攪拌を続けた。滴下終了後、反応液の温度を 29 に保ったまま、更に反応液を 30 分間攪拌した。反応液を濃縮し、メタノールを水で置換した。これを濾過し、シリカ粒子の水分散液を得た。

得られたシリカ粒子の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

20

[実施例 3]

純水 5.1 質量部、メタノール 102.4 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.6 質量部を混合した溶液 (A - 1) に、テトラメトキシシラン 100 質量部及びメタノール 17.6 質量部を混合した溶液 (B - 1) 並びに純水 28.7 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.6 質量部を混合した溶液 (C - 1) を、211 分かけてそれぞれ等速で滴下した。滴下中、反応液の温度を 31 に保ったまま、反応液の攪拌を続けた。滴下終了後、反応液の温度を 31 に保ったまま、更に反応液を 30 分間攪拌した。反応液を濃縮し、メタノールを水で置換した。これを濾過し、シリカ粒子の水分散液を得た。

得られたシリカ粒子の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

30

[実施例 4]

純水 7.7 質量部、メタノール 96.8 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.5 質量部を混合した溶液 (A - 1) に、テトラメトキシシラン 100 質量部及びメタノール 17.7 質量部を混合した溶液 (B - 1) 並びに純水 31.7 質量部及び 29 質量%アンモニア水 4.7 質量部を混合した溶液 (C - 1) を、217 分かけてそれぞれ等速で滴下した。滴下中、反応液の温度を 36 に保ったまま、反応液の攪拌を続けた。滴下終了後、反応液の温度を 36 に保ったまま、更に反応液を 30 分間攪拌した。反応液を濃縮し、メタノールを水で置換した。これを濾過し、シリカ粒子の水分散液を得た。

得られたシリカ粒子の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

40

[比較例 1]

純水 9.6 質量部、メタノール 74.7 質量部及び 10 質量%アンモニア水 10.4 質量部を混合した溶液 (A - 1) に、テトラメトキシシラン 100 質量部及びメタノール 17.7 質量部を混合した溶液 (B - 1) 並びに純水 36.7 質量部及び 10 質量%アンモニア水 14.2 質量部を混合した溶液 (C - 1) を、250 分かけてそれぞれ等速で滴下した。滴下中、反応液の温度を 36 に保ったまま、反応液の攪拌を続けた。滴下終了後、反応液の温度を 36 に保ったまま、更に反応液を 30 分間攪拌した。反応液を濃縮し、メタノールを水で置換した。これを濾過し、シリカ粒子の水分散液を得た。

得られたシリカ粒子の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

50

【表 1】

	反応開始時 水の濃度 [質量]	反応終了時 水の濃度 [質量]	平均1次 粒子径 [nm]	平均2次 粒子径 [nm]	表面シラノール基 密度 [個/nm ²]	微粒子割合 [面積%]
実施例1	6.3	6.3	29.1	74.1	6.20	0.3
実施例2	6.9	6.9	29.6	66.8	6.26	0.2
実施例3	7.5	7.5	30.9	69.7	6.32	0.1
実施例4	10.0	10.0	35.3	69.0	7.12	0.0
比較例1	20.0	20.0	39.8	69.5	8.00	1.5

【0104】

表1から分かるように、実施例1～4のシリカ粒子の製造方法は、比較例1のシリカ粒子の製造方法と比較して、微粒子の発生を抑制することができた。これは、反応開始から反応終了まで反応系内の水の濃度を適切な範囲とすることにより、反応溶液中でのテトラアルコキシシランの溶解性が良好に保たれたためであると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明のシリカ粒子の製造方法で得られたシリカ粒子、本発明のシリカゾルの製造方法で得られたシリカゾルは、研磨用途に好適に用いることができ、例えば、シリコンウェハ等の半導体材料の研磨、ハードディスク基板等の電子材料の研磨、集積回路を製造する際の平坦化工程における研磨（化学的機械的研磨）、フォトマスクや液晶に用いる合成石英ガラス基板の研磨、磁気ディスク基板の研磨等に用いることができ、中でもシリコンウェハの研磨や化学的機械的研磨に特に好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 河瀬 康弘

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特開2020-142959(JP,A)
特開2010-269985(JP,A)
特開2020-012078(JP,A)
特開2020-033223(JP,A)
中国特許出願公開第102140179(CN,A)
特開2011-032114(JP,A)
米国特許第06432151(US,B1)
特開2018-090798(JP,A)
国際公開第2018/012176(WO,A1)
特開2005-060219(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 33/18
B24B 37/00
C01B 33/141
C09K 3/14
H01L 21/304