

(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
2014年6月12日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/087995 A1

- (51) 国際特許分類:
B08B 3/08 (2006.01) C11D 17/08 (2006.01)
C11D 7/04 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082468
- (22) 国際出願日: 2013年12月3日(03.12.2013)
- (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 2012-266334 2012年12月5日(05.12.2012) JP
- (71) 出願人: 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14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青野信幸(AONO Nobuyuki). 長沼純(NAGANUMA Jun). 宮本定治(MIYAMOTO Sadaharu).
- (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橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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: METHOD FOR CLEANING GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ガラス基板の洗浄方法

(57) Abstract: To provide a method for cleaning a glass substrate in which degradation of the surface roughness of the glass substrate in alkali cleaning is minimized and cleaning performance is increased. In one or more embodiments, this invention relates to a method for cleaning a glass substrate including bringing a cleaning agent composition into contact with the glass substrate to be cleaned, the cleaning agent composition including an amine containing 1-10 nitrogen atoms and an inorganic alkali, the amine content being 5.00-70.00 mass% in relation to the total mass of components of the cleaning agent composition other than water, the glass substrate to be cleaned being a crystallized glass substrate, and the pH of the cleaning agent composition during cleaning being 9.00-11.50.

(57) 要約: アルカリ洗浄におけるガラス基板の表面粗さの悪化を抑制し、さらに洗浄性を向上できるガラス基板の洗浄方法の提供。一又は複数の実施形態において、被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含み、前記洗浄剤組成物が、窒素原子を1個以上10個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.00質量%以上70.00質量%以下であり、前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、洗浄時の洗浄剤組成物のpHが9.00以上11.50以下である、ガラス基板の洗浄方法に関する。



WO 2014/087995 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス基板の洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板の洗浄方法、及び、ガラスハードディスク基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータや各種電子デバイスにおいては動画や音声等の大きなデータが扱われるようになり、大容量の情報記録装置が必要となっている。その結果、情報気記録媒体は年々高記録密度化の要求が高まっている。これに対応するべく、ハードディスクでは、垂直磁気記録方式の採用、量産化が進められている。この垂直磁気記録方式においては、情報記録媒体用基板（以下、「ハードディスク基板」ともいう）は、現在の基板と比較して基板の耐熱性、表面の平滑性がより高いレベルで求められている。また、スピンドルモーターへの負担を軽減するための低比重化と、ディスクのクラッシュを防止するための高い機械的強度、落下時のヘッドとの衝撃に耐える高い破壊靱性を有することが現在にもまして重要になっている。

[0003] 情報記録媒体用基板に用いられる材料としてはアルミ合金、ガラスなどがある。ガラスはアルミ合金よりもビッカース硬度が高い、表面平滑性が高い等の点で優位であり、動的な使用が想定される用途において現在多く使用されている。

[0004] そして、情報記録媒体用基板としてのガラスの中で結晶化ガラスは、耐熱性に優れる点、耐衝撃特性が高く落下強度に優れる点、高剛性により傷が付きにくくヘッドクラッシュがおきにくい点、高回転時に基板がたわみにくい点などの優れた特性がある。このような特性のため、結晶化ガラス基板は、高記録密度化の情報気記録媒体として有望な材料である。

[0005] 特開2007-223884号公報には、研磨後の表面粗度をRa1、研磨加工後の酸洗浄及び／又はアルカリ洗浄による表面粗度をRa2としたと

き、表面粗度変化率（ $|Ra2 - Ra1| / Ra1$ ）の値が0.62未満である無機組成物が開示されている。そして、無機組成物は結晶化ガラスであり、磁気ディスク製造用の基板として用いることが開示されている。実施例では、フッ酸による洗浄が示されている。

[0006] また、特開2010-257510号公報には、Ni-P層を有するハードディスク基板用の洗浄剤組成物が開示される。該洗浄剤組成物は、アミンとアルカリを含有する。特開2012-107226号公報には、ガラスハードディスク基板の製造方法が開示される。該製造方法は、分子内に窒素原子を2～10個有する多価アミン化合物を含有するpH1.0～4.2の研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程とpH8.0～13.0の洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程を含む。該製造方法ではアルカリ洗浄工程での表面粗さの悪化が抑制されることが開示される。特開2009-206481号公報には、電子材料用（ガラス用）洗浄剤が開示される。該洗浄剤は、アニオン性界面活性剤と、有機溶剤と、アルカリ成分とを含有する。該洗浄剤によれば、表面の平坦性を損ねることなく、優れたパーティクル除去性を実現できることが開示される。該アルカリ成分として、炭素数1～36の脂肪族アミン、無機アルカリ、炭素数1～23のアルカノールアミン及び炭素数4～10のアミジン化合物が挙げられている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ガラス基板の洗浄は、研磨粒子等のパーティクルの洗浄の観点から、アルカリ条件で洗浄をすることが望ましい。しかしながら、アルカリ条件でガラス基板を洗浄すると、ガラス基板の表面がエッチングされ表面の平滑性が低下するという問題点がある。さらに、結晶化ガラス、とりわけ、ハードディスク基板用の結晶化ガラスは、結晶部分以外にもアモルファス部分が存在し、均一な素材ではない。このため、基板洗浄の際、結晶部分とアモルファス部分のアルカリで洗浄される際のエッチング性（溶解性）が異なるため、表面粗さを悪化させずに洗浄することがいっそう難しい。

[0008] そこで、本開示は、一態様において、アルカリ洗浄、特に残存するシリカ粒子等の研磨粒子のパーティクルの洗浄における結晶化ガラス基板の表面粗さの悪化を抑制し、さらに洗浄性を向上できる結晶化ガラス基板の洗浄方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、一態様において、被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含む、ガラス基板の洗浄方法に関する（以下、「本開示にかかるガラス基板の洗浄方法」ともいう）。該態様において、前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有する洗浄剤組成物である（以下、「本開示にかかる洗浄剤組成物」ともいう）。前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.00質量%以上70.00質量%以下である。前記被洗浄ガラス基板は、結晶化ガラス基板である。また、洗浄時の洗浄剤組成物のpHは、9.00以上11.50以下である。

[0010] 本発明は、その他の態様において、以下の工程（1）及び（2）をガラスハードディスク基板の製造方法に関する。

（1）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程。

（2）工程（1）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

該態様において、前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有する。前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.00質量%以上70.00質量%以下である。前記被洗浄ガラス基板は、結晶化ガラス基板である。また、洗浄時の洗浄剤組成物のpHは、9.00以上11.50以下である。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、一態様において、アルカリ洗浄、特に残存するシリカ粒子等の研磨粒子のパーティクルの洗浄における結晶化ガラス基板の表面粗さの悪化を抑制し、さらに洗浄性を向上できる結晶化ガラス基板の洗浄方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示は、所定のアミンと所定量の無機アルカリを含み、所定のpHの洗浄剤組成物を使用して結晶化ガラス基板を洗浄すると、アルカリ洗浄による結晶化ガラス基板の表面粗さの悪化を抑制し、さらに洗浄性を向上できるという知見に基づく。

[0013] 本開示にかかるガラス基板の洗浄方法がアルカリ洗浄による結晶化ガラス基板の表面粗さの悪化を抑制しさらに洗浄性を向上できる理由の詳細は明らかではないが以下のように推定される。結晶化ガラス基板は基板中に結晶部分とアモルファス部分が存在している。アルカリ洗浄において、結晶部分は、アモルファス部分よりもエッチングされ難い傾向を示し、通常のアルカリ洗浄のみではアモルファス部分のみ溶解され、結晶部分が凸部として突出し、表面粗さが悪化すると考えられる。一方、本開示にかかるガラス基板の洗浄方法では、所定のアミンを含む洗浄剤組成物を特定のpHで用いることにより、アミンの窒素原子が Si-O_2 が主成分のアモルファス部に結合しやすいが、スピネル及び／又はガーナイト等が主成分である結晶部には吸着しにくいと考えられる。そして、エッチング力の低いアミンがアモルファス部分をエッチングし、相対的にエッチング力の高い無機アルカリがアミンの吸着量の少ない結晶部分をエッチングすることにより、結晶部分とアモルファス部分の両方が同等にエッチングされるために表面粗さの悪化を抑制できるとともに洗浄性を向上できると推測される。窒素原子が多すぎるアミンはアモルファス部分へのエッチング力はさらに弱くなり、表面粗さの悪化を抑制する効果が劣ると考えられる。但し、本発明は、これらのメカニズムに限定して解釈されない。

[0014] [結晶化ガラス基板]

本開示において洗浄の対象である被洗浄ガラス基板、及び／又は、研磨の対象である被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板である。本開示において「結晶化ガラス基板」とは、ガラス中に結晶相を含んだガラスのことで、限定されない一又は複数の実施形態において、結晶相の主成分としてスピネル系

化合物及び／又はガーナイトが用いられている基板をいう。結晶化ガラス基板は、アモルファスガラス基板とは異なるものであり、例えば、X線回析分析による、結晶部由来のピークの有無から区別できる。結晶化ガラスは、例えば、特定組成のアモルファスガラスを熱処理して結晶化を促進して製造することができるが、これらに限定されない。

[0015] 本開示における被洗浄結晶化ガラス基板は、一又は複数の実施形態において、研磨が施された結晶化ガラス基板、好ましくはシリカ粒子を用いた研磨が施された結晶化ガラス基板であり、その他の一又は複数の実施形態において、ガラスハードディスク基板（ハードディスク用ガラス基板）の製造方法における研磨工程後の結晶化ガラス基板である。また、本開示における被洗浄結晶化ガラス基板は、一又は複数の実施形態において、結晶化ガラス表面を有し当該結晶化ガラス表面に対して研磨組成物を用いた研磨が施された被洗浄結晶化ガラス基板である。

[0016] 本開示における被洗浄結晶化ガラス基板の洗浄前の表面粗さ R_a は、一又は複数の実施形態において、研磨操作の容易性の観点から、 $1.70 \text{ \AA}$ 以上が好ましく、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、 $2.50 \text{ \AA}$ 以下が好ましく、 $2.20 \text{ \AA}$ 以下がより好ましい。表面粗さ R_a は後述の実施例の方法により測定できる。

[0017] [洗浄剤組成物]

本開示にかかる洗浄剤組成物は、一態様において、窒素原子を1個以上10個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有する。本開示にかかる洗浄剤組成物は、一態様において、結晶化ガラス基板の洗浄方法において被洗浄結晶化ガラス基板に接触させて使用され、その他の態様において、結晶化ガラスハードディスク基板の製造方法における研磨工程後の結晶化ガラス基板の洗浄に使用される。

[0018] [洗浄剤組成物の pH]

本開示にかかる洗浄剤組成物の pH は、洗浄時において、 9.00 以上で 11.50 以下である。洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、好ま

しくは11.00以下、より好ましくは10.70以下である。本開示にかかる洗浄剤組成物のpHは、洗浄性を向上する観点から、洗浄時において好ましくは9.50以上、より好ましくは10.00以上、さらに好ましくは10.50以上、よりさらに好ましくは10.90以上、よりさらに好ましくは11.00以上であり、そしてまた、11.50以下である。本開示において「洗浄時」とは、一又は複数の実施形態において、洗浄工程を行うときをいう。また、洗浄剤組成物は、貯蔵及び輸送の観点から、濃縮液として製造され、これを使用時に希釈する場合が多い。よって、本開示において「洗浄時」とは一又は複数の実施形態において、希釈された状態をいう。なお、上記のpHは、25℃における洗浄剤組成物の使用時のpHであり、pHメータ（東亜電波工業株式会社、HM-30G）を用いて測定でき、電極の洗浄剤組成物への浸漬後3分後の数値である。

[0019] [アミン]

本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンは、一態様において、窒素原子を1個以上10個以下含む。ただし、エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類はキレート剤とし、窒素原子1個以上10個以下を含むアミンには含まないとする。アミンに含まれる窒素原子の数は、洗浄性向上の観点から、10個以下であり、好ましくは8個以下、より好ましくは6個以下、さらに好ましくは3個以下、よりさらに好ましくは2個以下である。アミンに含まれる窒素原子の数は、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、1個以上であり、好ましくは2個以上、より好ましくは5個以上、そして、好ましくは6個以下である。また、アミンの窒素原子の数は、一又は複数の実施形態において、洗浄性向上と表面粗さの悪化の抑制を両立する観点から、1個以上10個以下、2個以上8個以下、又は2個以上3個以下である。

[0020] 本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンの分子量又は重量平均分子量は、洗浄性向上の観点から、500以下が好ましく、より好ましくは400以下、さらに好ましくは300以下、よりさらに好ましくは150以下で

あり、そして、好ましくは50以上、より好ましくは100以上である。また、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、40以上が好ましく、より好ましくは50以上、さらに好ましくは80以上、よりさらに好ましくは150以上、よりさらに好ましくは200以上であり、そして、好ましくは300以下、より好ましくは250以下である。洗浄剤組成物に含有されるアミンは、一種類でもよく、二種類以上でもよい。また、前記アミンは、塩の形態であってもよく、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、有機酸等との塩、アニオン性界面活性剤との塩が挙げられる。

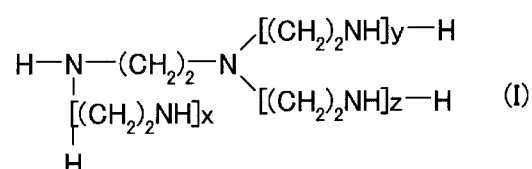
[0021] 本開示におけるアミンは、分子量分布を持たないアミンは分子式より分子量を計算すればよい。また、分子量分布を持つアミンについては、重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定することができる。

[0022] 本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンの構造は、一又は複数の実施形態において、直鎖、分岐、環状の構造であり、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点及び洗浄性を向上する観点から、直鎖又は環状の構造が好ましく、直鎖構造がより好ましい。さらに、同様の観点から前記アミンには水酸基が含まれてもよい。

[0023] 前記アミンの具体例としては、これらに限定されないが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミンなどのポリエチレンポリアミン；モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール、2 - [メチル [2 - (ジメチルアミノ) エチル] アミノ] エタノール、2, 2' - (エチレンビスイミノ) ビスエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N' - (2 - アミノエチル) エチレンジアミン、2, 2' - (2 - アミノエチルイミノ) ジエタノール、N1, N4 - ビス (ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N1, N7 - ビス (ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、1, 3 - ジアミノ - 2 - プロパノールなどのアルカノールアミン；及び、ピペラジン、1 - メチルピペラジン、3 - (1 - ピペラジニ

ル) - 1 - プロパンアミン、1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン、4 - メチルピペラジン - 1 - アミン、1 - ピペラジンメタンアミン、4 - エチル - 1 - ピペラジンアミン、1 - メチル - 4 - (2 - アミノエチル) ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンなどのピペラジン環を有する化合物等が挙げられる。ポリエチレンポリアミンは、下記一般式 (I) の化合物が好ましい。

[化1]



[式 (I) において、 x 、 y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

[0024] 一般式 (I) の限定されない一又は複数の実施形態として、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミンが挙げられる。

[0025] 前記アミンは、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点及び洗浄性を向上する観点から、一般式 (I) の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物から選ばれる 1 種以上であるアミンが好ましく、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンから選ばれる 1 種以上であるアミンがより好ましい。また、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、アミンはテトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンから選ばれる 1 種以上であるアミンがさらに好ましい。洗浄性を向上する観点から、アミンは、モノエタノールアミン及び 2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノールから選ばれる 1 種以上であるアミンがさらに好ましく、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノールがよりさ

らに好ましい。

[0026] 本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンの含有量は、水以外の成分の合計質量に対して、アミンが5.00質量%以上70.00質量%以下であり、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、8.00質量%以上が好ましく、15.70質量%以上がより好ましく、16.5質量%以上がさらに好ましく、そして、50.00質量%以下が好ましく、45.00質量%以下がより好ましく、20.00質量%以下がさらに好ましい。また、本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンの含有量は、洗浄性向上の観点から、水以外の成分の合計質量に対して8.00質量%以上が好ましく、15.00質量%以上がより好ましく、そして、15.70質量%以下が好ましい。なお、前記含有量は、洗浄剤組成物中のアミンが複数種類の場合、全アミンの合計含有量を示す。

[0027] [無機アルカリ]

本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれる無機アルカリは、一態様において、特に制限されないが、洗浄性向上の観点から、アルカリ金属水酸化物が好ましく、より好ましくは水酸化ナトリウム及び/又は水酸化カリウムである。

[0028] 本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれる無機アルカリの含有量は、結晶化ガラスハードディスク基板の洗浄時のpHが前記範囲になるように用いればよいが、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアルカリ金属イオン量として、1.00質量%以上が好ましい。そして、2.00質量%以下が好ましく、1.70質量%以下がより好ましい。また、洗浄性向上の観点から、1.00質量%以上が好ましく、1.50質量%以上がより好ましく、1.80質量%以上がよりさらに好ましい。

[0029] [任意成分]

本開示にかかる洗浄剤組成物には、アミンと無機アルカリ以外に、ノニオン活性剤、可溶化剤、アニオンポリマー、キレート剤、酸化防止剤、防腐剤等が含まれてもよい。

[0030] [ノニオン活性剤]

本開示にかかる洗浄剤組成物には、洗浄剤組成物の洗浄性の向上の観点から、ノニオン活性剤を含むことが好ましい。本発明の洗浄剤組成物に含まれる、ノニオン活性剤としては、例えば、下記の一般式（ⅠⅠ）で表されるノニオン活性剤が、洗浄剤組成物の洗浄性の向上の観点から好ましい。



[式（ⅠⅠ）において、Rは炭素数6以上16以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、EOはエチレンオキシ基であり、POはプロピレンオキシ基であり、oはEO、pはPOの平均付加モル数であり、oは0以上20以下の数であり、pは0以上5以下の数である。]

[0031] 前記一般式（ⅠⅠ）中、Rは、炭素数8個以上が好ましく、12個以上がより好ましく、14個以下がさらに好ましい。またRは、直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、直鎖が好ましい。o及びpは、それぞれEO及びPOの平均付加モル数である。洗浄性向上の観点からoは5以上の数が好ましく、8以上の数がより好ましく、そして20以下の数が好ましく、15以下がより好ましい。洗浄性向上の観点からpは0以上の数であり、1以上の数が好ましく、そして4以下の数が好ましく、3以下の数がより好ましい。

[0032] 一般式（ⅠⅠ）で示される化合物としては、具体的には、デカノール、イソデシルアルコール、トリデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール等のアルコール類、これらのアルコール類にエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が付加した化合物等が挙げられ、洗浄性向上の観点からラウリルアルコール及び／又はミリスチルアルコールにエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が付加した化合物が好ましい。一般式（ⅠⅠ）で示される化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いても良い。

[0033] 本開示にかかる洗浄剤組成物における前記ノニオン活性剤の含有量は、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、水以外の成分の合計質量に対して、1.00質量%以上が好ましく、3.95質量%以上がより好ましく、

4. 20質量%以上がさらに好ましく、そして、5. 00質量%以下が好ましく、4. 35質量%以下がより好ましい。また、前記ノニオン活性剤の含有量は、洗浄性向上の観点から、1. 00質量%以上が好ましく、1. 50質量%以上がより好ましく、3. 00質量%以上がさらに好ましく、そして、5. 00質量%以下が好ましく、3. 95質量%以下がより好ましい。

[0034] [可溶化剤]

本開示にかかる洗浄剤組成物には、洗浄剤組成物の保存安定性向上の観点から、p-トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる1種以上の可溶化剤を含むことが好ましい。洗浄剤組成物の保存安定性向上の観点から、p-トルエンスルホン酸ナトリウムを含むことがより好ましい。

[0035] 本開示にかかる洗浄剤組成物における可溶化剤の含有量は、保存安定性向上と洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、水以外の成分の合計質量に対して、20. 00質量%以上が好ましく、55. 00質量%以上がより好ましく、そして、62. 00質量%以下が好ましく、60. 70質量%以下がより好ましい。また、保存安定性向上と洗浄性向上の観点から、水以外の成分の合計質量に対して、20. 00質量%以上が好ましく、50. 00質量%以上がより好ましく、そして62. 00質量%以下が好ましく、58. 00質量%以下がより好ましく、55. 00質量%以下がさらに好ましい。

[0036] [アニオンポリマー]

本開示にかかる洗浄剤組成物は、洗浄性向上の観点から、アニオンポリマーを含むことが好ましい。アニオンポリマーとしては例えば、カルボン酸系重合体が挙げられる。前記カルボン酸系重合体としては、アクリル酸重合体、メタクリル酸重合体、マレイン酸重合体、アクリル酸／メタクリル酸の共重合体、アクリル酸／マレイン酸の共重合体、メタクリル酸／アクリル酸メチルエステルの共重合体などのメタクリル酸又はアクリル酸を構成単位に含むアニオンポリマーが挙げられるが、アクリル酸（AA）と2-アクリルア

ミドー２－メチルプロパンスルホン酸（AMP S）の共重合体が好ましく、AAとAMP Sのモル比が91／9～95／5である共重合体がより好ましい。アニオンポリマーは、ポリマー中の一部又は全部のアニオン部分が、アルカリ金属と塩を形成しても良い。水への溶解性の観点からアニオンポリマーはナトリウム塩が好ましい。

[0037] 本開示にかかる洗浄剤組成物におけるアニオンポリマーの含有量は、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、水以外の成分の合計質量に対して、2.50質量%以上が好ましく、6.30質量%以上がより好ましく、6.80重量%以上がさらに好ましく、そして、7.50質量%以下が好ましく、6.95質量%以下がより好ましい。また、洗浄性向上の観点から、水以外の成分の合計質量に対して、2.50質量%以上が好ましく、6.00質量%以上がより好ましく、そして、7.50質量%以下が好ましく、6.60質量%以下がより好ましく、6.30質量%以下がさらに好ましい。

[0038] [キレート剤]

本開示にかかる洗浄剤組成物は、洗浄性の向上の観点から、キレート剤を含むことが好ましい。キレート剤としては、グルコン酸、グルコヘプトン酸などのアルドン酸類；エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類；クエン酸、リンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸類；1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸などのホスホン酸類；及びこれらのアルカリ金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、グルコン酸ナトリウム、グルコヘプトン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、又は1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸が好ましく、1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸がより好ましい。これらのキレート剤は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0039] 本開示にかかる洗浄剤組成物におけるキレート剤の含有量は、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、水以外の成分の合計質量に対して、3.80質量%以上が好ましく、9.50質量%以上がより好ましく、10.2

0質量%以上がさらに好ましく、そして、10.60質量%以下が好ましく、10.45質量%以下がより好ましい。また、洗浄性向上の観点から、水以外の成分の合計質量に対して、3.80質量%以上が好ましく、9.20質量%以上がより好ましく、そして、10.60質量%以下が好ましく、10.00質量%以下がより好ましく、9.40質量%以下がさらに好ましい。

[0040] [水]

本開示にかかる洗浄剤組成物は、水を含む。前記水は、溶媒としての役割を果たすことができるものであれば特に制限はなく、例えば、超純水、純水、イオン交換水、又は蒸留水等を挙げることができるが、超純水、純水、又はイオン交換水が好ましく、超純水がより好ましい。尚、純水及び超純水は、例えば、水道水を活性炭に通し、イオン交換処理し、さらに蒸留したものを、必要に応じて所定の紫外線殺菌灯を照射、又はフィルターに通すことにより得ることができる。尚、洗浄剤組成物は、溶媒として上記水に加えて水系溶媒（例えば、エタノール等のアルコール）をさらに含んでもよいが、洗浄剤組成物に含まれる溶媒は水のみからなることが好ましい。

[0041] 洗浄剤組成物の水の含有量は、表面粗さの悪化を抑制する観点から、98.50質量%以下が好ましく、99.70質量%以下がより好ましく、そして、同様の観点から98.80質量%以上が好ましく、99.00質量%以上がより好ましい。

[0042] [アミン／アルカリ金属イオンの質量比]

本開示ではアミンと無機アルカリを用いることで表面粗さの悪化を抑制することができるが、配合する無機アルカリに由来するアルカリ金属以外に、キレート剤やアニオンポリマーの塩等の対イオンに由来するアルカリ金属イオンが含まれ、無機アルカリと同様に作用すると考えられる。このため、表面粗さの悪化の抑制と洗浄性の向上に対しては、アミンと無機アルカリの比率ではなく、アミンとアルカリ金属イオンの量比を特定することが好ましい。本開示にかかる洗浄剤組成物に含まれるアミンとアルカリ金属イオンの質

量比（アミンの含有量）／（アルカリ金属イオンの含有量）は、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から0.50以上が好ましく、1.18以上がより好ましく、1.80以上がさらに好ましい、そして、12.00以下が好ましく、4.00以下がより好ましく、2.00以下がさらに好ましい。また、アミンとアルカリ金属イオンの質量比は、洗浄性向上の観点から0.60以上が好ましく、0.80以上がより好ましい、そして、12.00以下が好ましく、1.15以下がより好ましい。アミン／アルカリ金属イオンの質量比は、洗浄剤組成物中の無機アルカリ総量を原子吸光法で測定し、その結果から算出して得ることができる。

[0043] [洗浄剤組成物の調製方法]

本開示にかかる洗浄剤組成物は、各成分を混合することにより、調製することができる。洗浄剤組成物は、貯蔵及び輸送の観点から、通常、濃縮液として製造され、これを使用時に希釈する場合が多い。洗浄剤組成物は、そのまま使用してもよいし、洗浄剤組成物の濃縮液を調整し希釈して使用してもよい。洗浄剤組成物の濃縮液を希釈する場合、その希釈倍率は、特に制限されず、前記濃縮液における各成分の濃度や洗浄条件等に応じて適宜決定できる。洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から、洗浄剤組成物の濃縮液を10質量%以下に希釈することが好ましく、5質量%以下に希釈することがより好ましい。また、洗浄性の観点から、洗浄剤組成物の濃縮液を0.005質量%以上に希釈することが好ましく、0.3質量%以上に希釈することがより好ましく、1質量%以上に希釈することがさらに好ましい。

[0044] [洗浄剤組成物の濃縮液]

本開示にかかる洗浄剤組成物の濃縮液は、各成分を混合することにより調製することができる。水以外の各成分の含有量は洗浄剤組成物と同様である。洗浄剤組成物の濃縮液の水の含有量は、貯蔵及び輸送の観点から、95.00質量%以下が好ましく、90.00質量%以下がより好ましく、そして、同様の観点から60.00質量%以上が好ましく、70.00質量%以上がより好ましい。したがって、本開示にかかるガラス基板の洗浄方法は、一

又は複数の実施形態において、前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む。

[0045] 本開示にかかる洗浄剤組成物の濃縮液のpHは、希釈後の洗浄性の向上の観点から8.80以上が好ましく、9.00以上がより好ましく、10.00以上がさらに好ましい。そして、洗浄後の表面粗さの悪化を抑制する観点から12.50以下が好ましく、12.00以下がより好ましく、11.00以下がさらに好ましい。洗浄剤組成物の濃縮液のpHは、洗浄剤組成物のpHと同様の方法で測定することができる。

[0046] [ガラス基板の洗浄方法]

本開示にかかるガラス基板の洗浄方法は、本開示にかかる洗浄剤組成物を用いて結晶化ガラスである被研磨結晶化ガラス基板を研磨する方法であり、一又複数の実施形態において、被洗浄結晶化ガラス基板に本開示にかかる洗浄剤組成物を接触させる工程を含む。この工程の一又複数の実施形態として、(a)結晶化ガラスである被洗浄結晶化ガラス基板を洗浄剤組成物に浸漬する方法、及び／又は、(b)洗浄剤組成物を射出して、結晶化ガラスである被洗浄結晶化ガラス基板の表面上に洗浄剤組成物を供給する方法が挙げられる。

[0047] 前記方法(a)において、被洗浄結晶化ガラス基板の洗浄剤組成物への浸漬条件としては、特に制限はないが、例えば、洗浄剤組成物の温度は、作業性及び操業性の観点から20～100℃が好ましく、浸漬時間は、洗浄剤組成物による洗浄性の向上の観点から5秒以上が好ましく、10秒以上がより好ましく、100秒以上がさらに好ましい。洗浄された結晶化ガラス基板の生産効率の向上の観点から30分以下が好ましく、10分以下がより好ましく、5分以下がさらに好ましい。また、残留物の除去性及び残留物の分散性を高める観点から、洗浄剤組成物には超音波振動が付与されていると好ましい。超音波の周波数としては、20～2000kHzが好ましく、40～2000kHzがより好ましく、40～1500kHzがさらに好ましい。

[0048] 前記方法(b)では、研磨粒子等の残留物の洗浄性や油分の溶解性を促進

させる観点から、超音波振動が与えられている洗浄剤組成物を射出して、被洗浄結晶化ガラス基板の表面に洗浄剤組成物を接触させて当該表面を洗浄するか、又は、洗浄剤組成物を被洗浄結晶化ガラス基板の表面上に射出により供給し、洗浄剤組成物が供給された当該表面を洗浄用ブラシでこすることにより洗浄することが好ましい。さらには、超音波振動が与えられている洗浄剤組成物を射出により洗浄対象の表面に供給し、かつ、洗浄剤組成物が供給された当該表面を洗浄用ブラシでこすることにより洗浄することが好ましい。

[0049] 洗浄剤組成物を被洗浄基板の表面上に供給する手段としては、スプレーノズル等の手段を用いることができる。また、洗浄用ブラシとしては、特に制限はなく、例えばナイロンブラシやPVA（ポリビニルアルコール）スポンジブラシ等を使用することができる。超音波の周波数としては、前記方法（a）で好ましく採用される値と同様である。

[0050] さらにその他の一又は複数の実施形態において、前記方法（a）及び／又は前記方法（b）に加えて、揺動洗浄、スピナー等の回転を利用した洗浄、パドル洗浄等の洗浄工程を1つ以上含んでもよい。

[0051] 本開示にかかるガラス基板の洗浄方法では、被洗浄結晶化ガラス基板を一枚ずつ洗浄してもよいが、複数枚の洗浄すべき被洗浄結晶化ガラス基板を一度にまとめて洗浄してもよい。また、洗浄の際に用いる洗浄槽の数は1つでも複数でも良い。

[0052] [ガラスハードディスク基板の製造方法]

一般に、ガラスハードディスク基板は、溶融ガラスの型枠プレス又はシートガラスから切り出す方法によって結晶化ガラス基材を得る工程から、形状加工工程、端面研磨工程、粗研削工程、精研削工程、粗研磨工程、仕上げ研磨工程、化学強化工程を経て製造される。化学強化工程は仕上げ研磨工程の前に施しても良い。また各工程の間には洗浄工程が含まれることがある。ガラスハードディスク基板は、最終の洗浄工程の後に記録部形成工程を経ることで磁気ハードディスクとなる。本発明では結晶化ガラスのガラスハードデ

ィスク基板が対象となる。

[0053] 記録部形成工程は、一又は複数の実施形態において、ガラスハードディスク基板上にスパッタ等の方法により磁気記録領域を有し金属薄膜を含む磁性層が形成することにより行われる。前記金属薄膜を構成する金属材料としては、例えば、クロム、タンタル、又は白金等とコバルトとの合金である、コバルト合金や、鉄と白金などとの合金等が挙げられる。尚、磁性層は、ガラスハードディスク基板の両主面側に形成されてもよいし、一方の主面側にのみ形成されてもよい。

[0054] 前記粗研磨工程と前記仕上げ研磨工程は、この順で行われる。前記粗研磨工程の際に用いられる研磨剤組成物に含まれる無機微粒子は、高速研磨が可能であるという理由から、酸化セリウム粒子が好ましい。前記仕上げ研磨工程の際に用いられる研磨剤組成物に含まれる無機微粒子は、表面の平坦性（低粗さ）を向上させるという理由から、シリカ粒子が好ましい。

[0055] 粗研磨工程の後、洗浄剤組成物を用いた洗浄工程（第1洗浄工程）、すすぎ工程（第1すすぎ工程）、乾燥工程（第1乾燥工程）、仕上げ研磨工程、洗浄剤組成物を用いた洗浄工程（第2洗浄工程）、すすぎ工程（第2すすぎ工程）、及び乾燥工程（第2乾燥工程）がこの順で行うことができる。本開示にかかるガラス基板の洗浄方法は、前記第1洗浄工程及び/又は前記第2洗浄工程に適用することができる。限定されない一又は複数の実施形態において、本開示にかかるガラス基板の洗浄方法は、洗浄性の観点から第2洗浄工程に用いることが好ましい。

[0056] したがって、本開示は、一態様において、以下の（1）及び（2）をガラスハードディスク基板の製造方法に関する。

（1）研磨液組成物を用いて被研磨結晶化ガラス基板を研磨する工程。

（2）工程（1）で得られた基板を、本開示にかかる洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

[0057] 前記工程（1）における被研磨基板は、一般に前記精研削工程を経た後の結晶化ガラス基板であり、粗研磨工程を経た後の結晶化ガラス基板であるこ

とが好ましい。結晶化ガラス基板については、上述のとおりである。工程（１）は、結晶化ガラス基板の研磨対象面に研磨液組成物を供給し、前記研磨対象面に研磨パッドを接触させ、所定の圧力（荷重）をかけながら、研磨パッドや被研磨基板を動かすこと等によって行うことができる。この工程（１）は、最終の基板の品質を向上させる観点から、シリカ粒子を含む研磨液組成物を用いた仕上げ研磨工程であることが好ましい。また、仕上げ研磨工程においては、研磨液組成物を繰り返し使用することが好ましい。

[0058] 前記工程（２）の洗浄工程は、上述した本開示にかかるガラス基板の洗浄方法と同様に行うことができる。

[0059] [ガラスハードディスク基板表面の洗浄方法]

本開示は、その他の一態様において、ガラスハードディスク基板表面の洗浄方法に関する。その一又は複数の実施形態において、ガラス表面を有し当該ガラス表面に対して研磨剤組成物を用いた研磨が施された被洗浄結晶化ガラス基板を、本発明の洗浄剤組成物を用いて洗浄する洗浄工程を含む。この工程の一又は複数の実施形態として、（ａ）被洗浄結晶化ガラス基板を洗浄剤組成物に浸漬する方法、及び／又は、（ｂ）洗浄剤組成物を射出して、被洗浄結晶化ガラス基板の表面上に洗浄剤組成物を供給する方法が挙げられる。方法（ａ）及び（ｂ）については、上述のとおりである。

[0060] 以下に、ガラスハードディスク基板表面の洗浄方法の工程の限定されない一又は複数の実施形態を示す。

（１）洗浄-１：本発明の洗浄剤組成物を入れた洗浄槽（ａ）を所定の温度に設定し、非洗浄基板を浸漬し、超音波を照射しながら洗浄する。

（２）すすぎ-１：超純水を入れたすすぎ槽（ｂ）を所定の温度に設定し、非洗浄基板を洗浄槽（ａ）からすすぎ槽（ｂ）に移して浸漬し、超音波を照射しながらすすぎをする。

（３）本開示にかかる洗浄剤組成物を入れた洗浄槽（ｃ）、超純水を入れたすすぎ槽（ｄ）を使用して再度（１）と（２）を繰り返す。

（４）洗浄-２：すすぎ槽内から被洗浄基板を、洗浄ブラシがセットされた

スクラブ洗浄ユニット（Ａ）に移し、洗浄ブラシに本発明の洗浄剤組成物を射出し、該洗浄剤組成物の存在下で洗浄ブラシを該基板の両面に回転させながら押し当てることにより、洗浄する。

（５）すすぎー２：スクラブ洗浄ユニット（Ｂ）に被洗浄基板を移し、超純水を射出し、洗浄ブラシを該基板の両面に（４）と同様に回転させながら押し当てることにより、すすぎをする。

（６）スクラブ洗浄ユニット（Ａ）と同様の条件で準備したスクラブ洗浄ユニット（Ｃ）、スクラブ洗浄ユニット（Ｂ）と同様の条件で準備したスクラブ洗浄ユニット（Ｄ）を使用して再度（４）と（５）を繰り返す。

（７）すすぎー３：被洗浄基板を、超純水を入れたすすぎ槽（ｅ）に移し、すすぎをする。

（８）乾燥：被洗浄基板を、温純水を入れたすすぎ槽（ｆ）に移し、浸漬した後、所定の速度で被洗浄基板を引き上げた後、完全に基板表面を乾燥させる。

[0061] 本開示にかかる被洗浄ガラス基板表面の洗浄方法では、被洗浄ガラス基板を一枚ずつ洗浄してもよいが、複数枚の洗浄すべき被洗浄基板を一度にまとめて洗浄してもよい。また、洗浄の際に用いる洗浄槽の数は１つでも複数でも良い。

[0062] 本発明はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

[0063] < 1 > ガラス基板の洗浄方法であって、

被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含み、

前記洗浄剤組成物が、窒素原子を１個以上１０個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して５．００質量％以上７０．００質量％以下であり、

前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物のｐＨが９．００以上１１．５０以下である、ガラス基板の洗浄方法。

[0064] <2> 前記被洗浄結晶化ガラス基板が、シリカ粒子を用いた研磨が施された基板が好ましい、<1>記載のガラス基板の洗浄方法。

<3> 被洗浄結晶化ガラス基板の洗浄前の表面粗さ R_a が、 $1.70 \text{ \AA}$ 以上が好ましく、及び／又は、 $2.50 \text{ \AA}$ 以下が好ましく、 $2.20 \text{ \AA}$ 以下がより好ましい、<1>又は<2>記載のガラス基板の洗浄方法。

<4> 前記洗浄剤組成物の pH が、洗浄時において 9.00 以上 11.50 以下であり、或いは、 11.50 以下、 11.00 以下が好ましく、 10.70 以下がより好ましく、及び／又は、 9.00 以上、 9.50 以上が好ましく、 10.00 以上がより好ましく、 10.50 以上がさらに好ましく、 10.90 以上がよりさらに好ましく、 11.00 以上がよりさらに好ましい、<1>から<3>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<5> 前記アミンには、エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類が含まれないことが好ましい、<1>から<4>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

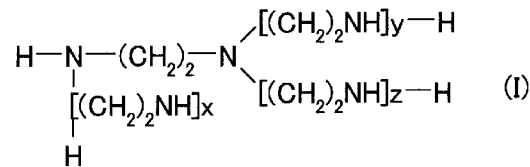
<6> 前記アミンに含まれる窒素原子の数が、 10 個以下、好ましくは 8 個以下、より好ましくは 6 個以下、さらに好ましくは 3 個以下、よりさらに好ましくは 2 個以下であり、及び／又は、 1 個以上、好ましくは 2 個以上、より好ましくは 5 個以上、そして、好ましくは 6 個以下であり、及び／又は、 2 個以上 8 個以下、又は 2 個以上 3 個以下である、<1>から<5>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<7> 前記アミンの分子量又は重量平均分子量が、 500 以下が好ましく、 400 以下がより好ましく、 300 以下がさらに好ましく、 150 以下がよりさらに好ましく、及び／又は、 50 以上が好ましく、 100 以上がより好ましく、及び／又は、 40 以上が好ましく、 50 以上がより好ましく、 80 以上がさらに好ましく、 150 以上がよりさらに好ましく、 200 以上がよりさらに好ましく、及び／又は、 300 以下が好ましく、 250 以下がより好ましい、<1>から<6>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<8> 前記アミンが、一般式 (1) の化合物、アルカノールアミン及びピ

ペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる 1 種以上である、＜1＞から＜7＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[化2]



[式 (I) において、 x 、 y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

＜9＞ 前記アミンが、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンからなる群から選ばれる 1 種以上であることが好ましい、＜1＞から＜8＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜10＞ 前記アミンの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、5.00質量%以上70.00質量%以下であり、及び／又は、8.00質量%以上が好ましく、15.70質量%以上がより好ましく、16.5質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、50.00質量%以下が好ましく、45.00質量%以下がより好ましく、20.00質量%以下がさらに好ましく、及び／又は、8.00質量%以上が好ましく、15.00質量%以上がより好ましく、及び／又は15.70質量%以下が好ましい、＜1＞から＜9＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜11＞ 前記無機アルカリの含有量が、アルカリ金属イオン量として、1.00質量%以上が好ましく、及び／又は、2.00質量%以下が好ましく、1.70質量%以下がより好ましく、及び／又は、1.00質量%以上が好ましく、1.50質量%以上がより好ましく、1.80質量%以上がさらに好ましい、＜1＞から＜10＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

。

<12> 前記洗浄剤組成物が、さらに、ノニオン活性剤を含むことが好ましく、前記ノニオン活性剤は、下記の一般式(11)で表されるノニオン活性剤がより好ましい、<1>から<11>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。



[式(11)において、Rは炭素数6以上16以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、oはEO、pはPOの平均付加モル数であり、oは0以上20以下の数であり、pは0以上5以下の数である。]

<13> 前記ノニオン活性剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、1.00質量%以上が好ましく、3.95質量%以上がより好ましく、4.20質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、5.00質量%以下が好ましく、4.35質量%以下がより好ましく、及び／又は、1.00質量%以上が好ましく、1.50質量%以上がより好ましく、3.00質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、5.00質量%以下が好ましく、3.95質量%以下がより好ましい、<12>記載のガラス基板の洗浄方法。

<14> 前記洗浄剤組成物が、さらに、p-トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる1種以上の可溶化剤を含むことが好ましい、<1>から<13>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<15> 前記可溶化剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、20.00質量%以上が好ましく、55.00質量%以上が好ましく、及び／又は、62.00質量%以下が好ましく、60.70質量%以下がより好ましく、及び／又は、20.00質量%以上が好ましく、50.00質量%以上がより好ましく、及び／又は、62.00質量%以下が好ましく、58.00質量%以下がより好ましく、55.00質量%以下がさらに好ましい、<14>記載のガラス基板の洗浄方法。

<16> 前記洗浄剤組成物が、さらに、アニオンポリマー、好ましくはカルボン酸系重合体、より好ましくはアクリル酸重合体、メタクリル酸重合体

、マレイン酸重合体、アクリル酸／メタクリル酸の共重合体、アクリル酸／マレイン酸の共重合体及びメタクリル酸／アクリル酸メチルエステルの共重合体からなる群から選択される（共）重合体を含むことが好ましい、＜1＞から＜15＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜17＞ 前記アニオンポリマーの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、2.50質量%以上が好ましく、6.30質量%以上がより好ましく、6.80重量%以上がさらに好ましく、及び／又は、7.50質量%以下が好ましく、6.95質量%以下がより好ましく、及び／又は、2.50質量%以上が好ましく、6.00質量%以上がより好ましく、及び／又は、7.50質量%以下が好ましく、6.6質量%以下がより好ましく、6.30質量%以下がさらに好ましい、＜16＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜18＞ 前記洗浄剤組成物が、さらに、キレート剤、好ましくはグルコン酸、グルコヘプトン酸などのアルドン酸類；エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類；クエン酸、リンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸類；1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸などのホスホン酸類；及びこれらのアルカリ金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい、＜1＞から＜17＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜19＞前記キレート剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、3.80質量%以上が好ましく、9.50質量%以上がより好ましく、10.20質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、10.60質量%以下が好ましく、10.45質量%以下がより好ましく、及び／又は、3.80質量%以上が好ましく、9.20質量%以上がより好ましく、及び／又は、10.60質量%以下が好ましく、10.00質量%以下がより好ましく、9.40質量%以下がさらに好ましい、＜18＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜20＞ 前記洗浄剤組成物の水の含有量が、98.50質量%以下が好ましく、99.70質量%以下がより好ましく、及び／又は、98.80質量%以上が好ましく、99.00質量%以上がより好ましい、＜1＞から＜1

9>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<21> 前記洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量）／（アルカリ金属イオンの含有量）が、0.50以上12.00以下が好ましく、及び／又は、0.50以上が好ましく、1.18以上がより好ましく、1.80以上がさらに好ましく、及び／又は、12.00以下が好ましく、4.00以下がより好ましく、2.00以下がさらに好ましく、及び／又は、0.60以上が好ましく、0.80以上がより好ましく、及び／又は、12.00以下が好ましく、1.15以下がより好ましい、<1>から<20>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<22> 前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含み、前記濃縮液の水の含有量は、95.00質量%以下が好ましく、90.00質量%以下がより好ましく、及び／又は、60.00質量%以上が好ましく、70.00質量%以上がより好ましい、<1>から<21>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<23> 前記被洗浄ガラス基板が、ガラスハードディスク基板用のガラス基板であることが好ましい、<1>から<22>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<24> 以下の工程（1）及び（2）；

（1）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、
（2）工程（1）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程、を含み、

前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下を含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.00質量%以上70.00質量%以下であり、

前記被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物のpHが9.00以上11.50以下である、

ガラスハードディスク基板の製造方法。

<25> 前記工程(2)の洗浄が、<1>から<23>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法によって行われる、<24>記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[0065] 本発明はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

<A1> 以下の工程(1)及び(2)；

(1) 研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、

(2) 工程(1)で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程、を含み、

前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下を含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.0質量%以上70.0質量%以下であり、

前記被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板であり、

前記洗浄がpH9.0以上11.5以下で行われる、

ガラスハードディスク基板の製造方法。

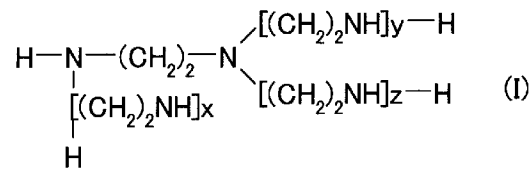
<A2> 前記研磨液組成物が、シリカ粒子を含む研磨液組成物である、<A1>記載のガラス基板の製造方法。

<A3> 前記洗浄剤組成物が無機アルカリ由来のアルカリ金属を含有し、

洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比(アミンの含有量)/(アルカリ金属イオンの含有量)が、0.5以上12.0以下である、<A1>又は<A2>に記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A4> 前記アミンが、一般式(1)の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる1種以上である、<A1>から<A3>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[化3]



[式 (I) において、 x 、 y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

<A 5> 前記アミンが、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンからなる群から選ばれる 1 種以上である、<A 1>から<A 4>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 6> 前記洗浄剤組成物が、さらに、下記の一般式 (I I) で表されるノニオン活性剤を含有する、<A 1>から<A 5>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。



[式 (I I) において、 R は炭素数 6 以上 16 以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、 o は EO、 p は PO の平均付加モル数であり、 o は 0 以上 20 以下の数であり、 p は 0 以上 5 以下の数である。]

<A 7> 前記ノニオン活性剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、1.0 質量%以上 5.0 質量%以下である、<A 6>記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 8> 前記洗浄剤組成物が、さらに、 p -トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる 1 種以上の可溶化剤を含む、<A 1>から<A 7>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 9> 前記可溶化剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、20.0 質量%以上 62.0 質量%以下である、<A 8>記載のガラスハード

ディスク基板の製造方法。

<A 1 0> 前記洗浄剤組成物が、さらに、アニオンポリマーを含有する、
<A 1>から<A 9>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 1 1> 前記アニオンポリマーの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、2.5質量%以上7.5質量%以下である、<A 1 0>記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 1 2> 前記洗浄剤組成物が、さらに、キレート剤を含む、<A 1>から<A 1 1>のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 1 3> 前記キレート剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、3.8質量%以上10.6質量%以下である、<A 1 2>記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 1 4> 水の含有量が60.0質量%以上95.0質量%以下である前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む、<A 1>から<A 1 3>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<A 1 5> 以下の工程（1）及び（2）；

（1）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、

（2）工程（1）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程、を含み、

前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下を含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.0質量%以上70.0質量%以下であり、

前記被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物のpHが9.0以上11.5以下である、

ガラスハードディスク基板の製造方法。

<A 1 6>

ガラス基板の洗浄方法であって、

被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含み、

前記洗浄剤組成物が、窒素原子を 1 個以上 10 個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して 5.0 質量%以上 70.0 質量%以下であり、

前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物の pH が 9.0 以上 11.5 以下である、

ガラス基板の洗浄方法。

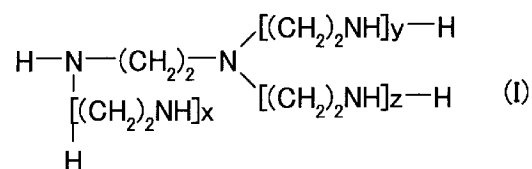
<A 1 7> 前記被洗浄結晶化ガラス基板が、シリカ粒子を用いた研磨が施された基板である、<A 1 6>記載のガラス基板の洗浄方法。

<A 1 8> 前記洗浄剤組成物が無機アルカリ由来のアルカリ金属を含有し、

洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量） / （アルカリ金属イオンの含有量）が、0.5 以上 12.0 以下である、<A 1 6>又は<A 1 7>記載のガラス基板の洗浄方法。

<A 1 9> 前記アミンが、一般式（I）の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる 1 種以上である、<A 1 6>から<A 1 8>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[化4]



[式（I）において、x、y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

<A 2 0> 水の含有量が 60.0 質量%以上 95.0 質量%以下である前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む、<A 1 6>から<A 1 9>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<A 2 1> 前記被洗浄ガラス基板が、ガラスハードディスク基板用のガラス基板である、<A 1 6>から<A 2 0>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[0066] 本発明はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

<B 1> 被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含むガラス基板の洗浄方法における洗浄剤組成物の使用であって、

前記洗浄剤組成物が、窒素原子を 1 個以上 10 個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して 5.0 質量%以上 70.0 質量%以下であり、

前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物の pH が 9.0 以上 11.5 以下である、洗浄剤組成物の使用。

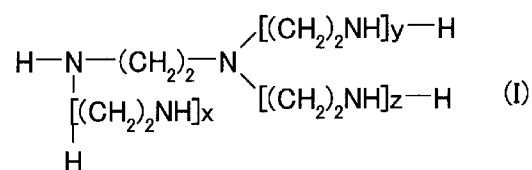
<B 2> 前記被洗浄結晶化ガラス基板が、シリカ粒子を用いた研磨が施された基板である、<B 1>記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 3> 前記洗浄剤組成物が無機アルカリ由来のアルカリ金属を含有し、

洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量） / （アルカリ金属イオンの含有量）が、0.5 以上 12.0 以下である、<B 1>又は<B 2>記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 4> 前記アミンが、一般式（I）の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる 1 種以上である、<B 1>から<B 2>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

[化5]



[式（I）において、x、y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、

$1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

<B 5> ガラス基板の洗浄方法が、水の含有量が60質量%以上95質量%以下である前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む、<B 1>から<B 4>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 6> さらに、下記の一般式(11)で表されるノニオン活性剤を含有する、<B 1>から<B 5>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。



[式(11)において、Rは炭素数6以上16以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、 o はEO、 p はPOの平均付加モル数であり、 o は0以上20以下の数であり、 p は0以上5以下の数である。]

<B 7> 前記ノニオン活性剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、1.0質量%以上5.0質量%以下である、<B 6>記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 8> さらに、 p -トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる1種以上の可溶化剤を含む、<B 1>から<B 7>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 9> 前記可溶化剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、20.0質量%以上62.0質量%以下である、<B 8>記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 10> さらに、アニオンポリマーを含有する、<B 1>から<B 9>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 11> 前記アニオンポリマーの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、2.5質量%以上7.5質量%以下である、<B 10>記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 12> さらに、キレート剤を含む、<B 1>から<B 11>のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

<B 13> 前記キレート剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して

、 3. 8 質量%以上 10. 6 質量%以下である、＜B 1 2＞記載の洗浄剤組成物の使用。

＜B 1 4＞ 以下の工程（１）及び（２）を含むガラスハードディスク基板の製造方法における、＜B 1＞から＜B 1 3＞のいずれかに記載の洗浄剤組成物の使用。

（１）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、

（２）工程（１）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程。

[0067] 本発明はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

＜C 1＞ ガラス基板の洗浄方法であって、

被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含み、

前記洗浄剤組成物が、窒素原子を 1 個以上 10 個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して 5. 0 質量%以上 70. 0 質量%以下であり、

前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物の pH が 9. 0 以上 11. 5 以下である、ガラス基板の洗浄方法。

＜C 2＞ 前記被洗浄結晶化ガラス基板が、シリカ粒子を用いた研磨が施された基板が好ましい、＜C 1＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 3＞ 被洗浄結晶化ガラス基板の洗浄前の表面粗さ R_a が、1. 7 Å 以上が好ましく、及び／又は、2. 5 Å 以下が好ましく、2. 2 Å 以下がより好ましい、＜C 1＞又は＜C 2＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 4＞ 前記洗浄剤組成物の pH が、洗浄時において 9. 0 以上 11. 5 以下であり、或いは、11. 5 以下、11. 0 以下が好ましく、10. 7 以下がより好ましく、及び／又は、9. 0 以上、9. 5 以上が好ましく、10. 0 以上がより好ましく、10. 5 以上がさらに好ましく、10. 9 以上がよりさらに好ましく、11. 0 以上がよりさらに好ましい、＜C 1＞から＜C 3＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

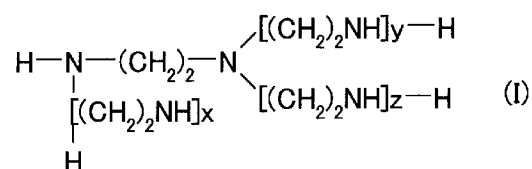
<C 5> 前記アミンには、エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類が含まれないことが好ましい、<C 1>から<C 4>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 6> 前記アミンに含まれる窒素原子の数が、10個以下、好ましくは8個以下、より好ましくは6個以下、さらに好ましくは3個以下、よりさらに好ましくは2個以下であり、及び／又は、1個以上、好ましくは2個以上、より好ましくは5個以上、そして、好ましくは6個以下であり、及び／又は、2個以上8個以下、又は2個以上3個以下である、<C 1>から<C 5>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 7> 前記アミンの分子量又は重量平均分子量が、500以下が好ましく、400以下がより好ましく、300以下がさらに好ましく、150以下がよりさらに好ましく、及び／又は、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、及び／又は、40以上が好ましく、50以上がより好ましく、80以上がさらに好ましく、150以上がよりさらに好ましく、200以上がよりさらに好ましく、及び／又は、300以下が好ましく、250以下がより好ましい、<C 1>から<C 6>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 8> 前記アミンが、一般式(Ⅰ)の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる1種以上である、<C 1>から<C 7>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[化6]



[式(Ⅰ)において、x、y及びzはそれぞれ0以上4以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

<C 9> 前記アミンが、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘ

キサミン、モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール及び1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい、＜C 1＞から＜C 8＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 10＞ 前記アミンの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、5.0質量%以上70.0質量%以下であり、及び／又は、8.0質量%以上が好ましく、15.7質量%以上がより好ましく、16.5質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、50.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、20.0質量%以下がさらに好ましく、及び／又は、8.0質量%以上が好ましく、15.0質量%以上がより好ましく、及び／又は15.7質量%以下が好ましい、＜C 1＞から＜C 9＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 11＞ 前記無機アルカリの含有量が、アルカリ金属イオン量として、1.0質量%以上が好ましく、及び／又は、2.0質量%以下が好ましく、1.7質量%以下がより好ましく、及び／又は、1.0質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、1.8質量%以上がさらに好ましい、＜C 1＞から＜C 10＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 12＞ 前記洗浄剤組成物が、さらに、ノニオン活性剤を含むことが好ましく、前記ノニオン活性剤は、下記の一般式(11)で表されるノニオン活性剤がより好ましい、＜C 1＞から＜C 11＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。



[式(11)において、Rは炭素数6以上16以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、oはEO、pはPOの平均付加モル数であり、oは0以上20以下の数であり、pは0以上5以下の数である。]

＜C 13＞ 前記ノニオン活性剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、1.0質量%以上が好ましく、3.95質量%以上がより好ましく、4.2質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、5.0質量%以下が好ま

しく、4.35質量%以下がより好ましく、及び／又は、1.0質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、3.0質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、5.0質量%以下が好ましく、3.95質量%以下がより好ましい、＜C 1 2＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 1 4＞ 前記洗浄剤組成物が、さらに、p-トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる1種以上の可溶化剤を含むことが好ましい、＜C 1＞から＜C 1 3＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 1 5＞ 前記可溶化剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、20.0質量%以上が好ましく、55.0質量%以上が好ましく、及び／又は、62.0質量%以下が好ましく、60.7質量%以下がより好ましく、及び／又は、20.0質量%以上が好ましく、50.0質量%以上がより好ましく、及び／又は、62.0質量%以下が好ましく、58.0質量%以下がより好ましく、55.0質量%以下がさらに好ましい、＜C 1 4＞記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 1 6＞ 前記洗浄剤組成物が、さらに、アニオンポリマー、好ましくはカルボン酸系重合体、より好ましくはアクリル酸重合体、メタクリル酸重合体、マレイン酸重合体、アクリル酸／メタクリル酸の共重合体、アクリル酸／マレイン酸の共重合体及びメタクリル酸／アクリル酸メチルエステルの共重合体からなる群から選択される（共）重合体を含むことが好ましい、＜C 1＞から＜C 1 5＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C 1 7＞ 前記アニオンポリマーの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、2.5質量%以上が好ましく、6.3質量%以上がより好ましく、6.8重量%以上がさらに好ましく、及び／又は、7.5質量%以下が好ましく、6.95質量%以下がより好ましく、及び／又は、2.5質量%以上が好ましく、6.0質量%以上がより好ましく、及び／又は、7.5質量%以下が好ましく、6.6質量%以下がより好ましく、6.3質量%以下がさらに好ましい、＜C 1 6＞記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 1 8> 前記洗浄剤組成物が、さらに、キレート剤、好ましくはグルコン酸、グルコヘプトン酸などのアルドン酸類；エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸類；クエン酸、リンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸類；1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などのホスホン酸類；及びこれらのアルカリ金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい、<C 1>から<C 1 7>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 1 9>前記キレート剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、3. 8質量%以上が好ましく、9. 5質量%以上がより好ましく、10. 2質量%以上がさらに好ましく、及び／又は、10. 6質量%以下が好ましく、10. 45質量%以下がより好ましく、及び／又は、3. 8質量%以上が好ましく、9. 2質量%以上がより好ましく、及び／又は、10. 6質量%以下が好ましく、10. 0質量%以下がより好ましく、9. 4質量%以下がさらに好ましい、<C 1 8>記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 2 0> 前記洗浄剤組成物の水の含有量が、98. 5質量%以下が好ましく、99. 7質量%以下がより好ましく、及び／又は、98. 8質量%以上が好ましく、99. 0質量%以上がより好ましい、<C 1>から<C 1 9>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 2 1> 前記洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量）／（アルカリ金属イオンの含有量）が、0. 5以上12. 0以下が好ましく、及び／又は、0. 5以上が好ましく、1. 18以上がより好ましく、1. 8以上がさらに好ましく、及び／又は、12. 0以下が好ましく、4. 0以下がより好ましく、2. 0以下がさらに好ましく、及び／又は、0. 6以上が好ましく、0. 8以上がより好ましく、及び／又は、12. 0以下が好ましく、1. 15以下がより好ましい、<C 1>から<C 2 0>のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

<C 2 2> 前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含み、前記濃縮液の水の含有量は、95. 0質量%以下が好ましく、90. 0質量%以下がよ

り好ましく、及び／又は、60.0質量%以上が好ましく、70.0質量%以上がより好ましい、＜C1＞から＜C21＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C23＞ 前記被洗浄ガラス基板が、ガラスハードディスク基板用のガラス基板であることが好ましい、＜C1＞から＜C22＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

＜C24＞ 以下の工程（1）及び（2）；

（1）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、

（2）工程（1）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程、を含み、

前記洗浄剤組成物は、窒素原子を1個以上10個以下を含むアミンと、無機アルカリとを含有し、

前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.0質量%以上70.0質量%以下であり、

前記被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板であり、

洗浄時の洗浄剤組成物のpHが9.0以上11.5以下である、

ガラスハードディスク基板の製造方法。

＜C25＞ 前記工程（2）の洗浄が、＜C1＞から＜C23＞のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法によって行われる、＜C24＞記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

実施例

[0068] [洗浄剤組成物の濃縮液の調製]

下記表1の記載の組成となるように各成分を質量%で配合し、混合することにより、実施例1-12、比較例1-7、及び参考例1-2の洗浄剤組成物の濃縮液を得た。表1において、含有量は、上段が水を含めた全体質量に対する質量%を示し、下段が水以外の成分の全体質量に対する質量%を示す。また、pHは、25℃における洗浄剤組成物のpHであり、pHメータ（東亜電波工業株式会社製、HM-30G）を用いて測定でき、電極の洗浄剤

組成物への浸漬後 3 分後の数値である。表 1 において、pH は、上段が調製した洗浄剤組成物の濃縮液の pH を示し、下段が洗浄時（上段の濃縮液の 3 % 希釈の洗浄剤組成物）の pH を示す。

[0069] また、洗浄剤組成物中のアルカリ金属イオン量は、原子吸光法によりナトリウムイオンとカリウムイオンの合計量を求め、アルカリ金属イオン量とした。

測定条件を以下に示す。

〔試料の前処理と測定〕

試料 0.1 g を石英るつぼに精秤し、乾式灰化をおこない、塩酸溶解して 50 ml にメスアップする。これを 25 倍希釈したものを測定試料とし、原子吸光装置 (VARIAN SpectrAA 220 Atomic Absorption Spectrometer) で測定した。

[0070] 洗浄剤組成物の成分として下記のものを使用した。

〔アミン〕

2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール (日本乳化剤社製)

ジエチレントリアミン (東ソー社製、一般式 (I) において、 $x + y + z = 1$)

テトラエチレンペンタミン (東ソー社製、一般式 (I) において、 $x + y + z = 3$)

ペンタエチレンヘキサミン (東ソー社製、一般式 (I) において、 $x + y + z = 4$)

1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (日本乳化剤社製)

メチルジエタノールアミン (日本乳化剤社製)

ポリアミン (日本乳化剤社製、商品名 SP-006、分子量 600)

水酸化カリウム (関東化学社製、鹿特級、固形分 48 重量%)

〔ノニオン活性剤〕

前記一般式 (II) において、R が炭素数 12 の直鎖のアルキル基、 $\alpha = 10$ 、 $p = 1.5$ の化合物と、R が炭素数 14 の直鎖のアルキル基、 $\alpha = 10$

、 $p = 1.5$ の化合物の混合物。

〔アニオンポリマー〕

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（92／8（モル比））の共重合化合物（重量平均分子量12,000）のナトリウム塩の水溶液（固形分40重量％）

〔キレート剤〕

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（ソルーシア社製、固形分60重量％）

〔可溶化剤〕

p-トルエンスルホン酸ナトリウム水溶液（明友産業社製、固形分90重量％）

[0071] 〔ハードディスク用ガラス基板の洗浄性試験方法〕

下記組成の研磨液スラリー（研磨剤組成物）を用いた研磨を施すことにより、研磨液スラリー由来の砥粒及び基板材料由来の研磨屑等によって汚染された被洗浄基板を用意した。前記被洗浄基板を用いて洗浄剤組成物の洗浄性を評価した。

[0072] （評価用基板）

実施例1-12及び比較例1-7の評価用基板として、結晶化ガラス基板（外径：65mmφ、内径：20mmφ、厚さ：0.635mm）を用意した。一方、参考例1-2の評価用基板として、アモルファスガラス基板（外径：65mmφ、内径：20mmφ、厚さ：0.635mm）を用意した。

[0073] （研磨条件）

研磨機：両面9B研磨機（浜井産業社製）

研磨パッド：FILWELL社製仕上げ研磨用スウェードパッド

研磨剤組成物：コロイダルシリカスラリー（コロイダルシリカ粒子の個数平均粒径24nm、コロイダルシリカ粒子の濃度：8重量％、媒体：水、花王社製）

予備研磨：荷重40g/cm²、時間60秒、研磨液流量100mL/分

本研磨：荷重100g/cm²、時間1200秒、研磨液流量100mL/分
水リンス：荷重40g/cm²、時間60秒、リンス水流量約2L/分

[0074] (洗浄)

汚染された被洗浄基板（5枚）を、洗浄装置にて以下の条件で洗浄した。
洗浄槽、すすぎ槽は2セットずつ用意した。

(1) 洗浄-1：洗浄剤組成物の濃縮液450gを超純水で15000gとなるように希釈し洗浄剤組成物を調整した（3質量%希釈）。この洗浄剤組成物を洗浄槽（a）に入れた。洗浄槽（a）内の液温を40℃になるように設定した。洗浄槽（a）に被洗浄基板を浸漬し、超音波（40kHz）を照射しながら120秒間洗浄した。

(2) すすぎ-1：超純水を入れたすすぎ槽（b）を40℃に設定し、洗浄槽（a）からすすぎ槽（b）に被洗浄基板を移して浸漬し、超音波（40kHz）を照射しながら120秒間すすいだ。

(3) 洗浄槽（a）と同様の条件で準備した洗浄剤組成物を入れた洗浄槽（c）、すすぎ槽（b）と同様の条件で準備した超純水を入れたすすぎ槽（d）を使用して再度（1）と（2）を繰り返した。

(4) 洗浄-2：すすぎ槽内から被洗浄基板を、洗浄ブラシがセットされたスクラブ洗浄ユニット（A）に移し、洗浄ブラシに25℃の洗浄剤組成物を射出し、該洗浄剤組成物の存在下で洗浄ブラシを該基板の両面に400rpmで回転させながら押し当てることにより、洗浄を25℃で5秒間行った。洗浄剤組成物には、「（1）洗浄-1」で用いた洗浄剤組成物と同組成のものを用いた。

(5) すすぎ-2：スクラブ洗浄ユニット（B）に被洗浄基板を移し、25℃の超純水を射出し、洗浄ブラシを該基板の両面に（4）と同様に400rpmで回転させながら押し当てることにより、すすぎを25℃で5秒間行った。

(6) スクラブ洗浄ユニット（A）と同様の条件で準備したスクラブ洗浄ユニット（C）、スクラブ洗浄ユニット（B）と同様の条件で準備したスクラ

ブ洗浄ユニット（D）を使用して再度（4）と（5）を繰り返した。

（7）すすぎ－3： 被洗浄基板を、超純水を入れたすすぎ槽（e）に移し、600秒間25℃ですすぎを行った。

（8）乾燥：被洗浄基板を、温純水を入れたすすぎ槽（f）に移し、60秒間浸漬した後、水中から空気中に基板を引き上げる時の速度を90mm／分で被洗浄基板を引き上げた後、完全に基板表面を乾燥させた。

なお、超純水は、栗田工業株式会社製の連続純水製造装置（ピュアコンティ PC-2000VR-L型）とサブシステム（マクエース KC-05H型）を用いて製造した。

[0075] 〔表面粗さの測定方法〕

前述の研磨方法により得られた同じ研磨処理を施した基板5枚のうち、無作為に2枚を選択し、本発明の洗浄剤組成物を用いた洗浄を行い、それぞれの表面粗さを測定した。表面粗さは、各々の基板の両面を、以下に示す条件にて、AFM（原子間力顕微鏡、Atomic Force Microscope、Digital Instrument NanoScope IIIa Multi Mode AFM）を用いて測定し、平均値から表面粗さRaを算出した。これらの結果を下記表1に示す。

（AFMの測定条件）

Mode：Tapping mode

Area：1×1μm

Scan rate：1.0Hz

Cantilever：NCH-10V

Line：512×512

[0076] 〔洗浄性の測定方法〕

洗浄性は、シリカ粒子のエッチング量で判断した。値が大きい方がシリカ粒子の洗浄性に優れ、例えば研磨剤として用いたシリカ粒子の洗浄性に優れるといえる。エッチング量を下記条件で測定した。比較例1のエッチング量は19.9ppmであった。その結果を下記表1に示す。なお、表1に示し

たエッチング量は、比較例 1 を 100 とした場合の相対値である。

(シリカ粒子のエッチング量の測定方法)

100 ml ポリプロピレン製の容器内で、前記洗浄剤組成物の濃縮液（実施例、比較例記載）を超純水で 3 質量％に希釈して得た洗浄剤組成物 20 g に、シリカ粉末（日本アエロジル社製、アエロジル 50）を 0.1 g 添加した。次いで、これらをマグネティックスターラー（回転子：40 mm、外周部周速：1.5 m/s）で 15 分間攪拌し、上澄み液をフィルター（アドバンテック社製、DISMIC-25HP020AN、孔径 0.2 μ m）でろ過し、当該上澄み液を試験液とした。前記試験液について、ICP 発光分析装置（パーキンエルマー社製、Optima 5300）を用いて Si の発光強度を測定して、試験液中の Si 濃度を定量した。試験液中の Si 濃度が高ければ高いほど、希釈液について、被洗浄基板表面に付着したシリカ微粒子（研磨材）を溶解により除去する能力が高いことを意味する。

[0077]

[表1]

表1	ノニオン 活性剤 含有量* (質量%)	アニオン ポリマー 含有量* (質量%)	キレート剤 含有量* (質量%)	可溶化剤 含有量* (質量%)	水酸化 カリウム 含有量 (質量%)	アミン		水 含有量 (質量%)	7価金属 イオン量 (質量%)	アミン/7価 金属イオン 質量比	pH**	洗浄前 表面粗さ Ra (Å)	洗浄後 表面粗さ Ra (Å)	洗浄性 エッティング (相対値)
						成分	分子内の N原子数 [個]	含有量* (質量%)						
1	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 16.00	1.68	1.19	10.52 10.66	1.75	2.15	227
2	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	ジエチレンジアミン	3	2.00 16.00	1.68	1.19	10.57 10.77	1.75	2.09	210
3	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	トリエチレン ヘンタミン	5	2.00 16.00	1.68	1.19	10.56 10.78	1.75	1.78	173
4	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	ヘンタメチレン ヘキサミン	6	2.00 16.00	1.68	1.19	10.29 10.65	1.75	1.77	150
5	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン	2	2.00 16.00	1.68	1.19	10.30 10.60	1.75	1.80	120
6	0.50 4.40	0.80 7.00	1.20 10.50	7.00 61.00	0.98 8.50	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	1.00 8.70	1.68	0.60	10.16 10.60	1.75	2.20	200
7	0.50 2.70	0.80 4.30	1.20 6.50	7.00 37.90	0.98 5.30	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	8.00 43.30	1.68	4.76	11.07 10.95	1.75	2.37	232
8	0.50 2.40	0.80 3.90	1.20 5.90	7.00 34.20	0.98 4.80	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	10.00 48.30	1.68	5.95	11.17 10.99	1.75	2.46	255
9	0.50 1.60	0.80 2.60	1.20 3.90	7.00 23.00	0.98 3.20	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	20.00 65.60	1.68	11.90	11.54 11.14	1.75	2.65	270
10	0.50 4.30	0.80 6.90	1.20 10.40	7.00 60.50	0.97 0.60	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 17.30	1.05	1.90	9.00 9.14	1.75	1.76	124
11	0.50 3.90	0.80 6.20	1.20 9.30	7.00 54.10	1.43 11.10	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 15.50	1.99	1.01	12.00 11.28	1.75	2.73	300
12	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	モノエタノール アミン	1	2.00 16.00	1.68	1.19	10.60 10.56	1.75	2.10	215
1	0.50 4.70	0.80 7.50	1.20 11.20	7.00 65.40	1.20 11.20	なし	-	-	1.84	0.00	10.18 10.78	1.75	2.79	100
2	0.50 4.60	0.80 7.40	1.20 11.10	7.00 64.80	1.20 11.10	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	0.10 0.90	1.84	0.05	10.20 10.81	1.75	2.79	108
3	0.50 3.10	0.80 4.90	1.20 7.40	7.00 42.90	4.80 29.40	メチルジエタノール アミン	1	2.00 12.27	4.34	0.46	13.59 12.13	1.75	3.40	453
4	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	ホリジン (MW 600)	14	2.00 16.00	1.68	1.19	10.52 10.77	1.75	2.40	95
5	0.50 4.30	0.80 7.00	1.20 10.40	7.00 60.90	0.00 0.00	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 17.40	1.00	2.00	8.72 8.76	1.75	1.76	90
6	0.50 3.20	0.80 5.20	1.20 7.80	7.00 45.50	3.89 25.30	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 13.00	3.71	0.54	13.14 12.04	1.75	3.32	413
7	0.50 2.70	0.80 4.40	1.20 6.50	7.00 38.10	3.89 21.20	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	5.00 27.20	3.71	1.35	13.31 12.07	1.75	3.35	449
1	0.50 4.70	0.80 7.50	1.20 11.20	7.00 65.40	1.20 11.20	なし	-	-	1.84	0.00	10.18 10.78	0.90	1.13	100
2	0.50 4.00	0.80 6.40	1.20 9.60	7.00 56.10	0.98 7.90	2-[(2-アミノエチル) アミノエチル]	2	2.00 16.00	1.68	1.19	10.52 10.66	0.90	1.23	227

*含有量は、上段が濃縮液、下段が濃縮液の水以外の成分の質量に対する。
**pHは、上段が濃縮液、下段が濃縮液の3%希釈時)のものである。

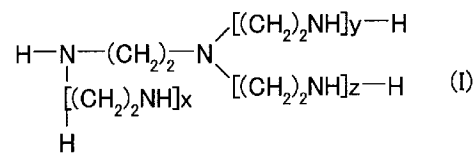
[0078] 上記表1に示すとおり、結晶化ガラスの洗浄において、実施例1～12は、比較例1～7に比べて洗浄後の表面粗さの悪化が抑制されつつ優れた洗浄

性を示した。一方、参考例 1 と 2 を比べると、アモルファスガラス基板では、実施例 1 と同様のアミンを配合しても表面粗さの悪化の抑制効果は発揮されないことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程（１）及び（２）；
- （１）研磨液組成物を用いて被研磨ガラス基板を研磨する工程、及び、
- （２）工程（１）で得られた基板を洗浄剤組成物を用いて洗浄する工程、を含み、
- 前記洗浄剤組成物は、窒素原子を１個以上１０個以下を含むアミンと、無機アルカリとを含有し、
- 前記アミンの含有量は、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して５．００質量％以上７０．００質量％以下であり、
- 前記被研磨ガラス基板は、結晶化ガラス基板であり、
- 洗浄時の洗浄剤組成物のｐＨが９．００以上１１．５０以下である、
- 、
- ガラスハードディスク基板の製造方法。
- [請求項2] 前記研磨液組成物が、シリカ粒子を含む研磨液組成物である、請求項１記載のガラス基板の製造方法。
- [請求項3] 前記洗浄剤組成物が無機アルカリ由来のアルカリ金属を含有し、
- 洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量）／（アルカリ金属イオンの含有量）が、０．５０以上１２．００以下である、請求項１又は２に記載のガラスハードディスク基板の製造方法。
- [請求項4] 前記アミンが、一般式（１）の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる１種以上である、請求項１から３のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[化1]



[式 (I) において、 x 、 y 及び z はそれぞれ 0 以上 4 以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

[請求項5] 前記アミンが、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサミン、モノエタノールアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンからなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項6] 前記洗浄剤組成物が、さらに、下記の一般式 (II) で表されるノニオン活性剤を含有する、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。



[式 (II) において、 R は炭素数 6 以上 16 以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、 o は EO、 p は PO の平均付加モル数であり、 o は 0 以上 20 以下の数であり、 p は 0 以上 5 以下の数である。]

[請求項7] 前記ノニオン活性剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、1.00 質量% 以上 5.00 質量% 以下である、請求項 6 記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項8] 前記洗浄剤組成物が、さらに、 p -トルエンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、2-エチルヘキサン酸、及びこれらの塩からなる群より選ばれる 1 種以上の可溶化剤を含む、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項9] 前記可溶化剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、20.00 質量% 以上 62.00 質量% 以下である、請求項 8 記載のガラ

スハードディスク基板の製造方法。

[請求項10] 前記洗浄剤組成物が、さらに、アニオンポリマーを含有する、請求項1から9のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項11] 前記アニオンポリマーの含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、2.50質量%以上7.50質量%以下である、請求項10記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項12] 前記洗浄剤組成物が、さらに、キレート剤を含む、請求項1から11のいずれかに記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項13] 前記キレート剤の含有量が、水以外の成分の合計質量に対して、3.80質量%以上10.60質量%以下である、請求項12記載のガラスハードディスク基板の製造方法。

[請求項14] 水の含有量が60.00質量%以上95.00質量%以下である前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む、請求項1から13のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[請求項15] ガラス基板の洗浄方法であって、
被洗浄ガラス基板に洗浄剤組成物を接触させることを含み、
前記洗浄剤組成物が、窒素原子を1個以上10個以下含むアミンと、無機アルカリとを含有し、
前記アミンの含有量が、前記洗浄剤組成物の水以外の成分の合計質量に対して5.00質量%以上70.00質量%以下であり、
前記被洗浄ガラス基板が結晶化ガラス基板であり、
洗浄時の洗浄剤組成物のpHが9.00以上11.50以下である、
ガラス基板の洗浄方法。

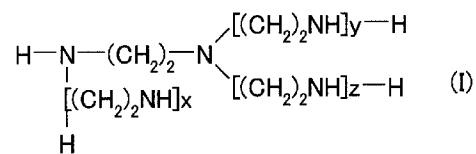
[請求項16] 前記被洗浄結晶化ガラス基板が、シリカ粒子を用いた研磨が施された基板である、請求項15記載のガラス基板の洗浄方法。

[請求項17] 前記洗浄剤組成物が無機アルカリ由来のアルカリ金属を含有し、

洗浄剤組成物中の前記アミンとアルカリ金属イオンの質量比（アミンの含有量）／（アルカリ金属イオンの含有量）が、0.50以上12.00以下である、請求項16又は17記載のガラス基板の洗浄方法。

[請求項18] 前記アミンが、一般式（I）の化合物、アルカノールアミン及びピペラジン環を有する化合物からなる群から選ばれる1種以上である、請求項15から17のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[化2]



[式（I）において、 x 、 y 及び z はそれぞれ0以上4以下の整数を示し、 $1 \leq x + y + z \leq 4$ を満たす。]

[請求項19] 水の含有量が60質量%以上95質量%以下である前記洗浄剤組成物の濃縮液を希釈することを含む、請求項15から18のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

[請求項20] 前記被洗浄ガラス基板が、ガラスハードディスク基板用のガラス基板である、請求項15から19のいずれかに記載のガラス基板の洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B08B3/08(2006.01)i, C11D7/04(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C11D17/08(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1333(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)

B08B3/08, C11D7/04, C11D7/32, C11D17/08, G02F1/13, G02F1/1333

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-140523 A (Kao Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0002], [0006], [0014] to [0062] (Family: none)	1-20
X	JP 2010-86563 A (Kao Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0016] to [0051] (Family: none)	1-20
X Y	JP 2012-107226 A (Kao Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0038] to [0047] & US 2013/0220973 A1 & WO 2012/057217 A1 & CN 103180902 A	1-5, 12-20 6-11

☒ 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
19 February, 2014 (19.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082468

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5073475 B2 (Kao Corp.), 14 November 2012 (14.11.2012), paragraphs [0048] to [0080] (Family: none)	1-20
X	JP 2011-184595 A (Kao Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0014] to [0054] (Family: none)	1-20
A	JP 2011-168640 A (Kao Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), & US 2012/0302482 A1 & WO 2011/102058 A1 & TW 201139655 A & CN 102753669 A & SG 183327 A	1-20
A	JP 4140923 B2 (Kao Corp.), 27 August 2008 (27.08.2008), & US 2009/0312219 A1 & WO 2007/116669 A1 & CN 101400773 A & MY 140984 A & TWB 00I388659	1-20
A	JP 2011-46807 A (Lion Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), (Family: none)	1-20
A	JP 2011-57833 A (Lion Corp.), 04 March 2011 (04.03.2011), (Family: none)	1-20
A	JP 2012-131984 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), (Family: none)	1-20
A	JP 2012-177055 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), (Family: none)	1-20
A	JP 2012-219186 A (Lion Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B08B3/08(2006.01)i, C11D7/04(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C11D17/08(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1333(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（I P C））

Int.Cl. B08B3/08, C11D7/04, C11D7/32, C11D17/08, G02F1/13, G02F1/1333

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-140523 A（花王株式会社）2012.07.26, 【0002】, 【0006】, 【0014】 - 【0062】（ファミリーなし）	1 - 20
X	JP 2010-86563 A（花王株式会社）2010.04.15, 【0016】 - 【0051】（ファミリーなし）	1 - 20
X	JP 2012-107226 A（花王株式会社）2012.06.07, 【0038】 - 【0047】 & US 2013/0220973 A1 & WO 2012/057217 A1 & CN 103180902	1 - 5, 12 - 20
Y	A	6 - 11

☒ 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

1 9 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

山内 康明

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

3 K

9 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5073475 B2 (花王株式会社) 2012. 11. 14, 【0 0 4 8】－【0 0 8 0】 (ファミリーなし)	1－2 0
X	JP 2011-184595 A (花王株式会社) 2011. 09. 22, 【0 0 1 4】－【0 0 5 4】 (ファミリーなし)	1－2 0
A	JP 2011-168640 A (花王株式会社) 2011. 09. 01, & US 2012/0302482 A1 & WO 2011/102058 A1 & TW 201139655 A & CN 102753669 A & SG 183327 A	1－2 0
A	JP 4140923 B2 (花王株式会社) 2008. 08. 27, & US 2009/0312219 A1 & WO 2007/116669 A1 & CN 101400773 A & MY 140984 A & TWB 00I388659	1－2 0
A	JP 2011-46807 A (ライオン株式会社) 2011. 03. 10, (ファミリーなし)	1－2 0
A	JP 2011-57833 A (ライオン株式会社) 2011. 03. 04, (ファミリーなし)	1－2 0
A	JP 2012-131984 A (三洋化成工業株式会社) 2012. 07. 12, (ファミリーなし)	1－2 0
A	JP 2012-177055 A (三洋化成工業株式会社) 2012. 09. 13, (ファミリーなし)	1－2 0
A	JP 2012-219186 A (ライオン株式会社) 2012. 11. 12, (ファミリーなし)	1－2 0