

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5516396号
(P5516396)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 4 B 37/00 (2012. 01)**C 0 9 K 3/14 (2006. 01)****G 1 1 B 5/84 (2006. 01)**

B 2 4 B 37/00 H

C 0 9 K 3/14 5 5 O D

C 0 9 K 3/14 5 5 O Z

G 1 1 B 5/84 A

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-501324 (P2010-501324)
 (86) (22) 出願日 平成21年9月16日 (2009. 9. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/066186
 (87) 国際公開番号 W02010/038617
 (87) 国際公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)
 審査請求日 平成24年3月7日 (2012. 3. 7)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-256103 (P2008-256103)
 (32) 優先日 平成20年10月1日 (2008. 10. 1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (72) 発明者 酒井 智弘
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 別府 義久
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 朝長 浩之
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨スラリー、その製造方法、研磨方法および磁気ディスク用ガラス基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セリア粒子またはセリア - ジルコニア固溶体粒子からなる砥粒と、

2 - ピリジンカルボン酸からなる分散剤と、

水とを含有する研磨スラリー原液を作製し、

当該研磨スラリー原液の砥粒をその結晶子径の減少割合が10%以下となるように分散し、その後、水を加え、また前記分散剤と同じものを添加することを特徴とする pH が 2 ~ 7 である研磨スラリーの製造方法。

【請求項 2】

研磨スラリー原液の砥粒を湿式ジェットミルにより分散することによる当該砥粒の結晶子径の減少割合が10%以下である請求項 1 に記載の研磨スラリーの製造方法。

【請求項 3】

研磨スラリー原液における砥粒の結晶子径が 5 ~ 1 0 0 n m である請求項 1 または 2 に記載の研磨スラリーの製造方法。

【請求項 4】

研磨スラリー原液における砥粒の平均一次粒子径が 5 ~ 1 0 0 n m である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の研磨スラリーの製造方法。

【請求項 5】

研磨スラリー原液における砥粒の結晶子径に対する平均一次粒子径の比が 0 . 8 ~ 2 . 5 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の研磨スラリーの製造方法。

10

20

【請求項 6】

研磨スラリー原液の砥粒が、酸化物基準のモル％表示で、 CeO_2 または CeO_2 と ZrO_2 の混合物を 5 ~ 50 %、 RO (R は Mg 、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上) を 10 ~ 50 %、 B_2O_3 を 30 ~ 75 % 含有する熔融物を得る工程と、前記熔融物を急速冷却して非晶質物質とする工程と、前記非晶質物質からセリア結晶またはセリア - ジルコニア固溶体結晶を析出させて結晶化物とする工程と、得られた結晶化物からセリア結晶またはセリア - ジルコニア固溶体結晶を分離する工程とをこの順に含むことを特徴とする製造方法により製造されたものである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の研磨スラリーの製造方法。

【請求項 7】

10

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の研磨スラリーの製造方法により製造された研磨スラリー。

【請求項 8】

砥粒の含有割合が 0 . 1 ~ 40 質量 % である請求項 7 に記載の研磨スラリー。

【請求項 9】

メディア径が 10 ~ 300 nm である請求項 7 または 8 に記載の研磨スラリー。

【請求項 10】

研磨される表面が SiO_2 を含有する被研磨体を請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の研磨スラリーを用いて研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項 11】

20

前記研磨スラリーの砥粒の ζ 電位が正であり、前記被研磨体の ζ 電位が負である請求項 10 に記載の研磨方法。

【請求項 12】

SiO_2 を含有する磁気ディスク用ガラス基板の製造方法であって、ガラス基板の主表面の研磨に請求項 10 または 11 に記載の研磨方法を用いる磁気ディスク用ガラス基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は SiO_2 を含有する磁気ディスク用ガラス基板の主表面などの研磨方法、そのような研磨方法において好適に用いられる研磨スラリーおよびその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ハードディスクドライブなどの情報処理機器に搭載される磁気ディスクに対する高記録密度化の要請は近年強くなっており、このような状況の下、従来のアルミニウム基板に替わってガラス基板が広く用いられるようになってきている。

しかし、高記録密度化の要請はさらに強くなっており、このような要請に応えるべくガラス基板主表面を高精度で研磨する方法について種々のものが提案されている（たとえば特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 105168 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

磁気ディスク用ガラス基板（以下、単にガラス基板ともいう。）の主表面を高精度で研磨できるとして提案されている特許文献 1 に記載されている発明は、フラックス法により作製したセリア結晶微粒子を用いて主表面を高精度で研磨するというものである。

一般的にセリア粒子による研磨速度はコロイダルシリカによる研磨速度と比較して高い

50

が、高精度の表面性状を得るためにセリア結晶微粒子を用いたガラス基板研磨では、粒子が微小であるためにコロイダルシリカと比較して十分に研磨速度が速いとはいえないのが課題である。

【0005】

本発明は、たとえセリア結晶微粒子またはセリア - ジルコニア固溶体結晶微粒子を用いる場合であってもガラス基板主表面を高速で研磨できる研磨方法、そのような研磨方法に好適な研磨スラリーおよびそのような研磨スラリーの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、セリア粒子またはセリア - ジルコニア固溶体粒子からなる砥粒と2 - ピリジンカルボン酸からなる分散剤と水とを含有する研磨スラリー原液を作製し、当該研磨スラリー原液の砥粒をその結晶子径の減少割合が10%以下となるように分散し、その後、水を加えて砥粒の濃度を調整し、また前記分散剤と同じものを添加することを特徴とするpHが2～7である研磨スラリーの製造方法を提供する。

【0007】

また、前記研磨スラリーの製造方法により製造された研磨スラリーを提供する。

また、研磨される表面がSiO₂を含有する被研磨体を前記研磨スラリーを用いて研磨することを特徴とする研磨方法を提供する。

また、SiO₂を含有する磁気ディスク用ガラス基板の製造方法であって、ガラス基板の主表面の研磨に前記研磨方法を用いる磁気ディスク用ガラス基板の製造方法を提供する。

【0008】

本発明者は上記目的を達成するために、分散剤、分散後の添加剤、分散方法について鋭意検討した結果、X線回折測定によりシェラー法を使用して計算した砥粒の結晶子径が減少しないまたは顕著には減少しない方法で分散を行い、分散剤および添加剤として特定のpH範囲で砥粒が正、被研磨物が負となりやすいものを用い、そのpH範囲内で研磨することにより、高速で研磨できることを見出し、本発明に至った。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、セリア結晶微粒子またはセリア - ジルコニア固溶体結晶微粒子を用いて、磁気ディスク用ガラス基板の主表面などを高速に研磨できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法においては、通常次のような各工程を経てガラス基板が製造される。すなわち、SiO₂を含有する円形ガラス板の中央に円孔を開け、面取り、主表面ラッピング、端面鏡面研磨を順次行う。その後、このような加工が行われた円形ガラス板を積層して内周端面をエッチング処理し、そのエッチング処理された内周端面にたとえばポリシラザン化合物含有液をスプレー法等によって塗布し、焼成して内周端面に被膜（保護被膜）を形成する。次に、内周端面に被膜が形成された円形ガラス板の主表面を研磨して平坦かつ平滑な面とし磁気ディスク用ガラス基板とされる。

【0011】

本発明の製造方法はこのようなものに限らず、たとえば、内周端面に対する保護被膜形成に替えて内周端面のブラシ研磨を行ってもよく、主表面ラッピング工程を粗ラッピング工程と精ラッピング工程に分けそれらの間に形状加工工程（円形ガラス板中央の孔開け、面取り、端面研磨）を設けてもよく、主表面研磨工程の後に化学強化工程を設けてもよい。なお、中央に円孔を有さないガラス基板を製造する場合には、円形ガラス板中央の孔開けは不要である。

主表面ラッピングは通常、平均粒径が6～8μmである酸化アルミニウム砥粒または酸化アルミニウム質の砥粒を用いて行う。

【0012】

ラッピングされた主表面は通常、次のようにして研磨される。

まず、平均粒径が $0.9 \sim 1.8 \mu\text{m}$ である酸化セリウムを含有するスラリーとウレタン製研磨パッドとを用いて研磨する。なお、板厚の減少量（研磨量）は典型的には $30 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

そして、本発明の研磨方法を用いて研磨を行う。パッドとしてはたとえばウレタン製研磨パッドを用いる。

【0013】

本発明の研磨スラリーにおける砥粒は、研磨速度または研磨精度を高くするために通常、セリア粒子またはセリア-ジルコニア固溶体粒子からなるものとされる。

【0014】

研磨スラリー原液に用いられるセリア粒子またはセリア-ジルコニア固溶体粒子からなる砥粒（以下、単に砥粒ということがある。）の結晶子径 D_c は $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。 5 nm 未満では十分に研磨が進行しないおそれがある。より好ましくは 10 nm 以上、典型的には 20 nm 以上である。 100 nm 超ではスクラッチの原因となるおそれがある。より好ましくは 50 nm 以下、典型的には 40 nm 以下である。なお、ここでいう結晶子径はX線回折装置により測定した回折ピークの広がりからシェラーの式に基づき算出される。

【0015】

研磨スラリー原液に用いられる砥粒の平均一次粒子径 D_A は $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。 5 nm 未満では研磨速度が低下するおそれがある。より好ましくは 10 nm 以上、典型的には 20 nm 以上である。 100 nm 超では被研磨面にスクラッチが発生するおそれがある。より好ましくは 50 nm 以下、典型的には 40 nm 以下である。なお、ここでいう平均一次粒子径はBET法による比表面積測定から真球近似をして算出される。

【0016】

前記結晶子径 D_c に対する前記平均一次粒子径 D_A の比すなわち粒径比 D_A / D_c は $0.8 \sim 2.5$ であることが好ましい。 0.8 以上にすることにより単結晶の形状を維持しやすくなり、結晶格子欠陥を少なくできる結果、研磨速度の向上に寄与する活性部位を常に研磨粒子の外表面に確保することが可能となり、高速で研磨することができると考えられる。より好ましくは 1.0 以上である。また、 D_A / D_c を 2.5 以下にすることにより酸化物微粒子の形状を単結晶の形状に維持しやすくなる結果、多結晶からなる粗大粒子が混在することによるスクラッチの発生を抑えられると考えられる。より好ましくは 2.0 以下、特に好ましくは 1.8 以下である。

【0017】

砥粒は、フラックス法、水熱法、固相反応法、ゾルゲル法または気相法といった公知の方法により作製されうる。

このうち、フラックス法および固相反応法を用いれば、結晶性の高い粒子が得られるため、粒径比 D_A / D_c が $0.8 \sim 2.5$ の範囲の、単結晶の形状の保たれた酸化物微粒子を得るうえで特に好適である。

フラックス法の中でも、ガラスマトリックス中で酸化物粒子を結晶化させた後、ガラスマトリックス成分を除去する、ガラス結晶化法と呼ばれる方法を用いると、小粒径でかつ単結晶の形状の保たれた、結晶質の微粒子が得られるため特に好適である。すなわち、ガラスマトリックス融液中に酸化物微粒子として析出させる成分を溶解させておき、融液を急速冷却してガラス化させた後、再度加熱処理を行うことで、ガラスマトリックス中に酸化物微粒子を析出させる方法である。析出した酸化物微粒子は、ガラスマトリックスを適当な薬液により溶解させることにより取り出される。上記ガラスマトリックスとしては、ホウ酸塩系、リン酸塩系、ケイ酸塩系等が使用できるが、熔融性や目的酸化物との複合化合物の製造のしやすさおよびガラスマトリックスの溶脱の容易性等から、ホウ酸塩系のガラス母材が好ましく用いられる。

【0018】

砥粒を前記ガラス結晶化法で作製する場合、酸化物基準のモル％表示で、 CeO_2 または CeO_2 と ZrO_2 の混合物を5～50％、 RO （ R は Mg 、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上）を10～50％、 B_2O_3 を30～75％含有する溶融物を得る工程と、前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程と、前記非晶質物質からセリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を析出させて結晶化物とする工程と、得られた結晶化物からセリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を分離する工程とをこの順に含むことを特徴とする製造方法により製造することが好ましい。このようにして製造することにより組成および粒子径の均一性に優れ、かつ小粒子径のセリア結晶微粒子またはセリア-ジルコニア結晶微粒子を容易に得ることができる。

前記の溶融物を得る工程の温度は、1200～1600 が好ましく、1400～1550 がより好ましい。また、該工程の時間は、昇温時間を含み1～6時間が好ましい。前記溶融物を急速冷却して非晶質物質とする工程における冷却速度は $10^3 \sim 10^6$ / 秒が好ましく、 $10^4 \sim 10^6$ / 秒がより好ましい。また、得られた結晶化物からセリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を分離する工程においては、得られた結晶化物から上記ガラスマトリックスを硝酸、塩酸等の無機酸、または有機酸等の適当な薬液により20～90 で1～100時間溶解させ、その後、ろ過、乾燥または遠心分離等の方法によりセリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を分離するのが好ましい。

【0019】

このとき、非晶質物質からセリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を析出させる工程を大気中、600～850 で行うことが好ましい。この結晶化工程を600 以上の温度で行うことで、セリア結晶またはセリア-ジルコニア固溶体結晶を十分に析出させることができる。一方、この結晶化工程を850 以下の温度で行うことで、粒径比 D_A / D_C が0.8～2.5であり、単結晶の形状を有するセリア結晶微粒子またはセリア-ジルコニア結晶微粒子を得やすくなる。より好ましくは、上記の結晶化工程を大気中、650～800 で行うこととし、特に680～800 で行うことが好ましい。なお、加熱を高温で行うほど析出する結晶の D_C が大きくなる傾向があるので、所望の結晶子径に応じて加熱温度を設定すればよい。この結晶化工程の時間は、0.5～128時間が好ましく、2～32時間がより好ましい。

【0020】

研磨スラリー原液はその砥粒の D_C の減少割合が10％以下となるように分散される、または湿式ジェットミルにより分散される。なお、湿式ジェットミルにより分散される場合においても砥粒の D_C の減少割合が10％以下となるようにすることが好ましい。砥粒の D_C の減少割合は、2％以下が好ましく、0％が特に好ましい。

研磨スラリー原液の砥粒の D_C の減少割合が10％以下となるように分散する方法としては、粉碎媒体を用いない分散方法であれば一般的な分散方法でよく、たとえば周知の湿式ジェットミルや超音波分散法が例示される。

【0021】

ここで、湿式ジェットミルは、ボールミルなどと違い粉碎媒体を用いずに懸濁液や溶液などを混合する方法であり、スラリー、懸濁液、溶液などを高速で互いに衝突させ短時間での混合・分散を可能にするものである。

スラリーの湿式ジェットミルとしては、2つ以上のノズルから噴流させた高圧スラリーを衝突させることにより、粒子同士を衝突させて、衝突の運動エネルギーで凝集体を解砕、分散させるもの（スギノマシン社スターバースト（商品名））や、スラリーを高速でスリットに通すことによりそのせん断力で凝集体を解砕、分散させるもの（吉田機械興業社ナノマイザー（商品名））が知られている。

また、超音波分散法は超音波のエネルギーにより凝集体を解砕、分散させる方法である。

【0022】

なお、このようなメディアレス分散とは違い、ボールミルのようなメディアを使用した分散においては、粒子に加わるせん断力が大きすぎるため、分散と同時に粒子が破壊され

10

20

30

40

50

て D_c が10%を超えて減少し、その結果研磨レートも低下しやすく好ましくない。

D_c が10%を超えて減少すると研磨レートが低下しやすくなる理由は必ずしも明確ではないが、発明者らは結晶の破壊に伴い、粒子表面にもダメージが入って、不活性層ができて研磨を阻害しているものと考えている。

【0023】

研磨スラリー原液は先に述べたような分散法による分散を促進してスラリー中の砥粒の分散粒子径（粒度分布の累積50%粒子径であるメディアン径）を小さくし、研磨におけるスクラッチの発生を抑制するために、2-ピリジンカルボン酸またはグルタミン酸からなる分散剤を含有する。

前記分散剤の研磨スラリー原液における含有割合は0.1～5質量%であることが好ましい。0.1質量%未満では前記分散を促進する効果が小さい。好ましくは0.15質量%以上である。5質量%超では凝集するおそれがある。

10

【0024】

研磨スラリー原液を先に述べたように分散して得られた分散液には砥粒の濃度を調整するために水が加えられる。

【0025】

また、当該分散液には前記分散剤と同じものが添加される。すなわち、分散剤が2-ピリジンカルボン酸である場合には分散液に2-ピリジンカルボン酸が添加され、分散剤がグルタミン酸である場合には分散液にグルタミン酸が添加される。

分散液に前記分散剤と同じものを添加することにより砥粒のゼータ電位を高くすることができ、ガラス基板の等電位点であるpH2から砥粒の等電位点であるpH7の間で砥粒が正、ガラス基板が負に帯電する状態となり、砥粒とガラス基板の相互作用が強くなるため、研磨レートを高くすることが可能になる。

20

【0026】

また、分散液に前記分散剤と同じものが添加されないと、ポットライフすなわち研磨スラリーの使用可能期間が短くなるおそれがある、または、砥粒が凝集しやすくなる。

【0027】

前記分散剤と同じものの添加割合は、研磨スラリーにおける含有割合として0.01～2質量%であることが好ましい。0.01質量%未満では十分な研磨レートが得られないおそれがある。より好ましくは0.03質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上である。2質量%超では凝集するおそれがある。より好ましくは1.5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。

30

【0028】

なお、分散液中の凝集粒子や粗大粒子を除去するためにフィルターによる濾過処理や遠心分離を施してもよい。

【0029】

このようにして製造される研磨スラリーのpHは2～7に調整される。2未満では凝集しやすくなる。好ましくは3以上である。7超ではやはり凝集しやすくなる、または砥粒の ζ 電位が負になりやすくなる。好ましくは5以下である。

なお、pH調整剤またはpH緩衝剤としては硝酸等の無機酸、コハク酸、クエン酸等の有機酸、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキシドおよびアルカリ金属水酸化物等が好適に用いられる。

40

【0030】

研磨スラリーの砥粒の含有割合は研磨レート、均一分散性、分散時の安定性などを考慮して適切に設定すればよいが、通常は0.1～40質量%の範囲内とされる。含有割合が0.1質量%未満では研磨が十分進行しないおそれがある。好ましくは0.5質量%以上である。40質量%超ではスラリーの粘度が高くなり、または分散性を十分に保つことが難しくなり、研磨スラリーとしての取扱いが困難となる。好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

【0031】

50

研磨スラリーのメディアン径は10～300nmであることが好ましい。10nm未満では研磨が十分に進行しないおそれがある。より好ましくは20nm以上である。300nm超ではスクラッチの原因となるおそれがある。より好ましくは200nm以下である。

【0032】

本発明の研磨スラリーは砥粒、水、2-ピリジンカルボン酸またはグルタミン酸を含有するが、この他に本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

たとえば、先に述べたpH調整剤またはpH緩衝剤は必要に応じて含有し、スラリーの粘性を調整するためにポリエチレングリコール、ポリエチレニミンなどを含有してもよいし、研磨特性や分散安定性を高める目的で、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の水溶性または水と混和しうる比誘電率の高い溶媒を含有してもよい。また、酸化剤、還元剤、微粒子の安定化剤となる樹脂、ディッシング防止剤、エロージョン防止剤等を含有してもよい。

【0033】

本発明の研磨方法においては、研磨スラリーが2-ピリジンカルボン酸またはグルタミン酸を含有するので通常、研磨スラリーの砥粒の ζ 電位は正であり、被研磨体の ζ 電位は負となる。このようなものであると、砥粒と被研磨体の相互作用が強くなり好ましい。砥粒の ζ 電位は30～50mV、被研磨体の ζ 電位は-50～-10mVであるのが好ましい。

【実施例】

【0034】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

(実施例1)

酸化セリウム(セリア、 CeO_2)、炭酸バリウム(BaCO_3)および酸化ホウ素(B_2O_3)を、 CeO_2 、 BaO および B_2O_3 基準のモル%表示でそれぞれ33.4%、13.3%および53.3%となるように秤量し、エタノール少量を用いて自動乳鉢でよく湿式混合した後、乾燥させて原料混合物とした。

【0035】

得られた原料混合物を、融液滴下用のノズルのついた白金製容器(ロジウムを10質量%含有)に充填し、ケイ化モリブデンを発熱体とした電気炉において1350℃で2時間加熱し、完全に熔融させた。ついで、ノズル部を加熱し、融液を電気炉の下に設置された双ロール(ロール径:150mm、ロール回転数:300rpm、ロール表面温度:300℃)に滴下し、フレーク状の固形物を得た。得られたフレーク状固形物は透明を呈し、粉末X線回折の結果、非晶質物質であることが確認された。

【0036】

この非晶質物質を、5mmφのジルコニアボールを用いて8時間、乾式ボールミル粉碎を行って粉碎物を得た。

得られた粉碎物を700℃で32時間加熱し、セリア結晶を析出させた。

ついで、この結晶化物を80℃に保った1mol/Lの酢酸水溶液中に添加し、12時間攪拌した後、遠心分離、水洗浄、乾燥を行って砥粒たるセリア結晶微粒子(以下、微粒子Aともいう)を得た。

【0037】

微粒子Aの鉱物相を、X線回折装置を用いて同定した結果、立方晶を呈し、さらに既存の CeO_2 (JCPDSカード番号:34-0394)の回折ピークと一致しており、 CeO_2 単相からなる結晶性の高い微粒子であることが判明した。また、微粒子Aの結晶子径は31nmであり、平均一次粒子径は32nmであり、結晶子径:平均一次粒子径=1:1.0であった。

なお、結晶子径はリガク社製X線回折装置(型式:RINT2500)により測定した回折線の広がりからシェラーの式に基づき算出し、平均一次粒子径はMicrometr

10

20

30

40

50

i c s 社製比表面積測定装置（型式：A S A P 2 0 2 0）により多点 B E T 法から求めた比表面積から真球近似をして算出した。

【 0 0 3 8 】

さらに、微粒子 A 4 5 0 g と、純水 1 0 3 6 . 5 g と、2 - ピリジンカルボン酸すなわち分散剤 1 3 . 5 g とを混合し研磨スラリー原液を得た（分散剤の含有割合 = 0 . 9 質量 %）。

この研磨スラリー原液についてスギノマシン社製湿式ジェットミル装置（形式：H J P - 2 5 0 0 5）を用いて分散処理を行い、分散液 A とした。分散液 A の微粒子の結晶子径は 3 1 n m であり、結晶子径の減少は 0 % であった。

【 0 0 3 9 】

次に、分散液 A を微粒子 A の濃度が 2 質量 % となるように純水で濃度調整し、これを 0 . 4 質量 % の 2 - ピリジンカルボン酸水溶液と質量比 1 : 1 となるようにして攪拌して混合し、研磨スラリー 1 を得た。なお、分散液 A に添加された 2 - ピリジンカルボン酸は研磨スラリー 1 における含有割合として 0 . 2 質量 %、研磨スラリー 1 中の砥粒の含有割合は 1 質量 % である。

研磨スラリー 1 のメディアン径は 1 4 8 n m であり、p H は 3 . 6 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 3 8 m V であり、ガラス基板のゼータ電位は - 1 3 m V であった。

なお、メディアン径は日機装株式会社製粒度分布測定装置（型式：U P A - S T 1 5 0）を用いて求め、ゼータ電位は大塚電子社製ゼータ電位測定装置（形式：E L S - 8 0 0 0）を用いて測定した。

【 0 0 4 0 】

そして、研磨スラリー 1 を用いて、スピードファム社製小型研磨機（形式：F A M 1 2 B S）でケイ酸塩ガラス基板の研磨を行った。その研磨レートは 0 . 1 1 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。なお、この研磨レートは 0 . 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

（実施例 2）

前記分散液 A を微粒子 A の濃度が 2 質量 % となるように純水で濃度調整し、これを 1 質量 % の 2 - ピリジンカルボン酸水溶液と質量比 1 : 1 で混合して、研磨スラリー 2 を得た。なお、分散液 A に添加された 2 - ピリジンカルボン酸は研磨スラリー 2 における含有割合として 0 . 5 質量 %、研磨スラリー 2 中の砥粒の含有割合は 1 質量 % である。

研磨スラリー 2 のメディアン径は 1 4 8 n m であり、p H は 3 . 3 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 3 8 m V であり、ガラス基板のゼータ電位は - 1 1 m V であった。

そして、研磨スラリー 2 を用いて実施例 1 と同様に測定した研磨レートは 0 . 1 3 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

【 0 0 4 2 】

（実施例 3）

前記分散液 A を微粒子 A の濃度が 2 質量 % となるように純水で濃度調整し、これを 2 質量 % の 2 - ピリジンカルボン酸水溶液と質量比 1 : 1 で混合して、研磨スラリー 3 を得た。なお、分散液 A に添加された 2 - ピリジンカルボン酸は研磨スラリー 3 における含有割合として 1 質量 %、研磨スラリー 3 中の砥粒の含有割合は 1 質量 % である。

研磨スラリー 3 のメディアン径は 1 4 5 n m であり、p H は 3 . 2 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 3 9 m V であり、ガラス基板のゼータ電位は - 1 4 m V であった。

そして、研磨スラリー 3 を用いて実施例 1 と同様に測定した研磨レートは 0 . 1 1 9 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

【 0 0 4 3 】

（参考例 4）

微粒子 A 4 5 0 g と、純水 1 0 4 5 . 5 g と、グルタミン酸すなわち分散剤 4 . 5 g とを混合し研磨スラリー原液を得た（分散剤の含有割合 = 0 . 3 質量 %）。

この研磨スラリー原液についてスギノマシン社製湿式ジェットミル装置（形式：H J P - 2 5 0 0 5）を用いて分散処理を行い、分散液 B とした。分散液 B の微粒子の結晶子径

10

20

30

40

50

は 31 nm であり、結晶子径の減少は 0 % であった。

前記分散液 B を微粒子 A の濃度が 2 質量 % となるように純水で濃度調整し、これを 1 質量 % のグルタミン酸水溶液と質量比 1 : 1 で混合して、研磨スラリー 4 を得た。なお、分散液 B に添加された 2 - ピリジンカルボン酸は研磨スラリー 4 における含有割合として 0 . 5 質量 %、研磨スラリー 4 中の砥粒の含有割合は 1 質量 % である。

研磨スラリー 4 のメディアン径は 137 nm であり、pH は 3 . 1 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 44 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は - 45 mV であった。

そして、研磨スラリー 4 を用いて実施例 1 と同様にして測定した研磨レートは 0 . 125 $\mu\text{m} / \text{min}$ であった。

【0044】

10

(実施例 5)

酸化セリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム (CaCO_3) および酸化ホウ素を、 CeO_2 、 BaO 、 CaO および B_2O_3 基準のモル % 表示でそれぞれ 17 . 8 %、4 . 4 %、35 . 6 % および 42 . 2 % となるように秤量し、エタノール少量を用いて自動乳鉢でよく湿式混合した後、乾燥させて原料混合物とした。

【0045】

得られた原料混合物を実施例 1 と同様にして溶融などしてフレーク状の固形物を得、これを粉砕した。

得られた粉砕物を 800 で 8 時間加熱し、セリア - ジルコニア固溶体結晶を析出させた。

20

ついで、この結晶化物を 80 に保った 1 mol / L の酢酸水溶液中に添加し、12 時間攪拌した後、遠心分離、水洗浄、乾燥を行って砥粒たるセリア - ジルコニア固溶体結晶微粒子 (以下、微粒子 B ともいう) を得た。

微粒子 B の結晶子径は 22 nm であり、平均一次粒子径は 25 nm であり、結晶子径 : 平均一次粒子径 = 1 : 1 . 1 であった。

【0046】

さらに、微粒子 B 450 g と、純水 1036 . 5 g と、2 - ピリジンカルボン酸すなわち分散剤 13 . 5 g とを混合し研磨スラリー原液を得た (分散剤の含有割合 = 0 . 9 質量 %)。

この研磨スラリー原液についてスギノマシン社製湿式ジェットミル装置 (形式 : HJP - 25005) を用いて分散処理を行い、分散液 C とした。分散液 C の微粒子の結晶子径は 22 nm であり、結晶子径の減少は 0 % であった。

30

【0047】

次に、分散液 C を微粒子 B の濃度が 1 質量 % となるように純水で濃度調整し、これを 1 質量 % の 2 - ピリジンカルボン酸水溶液と質量比 1 : 1 で混合して、研磨スラリー 5 を得た。なお、分散液 C に添加された 2 - ピリジンカルボン酸は研磨スラリー 5 における含有割合として 0 . 5 質量 %、研磨スラリー 5 中の砥粒の含有割合は 1 質量 % である。

研磨スラリー 5 のメディアン径は 132 nm であり、pH は 3 . 3 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 43 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は - 12 mV であった。

そして、研磨スラリー 5 を用いて実施例 1 と同様にして測定した研磨レートは 0 . 110 $\mu\text{m} / \text{min}$ であった。

40

【0048】

(比較例 1)

前記微粒子 A 450 g と、純水 1047 . 7 g と、ポリアクリル酸アンモニウム 2 . 3 g とを混合し、分散処理を行った以外は実施例 1 と同様にして、分散液 D を得た。分散後の微粒子の結晶子径は 31 nm であり、結晶子径の減少は 0 % であった。

次に、上記分散液 D を微粒子濃度が 3 質量 % となるように純水で濃度調整し、研磨スラリー 11 を得た。研磨スラリー 11 のメディアン径は 131 nm であり、pH は 8 . 1 であった。

さらに、研磨スラリー 11 を用いて、実施例 1 と同様に研磨を行った。その研磨レート

50

は $0.055 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は -38 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -42 mV であった。

【0049】

(比較例2)

前記分散液Dを微粒子濃度が6質量%となるように純水で濃度調整し、1質量%の2-ピリジンカルボン酸水溶液と重量比1:1で混合して、研磨スラリー12を得た。研磨スラリー12のメディアン径は 480 nm であり、 pH は7.0であった。

さらに、研磨スラリー12を用いて、実施例1と同様に研磨を行った。その研磨レートは $0.034 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は -46 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -43 mV であった。

10

【0050】

(比較例3)

前記微粒子B450gと、純水1047.7gと、ポリアクリル酸アンモニウム2.3gとを混合し、分散処理を行った以外は実施例1と同様にして、分散液Eを得た。分散後の微粒子の結晶子径は 22 nm であり、結晶子径の減少は0%であった。

次に、分散液Eを微粒子濃度が3質量%となるように純水で濃度調整し、研磨スラリー13を得た。研磨スラリー13のメディアン径は 125 nm であり、 pH は8.1であった。

さらに、研磨スラリー13を用いて、実施例1と同様に研磨を行った。その研磨レートは $0.069 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は -40 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -45 mV であった。

20

【0051】

(比較例4)

前記微粒子A450gと、純水1036.5gと、2-ピリジンカルボン酸13.5gとを混合し、直径0.5mmのジルコニアボールを用いたボールミルで72時間、分散処理を行い、分散液Fを得た。分散後の微粒子の結晶子径は 25 nm であり、結晶子径の減少は19%であった。

【0052】

次に、分散液Fを微粒子濃度が微粒子濃度が2質量%となるように純水で濃度調整し、1質量%の2-ピリジンカルボン酸水溶液と重量比1:1で混合して、研磨スラリー14を得た。研磨スラリー14のメディアン径は 99 nm であり、 pH は3.8であった。さらに、研磨スラリー14を用いて、実施例1と同様に研磨を行った。その研磨レートは $0.040 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は 41 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -8 mV であった。

30

【0053】

(比較例5)

前記微粒子A450gと、純水1047.7gと、ポリアクリル酸アンモニウム2.3gとを混合し、直径0.5mmのジルコニアボールを用いたボールミルで72時間、分散処理を行い、分散液Gを得た。分散後の微粒子の結晶子径は 25 nm であり、結晶子径の減少は19%であった。

40

次に、分散液Gを微粒子濃度が微粒子濃度が3質量%となるように純水で濃度調整し、研磨スラリー15を得た。研磨スラリー15のメディアン径は 72 nm であり、 pH は8.2であった。

さらに、研磨スラリー15を用いて、実施例1と同様に研磨を行った。その研磨レートは $0.005 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は -39 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -42 mV であった。

【0054】

(比較例6)

粒子径 30 nm のコロイダルシリカを15.7質量%に濃度調整し、硝酸で pH 2として、研磨スラリー16を得た。研磨スラリー16のメディアン径は 37 nm であった。

50

さらに、研磨スラリー 16 を用いて、実施例 1 と同様に研磨を行った。その研磨レートは $0.040 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、微粒子のゼータ電位は -2 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -4 mV であった。

【0055】

(比較例 7)

前記微粒子 A 450 g と、純水 1050 g とを混合し、スギノマシン社製湿式ジェットミル装置 (形式: HJP - 25005) を用いて分散処理を行った。得られたスラリーは沈降性であり、分散しなかった。

【0056】

(比較例 8)

前記微粒子 A 450 g と、純水 1045.5 g と、グリシン 4.5 g とを混合し、スギノマシン社製湿式ジェットミル装置 (形式: HJP - 25005) を用いて分散処理を行った。得られたスラリーは沈降性であり、分散しなかった。

【0057】

(比較例 9)

前記微粒子 A 450 g と、純水 1045.5 g と、2、3 - ピリジンジカルボン酸 4.5 g とを混合し、スギノマシン社製湿式ジェットミル装置 (形式: HJP - 25005) を用いて分散処理を行った。得られたスラリーは沈降性であり、分散しなかった。

【0058】

(比較例 10)

前記分散液 A を微粒子 A の濃度が 1 質量% となるように純水で濃度調整し、研磨スラリー 17 を得た。研磨スラリー 17 のメディアン径は 148 nm であり、pH は 4.2 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 25 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -18 mV であった。

そして、研磨スラリー 17 を用いて実施例 1 と同様にして測定した研磨レートは $0.037 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。

【0059】

(比較例 11)

前記分散液 B を微粒子 A の濃度が 1 質量% となるように純水で濃度調整し、研磨スラリー 18 を得た。研磨スラリー 18 のメディアン径は 141 nm であり、pH は 3.8 であり、砥粒たる微粒子のゼータ電位は 17 mV であり、ガラス基板のゼータ電位は -35 mV であった。

そして、研磨スラリー 18 を用いて実施例 1 と同様にして測定した研磨レートは $0.031 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。

【産業上の利用可能性】

【0060】

磁気ディスク、光ディスク、半導体デバイス、ディスプレイなどのガラス基板や光学レンズなどの研磨に利用できる。

なお、2008 年 10 月 1 日に出願された日本特許出願 2008 - 256103 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 橋本 卓行

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 0 5 1 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 4 4 6 1 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 6 0 3 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 4 B 3 7 / 0 0
C 0 9 K 3 / 1 4
G 1 1 B 5 / 8 4