

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/194614 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064773
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)
- (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 2015-113015 2015 年 6 月 3 日(03.06.2015) 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: 浅井 舞子(ASAI Maiko); 〒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).
伊藤 友一(ITO Yuuichi); 〒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: 森 哲也, 外(MORI Tetsuya et al.); 〒
1056032 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 1 号 城
- (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION, POLISHING METHOD, AND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 研磨用組成物、研磨方法、及び製造方法

(57) Abstract: This invention enables a high polishing speed in the polishing of ceramics that are used in electronic devices and include an oxide crystal, or the like, by suppressing the occurrence of defects such as scratches. A polishing composition that includes water and abrasive grains, and is characterized in that the abrasive grains include 71–83 mass%, relative to the total amount of the abrasive grains, of an abrasive grain having an average particle size of 10–45 nm, and 17–29 mass%, relative to the total amount of the abrasive grains, of an abrasive grain having an average particle size of 80–170 nm. The combined amount of the abrasive grain having an average particle size of 10–45 nm and the abrasive grain having an average particle size of 80–170 nm accounts for more than 90 mass% of the total amount of the abrasive grains.

(57) 要約: 電子デバイスなどに使用される酸化物結晶等を含むセラミックの研磨において、スクラッチ等の欠陥の発生を抑制して高い研磨速度を実現する。水および砥粒を含有する研磨用組成物であって、前記砥粒は平均粒子径が 10～45 nm の砥粒を前記砥粒全体量中 71～83 質量%かつ、平均粒子径が 80～170 nm の砥粒を前記砥粒全体量中 17～29 質量%含有し、前記平均粒子径が 10～45 nm の砥粒と前記平均粒子径が 80～170 nm の砥粒の合計量が前記砥粒全体量中の 90%質量以上占めることを特徴とする研磨用組成物。



WO 2016/194614 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物、研磨方法、及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を含む研磨対象物の研磨に使用される研磨用組成物に関する。

背景技術

[0002] 金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を含むセラミック製品は、各種電子デバイス、機能性セラミックス、硬質材料などとして広く用いられている。

従来、このような硬脆材料からなるセラミック製品の表面を研磨し、鏡面仕上げや平滑化を行うには、特許文献1及び2に開示されるようにダイヤモンド砥粒を含有する研磨用組成物を使用することが使用されている。しかしながら、ダイヤモンド砥粒を含有する研磨用組成物は高価である上、スクラッチが生じやすく高品位な鏡面が得られにくいという問題があった。

また、特許文献3及び4では、コロイダルシリカを砥粒として使用した研磨用組成物を使用することが提案されている。しかしながら、コロイダルシリカを砥粒として使用した研磨用組成物では、十分な研磨速度が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平7－179848号公報
特許文献2：特開2008－290183号公報
特許文献3：特開2008－44078号公報
特許文献4：特表2003－529662号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、精度の高い平滑面や鏡面仕上げによる高い質感が要求さ

れる電子デバイスなどに使用される酸化物結晶等を含むセラミックの研磨において、スクラッチ等の欠陥の発生を抑制して高い研磨速度を実現できる研磨用組成物を安価に提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一実施形態の研磨用組成物は、水および砥粒を含有する研磨用組成物であって、砥粒は、平均粒子径が10nm～45nmの砥粒を砥粒全体中71～83質量%かつ、平均粒子径が80～170nmの砥粒を砥粒全体量中17～29質量%含有し、前記平均粒子径が10nm～45nmの砥粒と前記平均粒子径が80～170nmの砥粒の合計量が砥粒全体量中の90質量%以上占めてもよい。

[0006] 本発明の他の実施形態の研磨用組成物は、前記平均粒子径が10～45nmの砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Aに対する、前記平均粒子径が80～170nmの砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Bの比 B/A が2.5以上であってもよい。

本発明の他の実施形態の研磨用組成物は、前記砥粒がシリカであってもよい。

本発明の他の実施形態の研磨用組成物は、pHが5.0～10.0であってもよい。

[0007] 本発明の他の実施形態の研磨用組成物は、金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を1種以上含む研磨対象物の表面を研磨することに使用されてもよい。

本発明の他の実施形態の研磨用組成物は、第3、4および13族から選ばれる1種又は2種以上の金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を1種以上含む研磨対象物の表面を研磨することに使用されてもよい。

[0008] 本発明の一実施形態は、上記実施形態の研磨用組成物を用いて研磨対象物の表面を研磨する研磨方法である。

本発明の一実施形態は、上記実施形態の研磨用組成物を用いて、金属又は半金属の酸化物またはこれらの複合材料を含む研磨対象物の表面を研磨する

研磨方法である。

本発明の他の実施形態は、上記実施形態の研磨方法を用いる金属又は半金属の酸化物またはこれらの複合材料 1 種以上を含む部品の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明の研磨用組成物によれば、被研磨物を研磨するにあたり高い研磨速度を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

本発明の一実施形態において、研磨対象物は特に限定されず、金属、合金、セラミックス（酸化物、炭化物、窒化物など）の他、これらを複数含むものであってもよい。研磨対象物は、例えば、金属又は半金属の酸化物またはこれらの複合材料であってもよい。特に、周期律表の第 3、4 および 13 族から選ばれる 1 種以上の金属又は半金属の酸化物またはこれらの複合材料であってもよく、更に第 4 族があってもよい。金属酸化物は、金属若しくは半金属の酸化物又はこれらの複合酸化物であり、例えば、周期律表の第 3、4、13 族の元素から選ばれる 1 種以上の金属若しくは半金属の酸化物又はこれらの複合酸化物が挙げられる。具体的には、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化ガリウム、酸化イットリウム（イットリア）、酸化ゲルマニウムの他、これらの複合酸化物があげられる。これらの金属酸化物の中では、特に酸化ケイ素、酸化アルミニウム（コランダムなど）、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムが好適である。

[0011] なお、研磨対象物が含有する金属酸化物は、複数の金属又は半金属の酸化物の混合物であってもよいし、複数の複合酸化物の混合物であってもよいし、金属又は半金属の酸化物と複合酸化物との混合物であってもよい。また、研磨対象物が含有する金属酸化物は、金属若しくは半金属の酸化物又は複合酸化物と、それ以外の種類の材料（例えば金属、炭素、セラミック）との複合材料であってもよい。

さらに、研磨対象物が含有する金属酸化物は、単結晶、多結晶、焼結体（セラミック）等の形態であってもよい。金属酸化物がこのような形態である場合は、研磨対象物を、その全体が金属酸化物からなるものとすることができる。あるいは、研磨対象物が含有する金属酸化物は、純金属や合金を陽極酸化皮膜処理することによって形成される陽極酸化皮膜の形態であってもよい。すなわち、研磨対象物が含有する金属酸化物は、純金属や合金の陽極酸化皮膜のように、金属の表面に形成された、その金属自体が酸化した酸化物であってもよい。

[0012] 金属酸化物がこのような形態である場合は、研磨対象物を、その一部分が金属酸化物からなり、その他の部分が他の材質からなるものとすることができる。金属酸化物が陽極酸化皮膜である場合は、研磨対象物は、その表面を含む一部分が金属酸化物からなり、その他の部分が純金属又は合金からなるものである。

陽極酸化皮膜の例としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、又は酸化ジルコニウムで構成される皮膜があげられる。

また、金属酸化物とは異なる種類の材質（例えば金属、炭素、セラミック）の基材の表面に、溶射（例えばプラズマ溶射、フレイム溶射）、化学的蒸着（CVD）等の皮膜処理によって皮膜を形成することにより、研磨対象物を構成してもよい。

溶射で形成される皮膜の例としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、又は酸化イットリウムで構成される金属酸化物皮膜があげられる。

化学的蒸着で形成される皮膜の例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又は窒化ケイ素で構成されるセラミック皮膜があげられる。

[0013] （砥粒）

本発明の一実施態様の研磨用組成物中の砥粒は、平均粒子径が10～45 nmの範囲内の砥粒かつ、平均粒子径が80～170 nmの範囲内の砥粒を含む。本明細書においては、便宜上、平均粒子径10～45 nmの範囲内の砥粒を小粒径砥粒とよび、平均粒子径80～170 nmの範囲内の砥粒を大

粒径砥粒とよぶ。砥粒の粒子径、粒度分布、長径および短径は、砥粒の走査型電子顕微鏡画像から、画像解析ソフトウェア等を使用して測定される。砥粒の粒子径は、走査型電子顕微鏡画像における当該粒子の面積を計測し、それと同じ面積の円の直径として求めることができる。砥粒の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡の視野範囲内にある複数の粒子の粒子径の平均値である。砥粒の粒度分布は走査型顕微鏡の視野範囲内にある複数の粒子の粒子径から体積に換算し、その割合を計算した。各粒子の長径と短径の値は、それぞれ、当該粒子の走査型電子顕微鏡画像における最小外接矩形の長辺および短辺の長さとして求めることができる。砥粒のアスペクト比は各粒子の長径の値を短径の値で除した値であり、走査型電子顕微鏡の視野範囲内における複数の粒子のアスペクト比の平均値である。

[0014] 研磨用組成物に含有される砥粒全体に占める小粒径砥粒と大粒径砥粒の合計量の割合は90質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95質量%以上である。

研磨用組成物に含有される砥粒全体に占める小粒径砥粒の割合は75質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは78質量%以上である。また、研磨用組成物に含有される砥粒全体に占める小粒径砥粒の割合は、83質量%以下であることが好ましい。小粒径砥粒の割合が上記の範囲内にある場合、被研磨物表面に接触する砥粒の作用点が増加することで、砥粒総量を増やすことなく、より高い研磨速度を得ることが出来る。

[0015] 研磨用組成物に含有される砥粒全体に占める大粒径砥粒の割合は17質量%以上であることが好ましい。また、研磨用組成物に含有される砥粒全体に占める大粒径砥粒の割合は、29質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは23%質量以下であることが好ましい。大粒径砥粒の割合が上記の範囲内にある場合、被研磨物表面にかかる局所圧力が増加することで、研磨荷重を増やすことなく、より高い研磨速度を得ることが出来る。

[0016] 小粒径砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Aに対する、大粒径砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Bの比 B/A が2.5以上であることが好まし

く、更に好ましくは3.0以上であることが好ましく、更に好ましくは3.5以上であることが好ましい。Aに対するBの比が上記の範囲内にある場合、被研磨対象物表面にかかる局所圧力が増加することで、研磨荷重を増やすことなく、より高い研磨速度を得ることが出来る。

[0017] 各平均粒子径範囲の砥粒における最も個数の多い粒子径を求めるためには、例えば、動的光散乱法による粒度分布測定装置によって測定される粒子の粒度分布によって、最も分布数の多い粒子径を特定することなどによって行うことができる。

研磨用組成物中の砥粒の含有量の上限は特に限定されないが、50質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは45質量%以下である。砥粒の含有量が少ないほど研磨用組成物の分散安定性が向上するため、研磨用組成物の取り扱いが容易になる。尚、本発明によれば、少ない砥粒含有量において高い研磨速度を実現できる。そのため、研磨工程を安価に実施することが可能となる。

[0018] 砥粒の種類は一般に研磨用組成物に使用される砥粒であれば特に限定されることはなく、砥粒の粒径およびその含有量が本発明で特定する条件を満たすものであればよい。例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ジルコンサンド、セリア、チタニア、炭化ケイ素、ホウ化チタン、ダイヤモンド等であってもよい。

このうち、例えば、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、ゾルゲル法シリカ、フュームドアルミナ、コロイダルアルミナ、アルミナゾル、フュームドジルコニア、アルミナゾル、フュームドジルコニア、コロイダルジルコニア、ジルコニアゾルが好ましい。これらの砥粒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの中でも、研磨対象物の表面をより効率的に平滑化できるという観点から、フュームドシリカ、コロイダルシリカを使用してもよい。

[0019] (pHおよびpH調整剤)

研磨用組成物のpHは5.0以上であることが好ましく、より好ましくは

6. 0 以上、更に好ましくは 6. 5 以上である。また、研磨用組成物の pH は 10. 0 以下であることが好ましく、より好ましくは 9. 5 以下であることが好ましく、更に好ましくは 9. 0 以下である。pH が上記の範囲内にある場合、研磨速度が向上する。加えて、研磨用組成物を安全に取り扱うことができる。pH が上記範囲内にある場合、研磨レートが高くなる傾向にある。上記の pH で研磨レートが高くなる理由については、研磨対象物であるセラミックのゼータ電位が関係していると推察される。

[0020] 本発明の研磨用組成物の pH の調整は、pH 調整剤によって行ってもよい。pH 調整剤は、研磨用組成物の pH を調整し、これにより、セラミックの研磨速度や砥粒の分散性等を制御することができる。該 pH 調整剤は、単独でもまたは 2 種以上混合しても用いることができる。

pH 調整剤としては、公知の酸、塩基、またはそれらの塩を使用することができる。pH 調整剤として使用できる酸の具体例としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、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や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2, 5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、およびフェノキシ酢酸等の有機酸が挙げられる。pH 調整剤として無機酸を使用した場合、特に硫酸、硝酸、塩酸、リン酸などが研磨速度向上の観点から特に好ましく、pH 調整剤として有機酸を使用した場合、グリコール酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、およびイタコン酸などが好ましい。

[0021] pH 調整剤として使用できる塩基としては、脂肪族アミン、芳香族アミン

等のアミン、水酸化第四アンモニウムなどの有機塩基、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、およびアンモニア等が挙げられる。

これらの中でも、入手容易性から水酸化カリウムまたはアンモニアが好ましい。

また、前記の酸の代わりに、または前記の酸と組み合わせて、前記酸のアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩をpH調整剤として用いてもよい。特に、弱酸と強塩基、強酸と弱塩基、または弱酸と弱塩基の組み合わせとした場合には、pHの緩衝作用を期待することができ、さらに強酸と強塩基との組み合わせとした場合には、少量で、pHだけでなく電導度の調整が可能である。

[0022] pH調整剤の添加量は、特に制限されず、研磨用組成物が所望のpHとなるように適宜調整すればよい。

本発明の別の態様は、研磨用組成物を用いて金属又は半金属の酸化物を研磨する研磨方法である。また、他の実施形態は、上記実施形態の研磨方法を用いて金属又は半金属の酸化物をまたはこれらの複合材料1種以上を含む部品の製造方法である。

[0023] 本発明の実施形態の研磨組成物を使用して、金属又は半金属の酸化物結晶等からなる被研磨物を高い研磨速度で研磨することができる。理論に拘束される趣旨ではないが、この研磨機能のメカニズムは、次のように考えることができる。即ち、80～170nm以下の粒子径を有するシリカと10～45nmの粒子径を有するシリカとが適切な粒度分布を有し、かつ研磨用組成物中に適切な含有量で含有されると、両者がその機械的研磨作用を相乗的に増強し、顕著に優れた研磨速度をもたらすと考えられる。この場合、研磨用組成物に含有されるシリカ全体の内の主たるシリカは、機械的研磨作用の大きい80～170nmの粒子径を有する大粒子径シリカであることが好ましい。一方、砥粒表面と酸化物結晶からなる被研磨物との間の固相反応も研磨速度の向上に寄与していると考えられる。そのため、十分な表面積を持つシ

リカを研磨用組成物に含有させることにより、研磨性能の持続力が向上し研磨性能を維持できると考えられる。本発明は、研磨用組成物に80～170 nmの粒子径を有する大粒子径シリカと10～45 nmの粒子径を有する小粒子径シリカとを適量含有させることにより、顕著に優れた研磨速度をもたらすものである。

[0024] (水)

本発明の研磨用組成物は、各成分を分散または溶解するための分散剤または溶媒としての水を含む。他の成分の作用を阻害することを抑制するという観点から、不純物をできる限り含有しない水が好ましく、具体的には、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。

[0025] (他の成分)

本実施形態の研磨用組成物には、その性能を向上させるために、必要に応じて、錯化剤、エッチング剤、酸化剤等の研磨速度をさらに高める作用を有する添加剤を必要に応じて含有してもよい。また、研磨対象物の表面や砥粒の表面に作用する水溶性重合体（共重合体やその塩、誘導体でもよい）を含有してもよい。さらに、研磨用組成物は、砥粒の分散性を向上させる分散剤や凝集体の再分散を容易にする分散助剤のような添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。

[0026] また、研磨用組成物は、防腐剤、防黴剤、防錆剤のような公知の添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。

これらの添加剤は、研磨用組成物において通常添加できるものとして、多くの特許文献等において公知であり、その種類及び添加量は特に限定されるものではない。ただし、これらの添加剤を添加する場合の添加量は、研磨用組成物に対して1質量%未満であることが好ましく、0.5質量%未満であることがより好ましく、0.1質量%未満であることがさらに好ましい。これらの添加剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] 錯化剤の例としては、無機酸、有機酸、アミノ酸、ニトリル化合物およびキレート剤などが挙げられる。無機酸の具体例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸などが挙げられる。有機酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸などが挙げられる。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などの有機硫酸も使用可能である。無機酸または有機酸の代わりにあるいは無機酸または有機酸と組み合わせて、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩などの塩を用いてもよい。中でもグリシン、アラニン、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、イセチオン酸またはそれらの塩が好ましい。

[0028] キレート剤の例としては、グルコン酸等のカルボン酸系キレート剤、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリメチルテトラアミンなどのアミン系キレート剤、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのポリアミノポリカルボン系キレート剤、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キス（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-ジホスホン酸、エタン-1,1,2-トリホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、1-ホスホノブタン-2,3,4-トリカルボン酸などの有機ホスホン酸系キレート剤、フェノール誘導体、1,3-ジケトン等が挙げられる。

[0029] エッチング剤の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、フッ酸などの無機酸、酢酸、クエン酸、酒石酸やメタンスルホン酸などの有機酸、水酸化カ

リウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物などの有機アルカリ等が挙げられる。

酸化剤の例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸塩、過硫酸塩、硝酸、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。

[0030] 水溶性重合体、共重合体やその塩、誘導体の例としては、ポリアクリル酸塩などのポリカルボン酸、ポリホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸などのポリスルホン酸、キタンサンガム、アルギン酸ナトリウムなどの多糖類、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などのセルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ソルビタンモノオレエート、単一種または複数種のオキシアルキレン単位を有するオキシアルキレン系重合体等が挙げられる。

[0031] 分散助剤の例としては、ピロリン酸塩やヘキサメタリン酸塩などの縮合リン酸塩等が挙げられる。防腐剤の例としては、次亜塩素酸ナトリウム等が挙げられる。防黴剤の例としてはオキサゾリジン-2, 5-ジオンなどのオキサゾリン等が挙げられる。

防食剤の例としては、界面活性剤、アルコール類、高分子、樹脂、アミン類、ピリジン類、テトラフェニルホスホニウム塩、ベンゾトリアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、安息香酸等が挙げられる。

[0032] 界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられる。また、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族四級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩が挙げられ、両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、アルキルアミノオキサイドが挙げられる。

[0033] (研磨用組成物の製造方法)

本実施形態の研磨用組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、所定の含有量、平均粒径、粒度分布およびアスペクト比を有する大粒径シリカと小粒径シリカを含むシリカ（砥粒）と、所望による各種添加剤とを、水等の液体溶媒中で攪拌、混合することによって製造することができる。例えば、大粒径シリカと小粒径シリカを含むシリカと、pH調整剤等の各種添加剤とを、水中で攪拌、混合することによって製造することができる。混合時の温度は特に限定されるものではないが、10℃以上40℃以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい、また、混合時間も特に限定されない。

[0034] 研磨用組成物は一剤型であってもよいし、二剤型以上の多剤型であってもよい。また、研磨剤の供給経路を複数有する研磨装置を用いる場合、二つ以上の組成物を予め調製しておき、研磨装置内でそれらの組成物が混合されて研磨用組成物を形成するようにしてもよい。

研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水で希釈することにより調製されてもよい。研磨用組成物が二剤型である場合には、両方の組成物の混合と希釈の順序は任意である。例えば、一方の組成物を水で希釈した後、他方の組成物と混合してもよいし、両方の組成物の混合と水での希釈を同時に行ってもよいし、あるいは、両方の組成物を混合した後に水で希釈してもよい。

[0035] (研磨装置及び研磨方法)

前記研磨用組成物は、酸化物結晶からなる被研磨物の研磨で通常に用いられる装置および条件で 사용할 ことができる。研磨装置として、片面研磨装置や両面研磨装置が一般的に使用されている。片面研磨装置は、キャリアと呼ばれる保持具を用いて被研磨物を保持し、研磨用組成物を供給しながら、研磨パッドを貼付した定盤を被研磨物の片面に押しつけ、定盤を回転させることにより被研磨物の片面を研磨する。両面研磨装置は、キャリアを用いて被研磨物を保持し、上方より研磨用組成物を供給しながら、研磨パッドが貼付された定盤を被研磨物の両面に押しつけ、それらを相反する方向に回転さ

せることにより被研磨物の両面を研磨する。このとき、研磨パッド及び研磨用組成物と被研磨物との間の摩擦による物理的作用と、研磨用組成物が被研磨物にもたらす化学的作用によって被研磨物は研磨される。

[0036] 研磨条件には研磨荷重が含まれる。一般に研磨荷重が大きいほど砥粒と被研磨物との間の摩擦力が高くなる。その結果、機械的加工特性が向上し、研磨速度が上昇する。被研磨物に適用される研磨荷重は特に限定されないが、 $50 \sim 1,000 \text{ g/cm}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 800 \text{ g/cm}^2$ 、さらに好ましくは $150 \sim 600 \text{ g/cm}^2$ である。研磨荷重が上記の範囲内にある場合、十分に高い研磨速度が発揮されることに加え、被研磨物の破損や表面欠陥の発生を低減することができる。

[0037] また、研磨条件には線速度が含まれる。一般に研磨パッドの回転数、キャリアの回転数、被研磨物の大きさ、被研磨物の数等が線速度に影響する。線速度が大きい場合は、被研磨物に砥粒が接触する頻度が高いため、被研磨物と砥粒との間に働く摩擦力が大きくなり、被研磨物に対する機械的研磨作用が大きくなる。また、摩擦によって発生する熱が、研磨用組成物による化学的研磨作用を高めることがある。線速度は特に限定されないが、 $10 \sim 300 \text{ m/分}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $30 \sim 200 \text{ m/分}$ である。線速度が上記の範囲内にある場合、十分に高い研磨速度が達成されることに加え、被研磨物に対し適度な摩擦力を付与することができる。一方で、研磨パッドと被研磨物との間に直接発生する摩擦は、研磨に寄与しないため、極力小さいことが好ましい。

[0038] 研磨パッドは、材質、厚み、あるいは硬度などの物性によって限定されるものではない。例えば、種々の硬度や厚みを有するポリウレタンタイプ、不織布タイプ、スウェードタイプ、砥粒を含むもの、砥粒を含まないものなど、任意の研磨パッドを用いることができる。

上記した研磨用組成物は、一度研磨に使用された後、回収され再度研磨に使用されることができる。研磨用組成物を再使用方法の一例として、研磨装置から排出される使用済みの研磨用組成物をタンク内にいったん回収し

、タンク内から再び研磨装置内へ循環させて使用する方法が挙げられる。研磨用組成物を循環使用することで、廃液となる研磨用組成物の排出量を削減し、研磨用組成物の使用量を減らすことができる。このことは、環境負荷を軽減できる点と、被研磨物の製造コストを抑制できる点で有用である。

[0039] 研磨用組成物を循環使用すると、研磨用組成物中のシリカなどの成分が研磨により消費され、損失する。このため、シリカなどの成分の減少分を循環使用中の研磨用組成物に補充してもよい。補充する成分は個別に研磨用組成物に添加してもよいし、あるいは、二以上の成分を任意の濃度で含んだ混合物として研磨用組成物に添加してもよい。この場合、研磨用組成物が再利用されるのに好適な状態に調整され、研磨性能が好適に維持される。

研磨条件には、研磨用組成物の供給速度が含まれる。研磨用組成物の供給速度は、被研磨物の種類や、研磨装置の種類、他の研磨条件に依存するが、研磨用組成物が被研磨物および研磨パッドの全体に均一に供給されるのに十分な速度であることが好ましい。

実施例

[0040] 次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

表1に示される粒径、含有量からなるシリカ、液状媒体である水、および添加剤であるpH調整剤を混合して、砥粒を水に分散させ、実施例、比較例の研磨用組成物を製造した。pH調整剤として硝酸及び水酸化カリウムを用い、表1に記載のpHに調整した。

発明例、及び比較例の研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件で、白色ジルコニアセラミック製の矩形板状部材（寸法は縦60mm、横80mm）の研磨を行った。そして、研磨前の矩形板状部材の質量と、研磨後の矩形板状部材の質量とを測定し、研磨前後の質量差から研磨速度を算出した。結果を表1に示す。

[0041] （研磨条件）

研磨装置：片面研磨装置（定盤の直径：380mm）

研磨布：ポリウレタン製研磨布

研磨荷重：225 gf/cm²

定盤の回転速度：90 min⁻¹

研磨速度（線速度）：71.5 m/分

研磨時間：15分

研磨用組成物の供給速度：26 mL/分

[0042] 各研磨用組成物に含まれるシリカの含有量、およびその中の平均粒径10～45 nm、46～70 nm、80～170 nmのシリカの割合は表1に示すとおりである。また、比較例においては、平均粒径46～79 nmのシリカの含有量も示した。実施例1～8、比較例2、5及び7において、平均粒径10～45 nmのシリカ中最も個数の多いものの粒径はいずれも33 nmであり、平均粒径80～170 nmのシリカ中最も個数の多いものの粒径はいずれも130 nmである。ただし、比較例3においては、平均粒径10～45 nmのシリカ中最も個数の多いものの粒径はいずれも27 nmであり、平均粒径80～170 nmのシリカ中最も個数の多いものの粒径は130 nmである。シリカの平均粒子径は、画像解析ソフトウェアを使用して測定した。測定は、走査型電子顕微鏡の画像から選択した合計1000個以上のシリカについて実施した。表1では、平均粒子径が大粒子径または少粒子径の範囲内にある場合について、それぞれその含有量を示した。B/Aの値は、各平均粒子径範囲の砥粒中の最も個数の多い粒子径を、動的光散乱法による粒度分布測定装置によって測定される粒子の粒度分布によって特定することによって算出した。また、各研磨用組成物の研磨速度を算出するために、研磨の前後に基板の重量を測定した。研磨前後の基板重量の差から算出された研磨速度を表1の「研磨速度」の欄に示す。

[0043]

[表1]

	全シリカ 量 [質量%]	シリカ全体量中の割合			①+③	B/A	pH	研磨速度 [μ m/min]
		① 10~45nm [%]	② 46~79nm [%]	③ 80~170nm [%]				
実施例 1	20 質量%	76	0	24	100	3.9	8.2	0.050
実施例 2	20 質量%	77	0	23	100	3.9	8.2	0.050
実施例 3	20 質量%	80	0	20	100	3.9	8.2	0.064
実施例 4	20 質量%	81	0	21	100	3.9	8.2	0.061
実施例 5	20 質量%	82	0	18	100	3.9	8.2	0.061
実施例 6	20 質量%	80	0	20	100	3.9	8.2	0.052
実施例 7	20 質量%	81	0	21	100	3.9	8.2	0.051
実施例 8	20 質量%	72	0	28	100	3.9	8.0	0.048
比較例 1	20 質量%	0	0	100	100	-	8.2	0.034
比較例 2	20 質量%	33	0	67	100	3.9	8.2	0.035
比較例 3	20 質量%	84	0	16	100	3.4	8.2	0.038
比較例 4	20 質量%	100	0	0	100	0	8.2	0.010
比較例 5	20 質量%	70	0	30	100	3.9	8.2	0.039
比較例 6	20 質量%	0	65	35	35	-	8.0	0.023
比較例 7	20 質量%	36	23	41	77	3.9	8.0	0.037
比較例 8	20 質量%	33	0	67	100	3.9	12.0	0.020

[0044] 表 1 に示すように、実施例の研磨用組成物を用いてジルコニアを研磨した場合には、比較例に比較して高い研磨速度が得られた。

なお、比較例 1 では小粒径シリカが含まれず、比較例 2 では小粒径シリカの含有量が 40 質量%未満であり大粒径シリカの含有量が 29 質量%を超え、比較例 3 では小粒径シリカの含有量が 83 %を超え大粒径シリカの含有量が 17 質量%未満であり、比較例 4 では大粒径シリカが含まれず、比較例 5 では大粒径シリカの含有量が 29 質量%を超え、比較例 6 では小粒径シリカが含まれず大粒径シリカの含有量が 29 質量%を超え、比較例 7 では小粒径シリカの含有量が 40 %未満であり大粒径シリカ 29 質量%を超えている。

請求の範囲

- [請求項1] 水および砥粒を含有する研磨用組成物であって、前記砥粒は平均粒子径が10～45nmの砥粒を前記砥粒全体量中71～83質量%かつ、平均粒子径が80～170nmの砥粒を前記砥粒全体量中17～29質量%含有し、前記平均粒子径が10～45nmの砥粒と前記平均粒子径が80～170nmの砥粒の合計量が前記砥粒全体量中の90質量%以上占めることを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 前記平均粒子径が10～45nmの砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Aに対する、前記平均粒子径が80～170nmの砥粒中、最も個数が多い砥粒の粒子径Bの比 B/A が2.5以上である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] pHが5.0～10.0であることを特徴とする請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記砥粒がシリカであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を1種以上含む研磨対象物の表面を研磨することに使用されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 前記研磨対象物が、第3、4および13族から選ばれる1種又は2種以上の金属又は半金属の酸化物又はこれらの複合材料を1種以上含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨する研磨方法。
- [請求項8] 請求項7に記載の研磨方法を用いる金属又は半金属の酸化物またはこれらの複合材料1種以上を含む部品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(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, C09G1/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-335664 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; examples & TW 200424302 A	1-8
X	JP 2004-331753 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; examples & TW 00I299058 B	1-8
X	JP 2003-297777 A (Speedfam Co., Ltd.), 17 October 2003 (17.10.2003), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	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
10 August 2016 (10.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-342455 A (Yamaguchi Seiken Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 December 2001 (14.12.2001), claims; examples (Family: none)	1-8
X A	WO 2014/061417 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims; examples & TW 201425557 A	1-4, 7 5-6, 8
X	JP 2002-30274 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims; paragraph [0004]; examples & CA 2407800 A1 & CA 2607856 A1 & CN 1434846 A & EP 1287088 A1 & EP 2045307 A1 & JP 2010-42509 A & KR 10-2003-0003280 A & KR 10-2007-0087204 A & TW 538111 B & WO 2001/085868 A1 & US 2003/0110711 A1 claims; paragraph [0006]; examples	1-8
X A	JP 2010-36290 A (JSR Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; examples (Family: none)	1-4, 7 5-6, 8

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, C09G1/02(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, C09G1/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 2004-335664 A（信越半導体株式会社）2004.11.25, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 200424302 A	1-8
X	JP 2004-331753 A（日本化学工業株式会社）2004.11.25, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 00I299058 B	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

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）

小久保 敦規

4Z

4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X	JP 2003-297777 A (スピードファム株式会社) 2003. 10. 17, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2001-342455 A (山口精研工業株式会社) 2001. 12. 14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
X --- A	WO 2014/061417 A1 (日立化成株式会社) 2014. 04. 24, 請求の範囲, 実施例 & TW 201425557 A	1-4, 7 --- 5-6, 8
X	JP 2002-30274 A (日産化学工業株式会社) 2002. 01. 31, 特許請求の範囲, [0004], 実施例 & CA 2407800 A1 & CA 2607856 A1 & CN 1434846 A & EP 1287088 A1 & EP 2045307 A1 & JP 2010-42509 A & KR 10-2003-0003280 A & KR 10-2007-0087204 A & TW 538111 B & WO 2001/085868 A1 & US 2003/0110711 A1, claims, [0006], examples	1-8
X --- A	JP 2010-36290 A (JSR 株式会社) 2010. 02. 18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7 --- 5-6, 8