

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/138308 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001342
- (22) 国際出願日: 2017年1月17日(17.01.2017)
- (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 2016-022997 2016年2月9日(09.02.2016) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松山 雅之(MATSUYAMA, Masayuki); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 熊谷 彰記(KUMAGAI, Akinori); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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 SLURRY AND POLISHING MATERIAL

(54) 発明の名称: 研磨スラリー及び研磨材

(57) Abstract: This polishing slurry contains abrasive grains formed of a metal oxide, a permanganate salt and an inorganic compound other than the permanganate salt. With respect to the inorganic compound, the redox potential of a solution that is obtained by adding the inorganic compound into a 1.0% by mass aqueous solution of the permanganate salt so that the inorganic compound accounts for 1.0% by mass of the aqueous solution of the permanganate salt is higher than the redox potential of the aqueous solution of the permanganate salt. It is preferable that the content of the inorganic compound is from 0.7 part by mass to 150 parts by mass (inclusive) relative to 100 parts by mass of the permanganate salt. It is also preferable that the abrasive grains formed of a metal oxide are manganese oxide particles.

(57) 要約: 本発明の研磨スラリーは、金属酸化物からなる砥粒と、過マンガン酸塩と、過マンガン酸塩以外の無機化合物とを含有し、前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである。前記無機化合物の含有量が、過マンガン酸塩100質量部に対して0.7質量部以上150質量部以下であることが好ましい。前記金属酸化物からなる砥粒が、酸化マンガン粒子であることも好ましい。



WO 2017/138308 A1

明 細 書

発明の名称： 研摩スラリー及び研摩材

技術分野

[0001] 本発明は、研摩スラリー及び研摩材、特に高硬度材料を研摩するための研摩スラリー及び研摩材に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスのうち、いわゆるパワーデバイスと呼ばれる電力用半導体素子においては、高耐圧化や大電流化の目的で、基板として従来用いられてきたシリコンに代えて、炭化ケイ素、窒化ガリウム、ダイヤモンド等を用いることが提案されている。これら炭化ケイ素等からなる基板は、シリコン基板と比較して大きなバンドギャップを持つため、より高い電圧に耐えられるものとなる。炭化ケイ素や窒化ガリウム等からなる基板が高耐圧な特性を有するのは、炭化ケイ素等を構成する原子の原子配列が、シリコンに比べて密であることに由来すると考えられる。

[0003] 一方、炭化ケイ素や窒化ガリウム等からなる基板は、特に硬度が高いため、従来より用いられてきた研摩材では、ほとんど研摩できないという問題を有している。炭化ケイ素等は、上述のように原子配列が密であることから、特に硬度の高いものとなり、その硬度は、モース硬度で炭化ケイ素や窒化ガリウムは約9、ダイヤモンドは10という高硬度材料である。これら高硬度材料を研摩するには、研摩粒子としても、ダイヤモンド、酸化アルミニウム等、硬度の高い材料が用いられてきた。しかし、ダイヤモンド等を用いて研摩すると、メカニカルな研摩のみが進行し、そのことに起因して基板中に欠陥や歪みが生じやすくなり、デバイスの信頼性に欠けるおそれがある。このような傾向は、基板の硬度が高いほど、より強調されるものとなる。

[0004] 前記問題に対応すべく、本願出願人は、先に炭化ケイ素等の高硬度材料を酸化マンガン粒子と、過マンガン酸イオンとを含有するスラリーで研摩する技術について提案している（特許文献1及び2）。

[0005] また、炭化ケイ素等の高硬度材料を過マンガン酸イオンと酸化性無機塩とを含有する研磨液で研磨する技術について提案されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2013／054883 A 1

特許文献2：WO 2013／161591 A 1

特許文献3：特開 2012－253259 号公報

発明の概要

[0007] 前記の特許文献1及び2に記載の技術によれば、炭化ケイ素や窒化ガリウム等の高硬度材料を、高い研磨速度で、且つ平滑に研磨可能であり、スラリーの循環連続使用が可能である。

しかしながら、高硬度材料からなる基板を、更に効率よく短い製造工程時間で得たいという欲求は近年ますます強くなってきており、さらなる研磨速度の向上が求められている。

また、前記の特許文献3に記載の技術によれば、高い研磨速度を得ることが可能であるが、研磨面の平滑性や研磨液の循環連続使用時の性能劣化の点で改善の余地がある。

本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る研磨スラリー、研磨材及び研磨物の製造方法を提供することにある。

[0008] 本発明は、金属酸化物からなる砥粒と、過マンガン酸塩と、過マンガン酸塩以外の無機化合物とを含有し、

前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量％水溶液に該無機化合物を、該無機化合物添加後の該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量％を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである、研磨スラリーを提供するものである。

[0009] また本発明は、金属酸化物からなる砥粒を含有する第1剤と、過マンガン酸塩を含有する第2剤とを有する研磨材であって、

前記第2剤が、過マンガン酸塩以外の無機化合物を更に含有し、

前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである、研磨材を提供するものである。

[0010] また本発明は、前記研磨スラリーを用い、被研磨物としてモース硬度で硬度8以上の高硬度材料を研磨する研磨物の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明は、金属酸化物からなる砥粒及び過マンガン酸塩を含有し、更に、過マンガン酸塩以外の無機化合物を含有する研磨スラリーに関するものである。また本発明は、この研磨スラリーを調製するために、金属酸化物からなる砥粒を含有する第1剤と、過マンガン酸塩及び無機化合物を含有する第2剤とを有する研磨材に関するものである。前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に、該無機化合物を該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである。

[0012] 砥粒を構成する金属酸化物としては、酸化マンガンが好適に用いられる。酸化マンガンとしては、酸化マンガン(II) (MnO)、三酸化二マンガン(III) (Mn_2O_3)、二酸化マンガン(IV) (MnO_2)、四酸化三マンガン(II、III) (Mn_3O_4)等を適用することができ、特に酸化力が高い二酸化マンガンが好適である。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0013] 酸化マンガン以外の金属酸化物としては、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。なお、本願発明は金属酸化物からなる砥粒を用いるが、この金属酸化物は上記のように複数の酸化物の混合物であっても良く、それらの金属酸化物の性質を損な

わない程度までであればその他の成分を含有していても良い。あるいは、こうした他の成分を含んでおらず、不可避免の不純物を含有しているのみであって残部は主成分たる金属酸化物を有するものであっても良い。研磨性能をより向上する観点から、この場合の砥粒中の金属酸化物の含有量としては80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0014] 安定した研磨力を得る観点から、金属酸化物からなる砥粒の平均粒径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここでいう金属酸化物からなる砥粒の平均粒径は、レーザー回折・散乱法で測定される粒度径分布において体積分率が50%となる径(d_{50})を指す。平均粒径は具体的には、後述する実施例の方法で測定される。

[0015] 金属酸化物からなる砥粒の量は、本発明の研磨スラリーによる高硬度材料の研磨速度を高める観点、及び研磨スラリー中の砥粒の好適な流動性を確保する観点等から、研磨スラリー中、0.0001質量%以上50質量%以下であることが好ましく、0.001質量%以上40質量%以下であることがより好ましく、0.01質量%以上30質量%以下であることが特に好ましく、0.1質量%以上20質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが最も好ましい。

後述する実施例10及び11の記載から明らかなとおり、本発明では添加剤を用いることにより砥粒が低濃度であっても研磨速度を向上させることができる。

[0016] 本発明の研磨スラリーでは、上記のように金属酸化物からなる砥粒を遊離砥粒として用いることにより、固定砥粒を用いる等の遊離砥粒を用いない場合に比べて、研磨速度を高いものとしながら、得られる研磨物の面粗さを効率的に低減させることが可能である。また本発明において特定の添加剤と組み合わせる遊離砥粒を用いることは、研磨スラリーを循環的に連続使用しているうちに研磨速度が低下してしまうことを効果的に防止できる。

[0017] 上述したように、研磨スラリーは、酸化剤として、過マンガン酸塩を含有する。過マンガン酸塩は、過マンガン酸イオン(MnO_4^-)を供給する塩であり、具体的には過マンガン酸のアルカリ金属塩及び過マンガン酸のアルカリ土類金属塩、過マンガン酸のアンモニウム塩等が挙げられる。入手容易性の観点及び本発明の研磨スラリーの研磨効率を向上させる観点から、過マンガン酸塩としては過マンガン酸のアルカリ金属塩が好ましく、特に過マンガン酸ナトリウム又は過マンガン酸カリウムがより好ましい。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0018] 過マンガン酸塩の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点、及び研磨スラリーの取り扱いの安全性を確保する観点等から、研磨スラリー中、0.1質量%以上20.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上5.0質量%以下であることがより好ましい。

[0019] 本発明者は、過マンガン酸塩と、金属酸化物砥粒とを含有する研磨スラリーにおいて、特定の添加剤を含有させることにより、炭化ケイ素や窒化ガリウムといった高硬度材料の研磨速度、特に、研磨開始から1時間という初期の研磨速度を大きく向上させることができることを知見した。

[0020] 前記特定の添加剤とは、無機化合物であって、研磨スラリーに含まれる過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液にこれを該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、無機化合物添加前の該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである。本発明が特定の添加剤を用いることによりこのような効果が得られる理由の詳細は不明であるが、次の理由が推定される。すなわち、過マンガン酸イオン及び金属酸化物砥粒を用いた高硬度材料の研磨では、過マンガン酸イオンにより高硬度材料を酸化した後、砥粒で酸化層を研磨するという過程を経る。本発明者は、従来より過マンガン酸イオンによる酸化過程が研磨の律速となっていたところ、特定の添加剤が、この酸化過程を促進するのではないかとみている。

[0021] 酸化還元電位とは、ある酸化還元系における電子のやり取りに応じて発生

する電極電位のことをいい、物質における電子の放出のしやすさ又は取り込みやすさを定量的に示す尺度である。本発明における前記の酸化還元電位は、銀－塩化銀電極を基準とし、25℃で測定する。酸化還元電位は例えば後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0022] 無機化合物は、過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、添加前の該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも10mV以上高いことが好ましく、30mV以上高いことがより好ましく、50mV以上高いことが特に好ましい。また、無機化合物の入手容易性及び材料コストの観点から、無機化合物は、過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に1.0質量%添加して得られる溶液の酸化還元電位と、添加前の該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位との差が700mV以下であることが好ましい。なお、過マンガン酸カリウムの1.0質量%水溶液の25℃での酸化還元電位は通常、770mV程度である。

[0023] 過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に、該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高い無機化合物としては、例えば硝酸、無機硝酸塩、遷移金属塩、鉄含有錯体、ペルオキシ酸塩が挙げられる。なおこれらの無機化合物はいずれも、過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液中に0.01質量%以上添加することで、得られる溶液の酸化還元電位が該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位より高い性質を示すものである。該無機化合物を該過マンガン酸塩水溶液中に1.0質量%まで添加することにより溶液における酸化還元電位に与える傾向を明確にすることができる。本発明において、上記のように無機化合物を研磨スラリーに添加することにより、上記の研磨速度の向上に加えて、以下の効果が得られる。まず、研磨スラリー中のイオン濃度が高くなることにより、スラリーの凝固点降下が生じることで、スラリー自体が凍りにくくなる。よって、冬季の運送や保管の際にスラリーが凍結するリスクが低減され、品質管理が容易となる。また、

スラリーのpHが特定の添加剤の種類に応じて変化するため、研磨の際に使用する純水のpHに多少のばらつきがあっても、その影響を緩和することが可能となり、日常の工程管理が容易となることに繋がる。

[0024] 前記の無機硝酸塩としては、金属硝酸塩及び金属硝酸塩の錯体が挙げられる。金属硝酸塩としては、一般式； $M(NO_3)_a$ （式中、Mは金属元素であり、aは金属Mの価数と同じ数である）で表されるものが挙げられる。当該一般式における金属Mの価数の例としては、その金属Mが酸化剤（電子受容体）として作用する場合の価数が挙げられ、例えば金属Mが鉄であれば3価であり、セリウムであれば4価であるが、これに限定されず、2価の鉄や3価のセリウム等も含まれる。

[0025] 金属硝酸塩の錯体としては、金属硝酸塩のアンミン錯体等が挙げられる。金属硝酸塩のアンミン錯体は、例えば、一般式； $(NH_4)_p[M(NO_3)_q]$ （式中、Mは金属元素であり、qは4又は6であり、pは $p = q - b$ を満たす数であり、bは金属Mの価数である）で表される。当該一般式における金属Mの価数は、通常その金属Mが酸化剤（電子受容体）として作用する場合の価数が挙げられるが、それに限定されない。

[0026] 無機硝酸塩は、遷移金属を含むものが好ましい。遷移金属を含む無機硝酸塩としては、遷移金属の硝酸塩及び遷移金属の硝酸塩の錯体が挙げられる。遷移金属の硝酸塩及び遷移金属の硝酸塩の錯体における遷移金属としては、例えば、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユーロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）及びルテチウム（Lu）等の希土類元素；鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）等の鉄族元素；銅（Cu）等の銅族元素等が挙げられる。前記の遷移金属としては、入手の容易性や特定の添加剤として用いた場合の研磨速度の向上効果が高いという観点から、希土類元素がより好ましく、とりわけセリウム（Ce）が好

ましい。

[0027] 金属硝酸塩の好ましい例としては、硝酸スカンジウム ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$)、硝酸プラセオジム ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ネオジム ($\text{Nb}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ユーロピウム ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ガドリニウム ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸テルビウム ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ジスプロシウム ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ホルミウム ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸エルビウム ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ツリウム ($\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸イッテルビウム ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ルテチウム ($\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$)等の希土類元素の硝酸塩；硝酸第一鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸第一コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸第二コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3$)等の鉄族元素の硝酸塩；硝酸第一銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸第二銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$)などの銅族元素の硝酸塩が挙げられる。中でも希土類元素の硝酸塩が好ましい。金属硝酸塩の錯体の好ましい例としては、硝酸セリウム(IV)アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$)等が好ましく挙げられる。これらは無水物であってもよく含水物であってもよい。本明細書中で、金属硝酸塩及び金属硝酸塩の錯体とは、金属硝酸塩及び金属硝酸塩の錯体が研磨スラリー又は後述する第2剤中で過マンガン酸塩に酸化されて金属の価数等が変化することにより異なる化合物の形態となったものも含まれる。

[0028] 遷移金属塩としては、硝酸塩、鉄含有錯体及びペルオキシ酸塩以外のものが挙げられ、遷移金属のフッ化物や遷移金属の塩化物、遷移金属の臭化物、遷移金属のヨウ化物等といった遷移金属のハロゲン化物、遷移金属の硫酸塩、遷移金属の酢酸塩が挙げられ、中でも、遷移金属の塩化物及び遷移金属の硫酸塩が好ましい。前記遷移金属塩における遷移金属の価数としては、通常その遷移金属が酸化剤（電子受容体）として作用する場合の価数が挙げられるが、それに限られない。遷移金属の塩化物及び遷移金属の硫酸塩における

遷移金属の例としては、前記で挙げたものが挙げられる。遷移金属の塩化物としては、塩化スカンジウム (ScCl_3)、塩化イットリウム (YCl_3)、塩化ランタン (LaCl_3)、塩化セリウム (CeCl_3)、塩化プラセオジム (PrCl_3)、塩化ネオジム (NbCl_3)、塩化サマリウム (SmCl_3)、塩化ユーロピウム (EuCl_3)、塩化ガドリニウム (GdCl_3)、塩化テルビウム (TbCl_3)、塩化ジスプロシウム (DyCl_3)、塩化ホルミウム (HoCl_3)、塩化エルビウム (ErCl_3)、塩化ツリウム (TmCl_3)、塩化イッテルビウム (YbCl_3)、塩化ルテチウム (LuCl_3) 等の希土類元素の塩化物；塩化第一鉄 (FeCl_2)、塩化第二鉄 (FeCl_3)、塩化ニッケル (NiCl_2)、塩化第一コバルト (CoCl_2)、塩化第二コバルト (CoCl_3) 等の鉄族元素の塩化物；塩化第一銅 (CuCl_2)、塩化第二銅 (CuCl_3) 等の銅族元素の塩化物が好ましく挙げられる。遷移金属の硫酸塩としては、硫酸スカンジウム ($\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸イットリウム ($\text{Y}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ランタン ($\text{La}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸セリウム (III) ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸セリウム (IV) ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸プラセオジム ($\text{Pr}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ネオジム ($\text{Nb}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ユーロピウム ($\text{Eu}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ガドリニウム ($\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸テルビウム ($\text{Tb}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ジスプロシウム ($\text{Dy}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ホルミウム ($\text{Ho}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸エルビウム ($\text{Er}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ツリウム ($\text{Tm}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸イッテルビウム ($\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ルテチウム ($\text{Lu}(\text{SO}_4)_3$) 等の希土類元素の硫酸塩；硫酸第一鉄 ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{SO}_4)_3$)、硫酸第一コバルト ($\text{Co}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸第二コバルト ($\text{Co}(\text{SO}_4)_3$) 等の鉄族元素の硫酸塩；硫酸第一銅 ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸第二銅 ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_3$) 等の銅族元素の硫酸塩が好ましく挙げられる。これらは無水物であってもよく、含水物であってもよい。本明細書中で、硝酸塩、鉄含有錯体及びペルオキソ酸塩以外の遷移金属塩とは、第2剤中で過マンガン酸塩に酸化されて金属

の価数等が変化することにより異なる化合物の形態となったものも含まれる。

[0029] 鉄含有錯体としては、フェリシアン化塩が挙げられ、例えば、フェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$)、フェリシアン化ナトリウム ($Na_3[Fe(CN)_6]$) 等が挙げられる。また、ペルオキソ酸塩としては、過炭酸塩、過硼酸塩及び過硫酸塩が挙げられる。

[0030] ペルオキソ酸塩としては、本発明の研磨スラリーによる研磨速度を更に一層向上させる観点から、過硫酸塩が好ましく、特に過硫酸塩のアルカリ金属塩が好ましく、とりわけペルオキソ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) 又はペルオキソ二硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_8$) が好ましく用いられる。

[0031] 前記特定の添加剤の中でも、硝酸又は遷移金属を含む無機硝酸塩を含有すると、本発明の研磨スラリーを用いて高硬度材料を長時間研磨した場合に、研磨速度の向上効果が長時間持続するため好ましい。

[0032] 本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度をより高める観点から、前記特定の添加剤である前記無機化合物の含有量は、過マンガン酸塩 100 質量部に対して 0.7 質量部以上であることが好ましい。また過マンガン酸塩による高硬度材料に対する酸化作用のそれ以上添加しても促進効果を及ぼすことを防止する観点から、前記の合計量は、過マンガン酸塩 100 質量部に対して 150 質量部以下であることが好ましく、1.0 質量部以上 120 質量部以下であることがより好ましく、2.0 質量部以上 100 質量部以下であることが特に好ましく、5.0 質量部以上 50 質量部以下であることが更に好ましい。

[0033] また、特定の無機化合物を用いることによる研磨速度の向上効果を高める観点から、該無機化合物の含有量は、研磨スラリー中、0.01 質量%以上 10.0 質量%以下であることが好ましく、0.02 質量%以上 4.0 質量%以下であることがより好ましく、0.05 質量%以上 2.0 質量%以下であることが特に好ましい。

[0034] また特定の添加材を用いることによる研磨速度の向上効果を高める観点か

ら、後述する分散媒の含有量は、研磨スラリー中、60質量%以上99.9質量%以下であることが好ましく、80質量%以上98質量%以下であることがより好ましい。更に、同様の観点から、研磨スラリー中、砥粒及び過マンガン酸塩及び無機化合物以外の成分（ただし、分散媒を除く）の含有量は、40質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

[0035] 特に本発明の研磨スラリー及び研磨材が、特定の添加剤として硝酸を含有する場合、硝酸の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点から研磨スラリーを基準として、0.01質量%以上0.5質量%以下となる量であることが好ましく、0.02質量%以上0.3質量%以下となる量であることがより好ましい。硝酸の量は、イオンクロマトグラフ法や紫外線吸光光度法を用いて測定される。

[0036] また本発明の研磨スラリー及び研磨材が、特定の添加剤として無機硝酸塩を含有する場合、無機硝酸塩の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点から研磨スラリーを基準として、0.02質量%以上1.0質量%以下となる量であることが好ましく、0.05質量%以上0.7質量%以下となる量であることがより好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下となる量であることが特に好ましい。無機硝酸塩の量は、蛍光X線分析法（XRF）や誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法などを用いて測定される。

[0037] また本発明の研磨スラリー及び研磨材が、特定の添加剤として硝酸塩、鉄含有錯体及びペルオキソ酸塩以外の遷移金属塩を含有する場合、該遷移金属塩の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点から研磨スラリーを基準として、0.02質量%以上1.0質量%以下となる量であることが好ましく、0.04質量%以上0.1質量%以下となる量であることがより好ましい。前記の遷移金属塩の量は、蛍光X線分析法（XRF）や誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法などを用いて測定される。

- [0038] また本発明の研磨スラリー及び研磨材が、特定の添加剤として鉄含有錯体を含有する場合、鉄含有錯体の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点から研磨スラリーを基準として、0.02質量%以上10質量%以下となる量であることが好ましく、0.04質量%以上2質量%以下となる量であることがより好ましい。前記の鉄含有錯体の量は、蛍光X線分析法（XRF）や誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法などを用いて測定される。
- [0039] また本発明の研磨スラリー及び研磨材が、特定の添加剤としてペルオキソ酸塩を含有する場合、ペルオキソ酸塩の量は、本発明の研磨スラリー及び研磨材による研磨速度を高める観点から研磨スラリーを基準として、0.02質量%以上10質量%以下となる量であることが好ましく、0.04質量%以上2質量%以下となる量であることがより好ましい。前記の鉄含有錯体の量は、蛍光X線分析法（XRF）や誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法などを用いて測定される。
- [0040] 研磨スラリーは、取扱時の安全面および研磨装置の腐食防止の観点から、研磨開始前におけるpHが、25℃で1.0以上であることが好ましく、取扱時の安全面の観点から、該pHが8.0以下であることが好ましい。これらの観点から研磨スラリーの研磨開始前におけるpHは1.0以上8.0以下であることが好ましく、2.0以上8.0以下であることがより好ましい。多くの場合、研磨スラリーのpHは、研磨に従う過マンガン酸イオンの消費により水酸化物イオンを生成するため、研磨中に上昇して中性からアルカリ側となる。
- [0041] 研磨スラリーの研磨開始前における酸化還元電位は、25℃において、スラリーによる酸化力を高めて研磨速度を向上させる観点から、700mV以上であることが好ましく材料コストの観点から1300mV以下であることが好ましい。
- [0042] 本発明の研磨スラリーは固定砥粒との併用を行わないことが好ましい。固定砥粒を併用しないことで、研磨速度を高いものとしながら得られる研磨物

の面粗さを小さくでき、また製造コストを低減することができる。

[0043] 次いで、本発明の研磨材について説明する。本発明の研磨材は、研磨スラリーの構成成分である金属酸化物からなる砥粒、過マンガン酸塩とを別別の剤（以下、金属酸化物からなる砥粒を含有する剤を「第1剤」、過マンガン酸塩を含有する剤を「第2剤」ともいう）に含有している。本発明の研磨材は、使用時にこれらを混合することで本発明の研磨スラリーが得られる、研磨用キットの形態を有するものである。このように構成することで、研磨材の使用前において、砥粒及び過マンガン酸塩による研磨性能を維持することができる。本発明の研磨材は、前記無機化合物を過マンガン酸塩と同一剤中に含有しており、これにより無機化合物による砥粒への影響を抑制できる。本発明の研磨スラリーを得る際に、第1剤と第2剤との混合場所は、被研磨物上であってもよく、被研磨物上以外の場所であってもよい。被研磨物上である場合は、例えば先に、過マンガン酸塩及び無機化合物を被研磨物と接触させてから、被研磨物と接触状態にある過マンガン酸塩及び無機化合物に砥粒を混合させてもよい。あるいは過マンガン酸塩及び無機化合物を含む剤と砥粒を含む剤は、容器等で混合したのちに高硬度材料と接触させてもよい。研磨材の製造しやすさ等の観点から、第1剤と第2剤の質量比率は100：10以上1000以下とすることが好ましい。

[0044] 第1剤は、金属酸化物からなる砥粒に加えて、これを分散する分散媒を含有することが好ましい。分散媒としては水又はアルコール、ケトンなどの水溶性有機溶媒又はこれらの混合物が挙げられる。第1剤には、砥粒及び分散媒以外に、本発明の研磨材の研磨力を低下させない限り、任意の添加剤を含有することができる。任意の添加剤は、例えば、分散剤やpH調整剤、粘度調整剤、キレート剤、防錆剤などが挙げられる。第1剤中の砥粒の含有量は特に限定されないが、例えば研磨スラリー中での凝集防止などを考慮して、0.01質量%以上50質量%以下が好ましい範囲として挙げられる。

[0045] 第2剤は、過マンガン酸塩及び特定の添加剤を、分散媒に分散又は溶解させて得られる。分散媒としては水又はアルコール、ケトンなどの水溶性有機

溶媒又はこれらの混合物が挙げられる。本発明の研磨材の研磨力を低下させない範囲において、第2剤には、過マンガン酸塩、特定の添加剤及び分散媒以外に、任意の添加剤を含有することができる。任意の添加剤は、例えば、分散剤やpH調整剤、粘度調整剤、キレート剤、防錆剤などが挙げられる。第2剤中の過マンガン酸塩の含有量は特に限定されないが、例えば研磨スラリーの調製の容易性などを考慮して、0.01質量%以上6.5質量%以下が好ましい範囲として挙げられる。同様の観点から、第2剤中の無機化合物の含有量は、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0046] 上述したように、本発明の研磨材は、過マンガン酸塩と前記無機化合物とを同一剤に含有する。しかしながら本発明には、本発明の研磨スラリーを得るための研磨材であって上記第1剤及び第2剤とは剤形が異なる研磨材も包含される。例えば研磨スラリーは、特定の添加剤（すなわち前記無機化合物）が、過マンガン酸塩とは別剤であるキットの各成分を混合して調製されたものであってもよい。

[0047] 更に上述したように、本発明は、前記研磨スラリーを用いて被研磨物を研磨する研磨物の製造方法も提供する。本発明の研磨材及び研磨スラリーは、被研磨物として、モース硬度が8以上の高硬度材料を研磨するものであることが好ましい。モース硬度とは、標準物質に対しての傷の付き方を元に硬度を数値化するものである。モース硬度は、柔らかいものから順に1から10までの標準物質が指定されており、具体的な標準物質としては、モース硬度1がタルク、2が石こう、3が方解石、4が蛍石、5が燐灰石、6が正長石、7が石英、8がトパーズ、9がコランダム、および10がダイヤモンドである。モース硬度はモース硬度計を用いて常法により測定できる。モース硬度で硬度8以上の高硬度材料としては、例えば、炭化ケイ素、窒化ガリウム、ダイヤモンド等が挙げられる。このような本発明の研磨物の製造方法は、例えば高硬度材料からなる基板のラッピング後の仕上げ用CMP（chemical mechanical polishing）工程等に適用することができる。本明細書中、被研磨物とは研磨対象物を指し、研磨物とは研磨により得られた物を指す。

[0048] 本発明の研磨材及び研磨スラリーを用いて製造される研磨物としては、例えば、エピタキシャル成長用SiC基板や、SiC基板又はSi基板上にエピタキシャル成長させたSiC薄膜、SiC焼結体、GaN基板、ダイヤモンド基板等を挙げることができる。

実施例

[0049] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0050] [添加剤1～8のORP測定]

純水に過マンガン酸カリウム(KMnO_4)を添加して、過マンガン酸カリウム1.0%水溶液を調製した。この水溶液に、表1に示す特定の添加剤1.0%を添加した溶液を得て、この溶液の25℃のpH及び酸化還元電位(ORP)を測定した。ORPは、堀場製作所製ORP電極9300-10Dを25℃の溶液に浸漬して測定した。また、pHは堀場製作所製pH電極9615S-10Dを用いて測定した。その結果を表1に示す。表1に示すように、添加剤1～8はいずれも、過マンガン酸塩の1.0%水溶液に該添加剤を該過マンガン酸塩水溶液において1.0%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、参考例1の1.0%過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高くなる性質を有することが確認できた。

[0051] [実施例1～8]

純水950～952g、二酸化マンガン(MnO_2)の砥粒(平均粒径 d_{50} : $0.4\mu\text{m}$)20g、過マンガン酸カリウム(KMnO_4)28g、及び下記表2に示す特定の添加剤を混合し、研磨スラリーを調製した。

各実施例における特定の添加剤の研磨スラリー中の含有量(研磨スラリー基準の配合量(%))は、それぞれ表2に示す量とした。表2に、研磨スラリーの25℃におけるpHとORPの値を示す。ORPは、堀場製作所製ORP電極9300-10Dを25℃の研磨スラリーに浸漬して測定した。pHは堀場製作所製pH電極9615S-10Dを用いて測定した。研磨スラ

リー中の二酸化マンガンの砥粒はいずれの実施例においても 2.0%となる量であり、かつ研磨スラリー中の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) は 2.8%となる量であった。

[0052] [実施例 9]

第 1 剤として純水 80 g および二酸化マンガン (MnO_2) の砥粒 (平均粒径 d_{50} : 0.4 μm) 20 g を混合させたものを用いた。第 2 剤として、純水 870 g に、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 28 g、及び下記表 1 に示した特定の添加剤のうち、実施例 1 と同一の添加剤 1 を混合させたものを用いた。

前記の第 1 剤と第 2 剤とを混合して研磨スラリーを調製した。表 2 に、研磨スラリーの 25℃における pH と酸化還元電位 (ORP) の値を示す。この ORP と pH は、実施例 1～8 と同様の方法で測定した。第 1 剤中の二酸化マンガンの砥粒の量は、研磨スラリー基準で 2.0%となる量であり、第 2 剤中の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) の量は、研磨スラリー基準で 2.8%となる量であった。また特定の添加剤の研磨スラリー基準の含有量を、下記表 2 に示す。

[0053] [実施例 10、11]

二酸化マンガン (MnO_2) の砥粒配合量を実施例 10 では 1 g、実施例 11 では 0.01 g とし、添加剤の配合量を表 2 に記載のものとした以外は、実施例 2 と同様にして研磨スラリーの調整を行った。その結果を表 2 に示す。

[0054] [比較例 1]

特定の添加剤を用いない以外は、実施例 1～8 と同様にして研磨スラリーの調製を行った。その結果を表 2 に示す。

[0055] [比較例 2]

前記の特許文献 3 に記載の実施例を参考に、二酸化マンガン (MnO_2) の砥粒を配合せず、且つ添加剤の含有量を表 2 に記載の量に変更した以外は、実施例 2 と同様にして研磨スラリーの調製を行った。その結果を表 2 に示す。

。

[0056] 得られた各実施例及び各比較例の研磨スラリーを用いて、以下の＜研磨試験 1＞に記載の方法で研磨開始から 1 時間後の研磨速度（nm/min）および面粗さ R_a を求めた。その結果を表 2 に示す。

[0057] なお、前記平均粒径 d_{50} の測定は、測定前に酸化物粒子の分散を行うために超音波分散処理（30W）を 3 分間実施し、レーザー回折・散乱法粒子径分布測定装置（（株）堀場製作所製：LA-920）を使用して測定した。測定の際に粒子を分散させる液媒としては、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。

[0058] ＜研磨試験 1＞

前記研磨スラリーを用いて、以下の手順で研磨を行った。研磨対象は直径 3 インチ、オフ角が 4° のラッピングされた 4H-SiC 基板を用いた。研磨は基板の Si 面に対して行った。研磨装置として、エム・エー・ティー社製片面研磨機 BC-15 を用いた。定盤に取り付ける研磨パッドには、ニッタ・ハース社製 SUBA #600 を用いた。定盤の回転数は 60 rpm、外周部速度は 7163 cm/min に設定した。またキャリア回転数は 60 rpm、外周部速度は 961 cm/min に設定した。また、研磨時の荷重は 3 psi（約 2.07×10^4 Pa）とした。研磨スラリー液の供給量は 200 mL/min とした。研磨速度（nm/min）は、研磨前後の基板の質量差と SiC の密度（ 3.10 g/cm^3 ）とから測定した。この評価結果を表 2 に示す。

[0059] 上記した＜研磨試験 1＞の CMP 実施後、JIS B0601:2013 の「算術平均粗さ R_a 」に基づいて基板の面粗さ R_a を測定し、研磨性能の指標とした。具体的には、ZYG O 社製の白色光干渉計（New View 7300）を用いて基板の表面を 5 点測定し、得られた値の平均値を R_a として算出した。測定条件は、対物レンズ：50 倍、測定範囲：0.14 mm × 0.11 mm、平均化回数：16、ハイパスフィルタ下限：27.5 μm 、フィルタタイプ：ガウススプラインとした。この結果を表 2 に示す。

[0060] [表1]

	特定の添加剤	ORP①※	ΔORP※※	p H
	種類	(mV)	(mV)	
添加剤1	$K_3[Fe(CN)_6]$	822	52	7.93
添加剤2	$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	1291	521	1.13
添加剤3	$K_2S_2O_8$	964	194	4.52
添加剤4	$FeCl_2$	1184	414	1.70
添加剤5	$Ce(NO_3)_3$	1227	457	1.62
添加剤6	$Ce(SO_4)_2$	1259	489	1.16
添加剤7	$Ce_2(SO_4)_3$	1212	442	1.52
添加剤8	硝酸	1249	479	0.76
参考例1	なし	770	-	7.45

※ ORP① : $KMnO_4$ の 1.0 質量%水溶液に特定の添加剤を水溶液の 1.0 質量%を占めるように添加したORPの値

※※ ΔORP : ORP①と、添加剤のない参考例1のORP値との差

[0061]

[表2]

	砥粒		特定の添加剤		pH	ORP② [*] (mV)	1h後 研摩速度 (nm/min)	1h後 面粗さ (nm)
	種類	配合率 (%)	種類	配合率 (%)				
実施例1	MnO ₂	2.0	添加剤1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.20	834	16.35	0.131
実施例2	MnO ₂	2.0	添加剤2	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	0.07	967	17.60	0.135
実施例3	MnO ₂	2.0	添加剤3	K ₂ S ₂ O ₈	2.00	962	17.55	0.137
実施例4	MnO ₂	2.0	添加剤4	FeCl ₂	0.10	1085	17.15	0.133
実施例5	MnO ₂	2.0	添加剤5	Ce(NO ₃) ₃	0.10	1119	17.60	0.135
実施例6	MnO ₂	2.0	添加剤6	Ce(SO ₄) ₂	0.04	1046	17.83	0.128
実施例7	MnO ₂	2.0	添加剤7	Ce ₂ (SO ₄) ₃	0.06	1037	16.81	0.132
実施例8	MnO ₂	2.0	添加剤8	硝酸	0.02	1092	17.37	0.129
実施例9	MnO ₂	2.0	添加剤1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.20	842	16.73	0.134
実施例10	MnO ₂	0.1	添加剤2	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	0.23	1153	17.26	0.146
実施例11	MnO ₂	0.001	添加剤2	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	0.23	1180	16.58	0.151
比較例1	MnO ₂	2.0	—	—	—	793	15.10	0.133
比較例2	—	—	添加剤2	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	0.23	1230	16.69	0.162

※ ORP②：各実施例の研摩用スラリーのORPの値

[0062] 表2に示す評価結果から明らかなとおり、各実施例では研摩スラリーに過マンガン酸塩に加えて特定の添加剤を含有させることで、酸化剤として過マンガン酸塩のみを用いる比較例1に比べ、研摩開始から1時間の研摩速度が

大幅に向上した。特に実施例 10 及び 11 では、砥粒濃度が比較例 1 よりも大幅に低いにも関わらず比較例 1 に比べて研磨開始から 1 時間の研磨速度が高いものとなった。また各実施例では、砥粒を含有しない比較例 2 に比べ、研磨開始から 1 時間の面粗さが大幅に良化した。従って、本発明の研磨スラリー及び研磨材は、従来の研磨スラリー及び研磨材に比べて研磨効率、特に初期研磨効率を向上させ、良好な面粗さを得ることができる。また、金属酸化物からなる砥粒を含有する第 1 剤と、過マンガン酸塩を含有する第 2 剤を混合して得られた実施例 9 の研磨スラリーにおいても、研磨速度の向上効果が得られた。

[0063] <研磨試験 2>

実施例 2、5、8、10 及び 11 並びに比較例 1 及び 2 の研磨スラリーを用いて、<研磨試験 1>において研磨開始 1 時間後も研磨を継続し、研磨開始から 8 時間後及び 24 時間後の研磨速度 (nm/min) を<研磨試験 1>に記載された方法で求めた。その結果を表 3 に示す。

[0064] [表 3]

	8 h後 研磨速度	24h後 研磨速度
	(nm/min)	(nm/min)
実施例 2	10.56	4.50
実施例 5	11.19	6.22
実施例 8	12.66	6.90
実施例 10	10.11	2.27
実施例 11	7.67	2.21
比較例 1	8.74	2.16
比較例 2	5.68	2.04

[0065] 表 3 に示す評価結果から明らかなとおり、実施例 2、5 及び 8 では過マンガン酸塩に加えて特定の添加剤を用いることで、酸化剤として過マンガン酸塩のみを用いる比較例 1 及び砥粒を含有しない比較例 2 に比べ、研磨開始から 8 時間後及び 24 時間後の研磨速度が大幅に向上した。また実施例 2 や比

較例 1 に比べて砥粒の濃度が低い実施例 10 及び 11 では、研磨開始から 24 時間後の研磨速度は比較例 1 及び 2 と同等程度であったものの、研磨開始から 8 時間後の研磨速度が、砥粒を含有しない比較例 2 と比べて大幅に向上し、砥粒濃度が実施例 10 及び 11 よりも高いものの特定の添加剤を含有しない比較例 1 に比べても同等以上であった。従って、本発明の研磨スラリー及び研磨材は、従来の研磨スラリー及び研磨材に対する研磨効率の向上効果を長時間にわたり維持することができる。更には炭化ケイ素、窒化ガリウム等の研磨作業において多くの時間を要する研磨液交換の頻度を下げることが可能であって、研磨作業の生産性をより向上させる効果を有するものである。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明によれば、炭化ケイ素や窒化ガリウム等の高硬度材料を、金属酸化物からなる砥粒及び過マンガン酸塩を含有する研磨スラリーを用いて研磨する技術において、更に研磨速度を向上させることができ、連続して研磨した際の研磨効率の向上効果を長時間にわたり維持することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物からなる砥粒と、過マンガン酸塩と、過マンガン酸塩以外の無機化合物とを含有し、
- 前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を、該無機化合物添加後の該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである、研磨スラリー。
- [請求項2] 前記無機化合物の含有量が、過マンガン酸塩100質量部に対して0.7質量部以上150質量部以下である、請求項1に記載の研磨スラリー。
- [請求項3] 前記金属酸化物からなる砥粒が、酸化マンガン粒子である、請求項1又は2に記載の研磨スラリー。
- [請求項4] 研磨開始前におけるpHが25℃で1.0以上8.0以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨スラリー。
- [請求項5] 固定砥粒と併用しない研磨に用いられる請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨スラリー。
- [請求項6] 金属酸化物からなる砥粒を含有する第1剤と、過マンガン酸塩を含有する第2剤とを有する研磨材であって、
- 前記第2剤が、過マンガン酸塩以外の無機化合物を更に含有し、
- 前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである、研磨材。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨スラリー、又は、請求項6に記載の研磨材の第1剤及び第2剤を混合して得られる研磨スラリーを用い、被研磨物としてモース硬度で硬度8以上の高硬度材料を研磨する研磨物の製造方法。

[請求項8] 固定砥粒を使用しない、請求項7に記載の研摩物の製造方法。

[請求項9] 金属酸化物からなる砥粒と、過マンガン酸塩と、過マンガン酸塩以外の無機化合物とを含有する研摩スラリーの、モース硬度8以上である高硬度材料の研摩への使用であって、

前記無機化合物は、前記過マンガン酸塩の1.0質量%水溶液に該無機化合物を、該無機化合物添加後の該過マンガン酸塩の水溶液において1.0質量%を占めるように添加して得られる溶液の酸化還元電位が、該過マンガン酸塩水溶液の酸化還元電位よりも高いものである、研摩スラリーの使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(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, H01L21/304

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 101608098 A (ANJI MICROELECTRONICS CO., LTD.), 23 December 2009 (23.12.2009), claims; page 5, line 1 to page 7, line 6; examples 1 to 25; effect example 1; tables 1, 2 (Family: none)	1-5, 7-9 6
X Y	CN 101684393 A (ANJI MICROELECTRONICS CO., LTD.), 31 March 2010 (31.03.2010), claims; page 5, line 3 to page 6, the last line; examples 1 to 16; effect example 1; tables 1 to 3 (Family: none)	1-5, 7-9 6

☒ 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
15 February 2017 (15.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

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/JP2017/001342

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-513991 A (Cabot Microelectronics Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; paragraphs [0004] to [0035]; example 10; table 10 & WO 2009/111001 A2 claims; paragraphs [0004] to [0035]; example 10; table 10 & EP 2255379 A2 & US 2008/0153292 A1 & KR 10-2011-0007118 A & CN 102017093 A	1, 2, 4-9 6 3
X A	JP 2012-248569 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0018] to [0047]; examples; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	WO 2012/165376 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraphs [0011] to [0052]; examples; table 1 & US 2014/0094032 A1 claims; paragraphs [0011] to [0052]; examples; table 1 & DE 112012002344 T & CN 103503118 A & KR 10-2014-0019372 A	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	JP 2015-229750 A (Konica Minolta, Inc.), 21 December 2015 (21.12.2015), claims; paragraphs [0013] to [0054]; examples; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	WO 2013/035539 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims; paragraphs [0016] to [0048]; examples; table 1 & US 2014/0187043 A1 claims; paragraphs [0016] to [0053]; examples; table 1 & DE 112012003686 T & CN 103782370 A & KR 10-2014-0062107 A	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
A	WO 2013/054883 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), entire text & US 2014/0242750 A1 entire text & EP 2767568 A1 & CN 103890127 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001342

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tadashi HASEGAWA et al., "Sanka Mangankei Slurry o Mochiita SiC Tankessho Kiban no Seimitsu Kako -Mippeigata Kako Kankyo Control CMP Sochi ni yoru Kako Tokusei", Proceedings of the Meeting of Japan Society of Precision Engineering, vol.2011, 11 March 2011 (11.03.2011), pages 375 to 376, E33	1-9

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, H01L21/304(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, H01L21/304

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 Y	CN 101608098 A (ANJI MICROELECTRONICS CO LTD) 2009.12.23, 特許請求の範囲、5頁1行目-7頁6行目、実施例1-25、 効果実施例1、表1、2 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
X Y	CN 101684393 A (ANJI MICROELECTRONICS CO LTD) 2010.03.31, 特許請求の範囲、5頁3行目-6頁最終行、実施例1-16、 効果実施例1、表1-3 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6

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

15.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

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）

岡山 太一郎

4Z

3843

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 Y A	JP 2011-513991 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 2011. 04. 28, 特許請求の範囲、【0004】－【0035】段落、実施例10、 表10 & WO 2009/111001 A2 特許請求の範囲、【0004】－【0035】段落、実施例10、 表10 & EP 2255379 A2 & US 2008/0153292 A1 & KR 10-2011-0007118 A & CN 102017093 A	1, 2, 4-9 6 3
X A	JP 2012-248569 A (旭硝子株式会社) 2012. 12. 13, 特許請求の範囲、【0018】－【0047】段落、実施例、表1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	WO 2012/165376 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 12. 06, 特許請求の範囲、【0011】－【0052】段落、実施例、表1 & US 2014/0094032 A1 特許請求の範囲、【0011】－【0052】段落、実施例、表1 & DE 112012002344 T & CN 103503118 A & KR 10-2014-0019372 A	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	JP 2015-229750 A (コニカミノルタ株式会社) 2015. 12. 21, 特許請求の範囲、【0013】－【0054】段落、実施例、表1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
X A	WO 2013/035539 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 03. 14, 特許請求の範囲、【0016】－【0048】段落、実施例、表1 & US 2014/0187043 A1 特許請求の範囲、【0016】－【0053】段落、実施例、表1 & DE 112012003686 T & CN 103782370 A & KR 10-2014-0062107 A	1, 2, 4, 5, 7-9 3, 6
A	WO 2013/054883 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2013. 04. 18, 全文 & US 2014/0242750 A1 全文 & EP 2767568 A1 & CN 103890127 A	1-9
A	長谷川正 他, 酸化マンガ系スラリーを用いたSiC単結晶基板 の精密加工－密閉型加工環境コントロールCMP装置による加工 特性, 精密工学会大会学術講演会講演論文集, vol. 2011, 2011. 03. 11, p. 375-376, E33	1-9