

(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
2025年4月3日(03.04.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/070705 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/034606

(22) 国際出願日: 2024年9月27日(27.09.2024)

(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:

PCT/JP2023/035232 2023年9月27日(27.09.2023) JP

PCT/JP2024/019443 2024年5月27日(27.05.2024) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 (JP).

(72) 発明者: 石島 響 (ISHIJIMA, Hibiki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 (JP). 海老原 結女 (EBIHARA, Yume); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 (JP). 三井 滋 (MITSUI, Shigeru); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台2丁目9番地SRDビル (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION HAVING EXCELLENT STORAGE STABILITY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 保存安定性に優れた研磨用組成物及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a polishing composition which is used for polishing a silicon wafer and can improve polishing speed and storage stability. [Solution] Provided is a polishing composition that contains an aqueous dispersion of silica particles, wherein the Rsp value, which is derived from relaxation times determined from pulse NMR measurements of the aqueous dispersion of silica particles and pure water, is not less than 0.01 and less than 0.15. Rsp=(Rav-Rb)/(Rb) Rsp is an indicator that indicates the affinity of silica particles for water. Rav is the inverse of the relaxation time for an aqueous dispersion of silica particles in which the silica concentration is 5 mass%. Rb is the inverse of the relaxation time for pure water.

(57) 要約: 【課題】 シリコンウエハの研磨に用いて高い研磨速度と保存安定性を向上する事が可能な研磨用組成物の提供。【解決手段】 シリカ粒子水分散液を含む研磨用組成物であって、該シリカ粒子水分散液及び純水のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出される下記Rsp値が0.01以上且つ0.15未満である、研磨用組成物: $Rsp = (Rav - Rb) / (Rb)$ 。Rspはシリカ粒子の水への親和性を示す指標であり、Ravはシリカ濃度が5質量%のシリカ粒子水分散液の緩和時間の逆数であり、Rbは純水の緩和時間の逆数である。



WO 2025/070705 A1

明 細 書

発明の名称：保存安定性に優れた研磨用組成物及びその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、シリカ系砥粒を用いた研磨用組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリカ系砥粒を用いた研磨用組成物がシリコンウエハの研磨に用いられている。研磨用組成物は、一般に、水等の水性媒体に、シリカ系砥粒を含み、さらにアルカリ性化合物、水溶性化合物、キレート剤、酸化剤、金属防蝕剤等を任意に含むものである。

高い研磨速度による研磨時間の短縮を目的として、シリカ砥粒の分散状態でのパルスNMRの緩和時間の逆数とシリカ砥粒の総表面積との関係から求められる、水との親和性を示す関数を用いて定義した研磨用組成物が開示されている（特許文献1参照）。

また砥粒として含まれるシリカ粒子のBET比表面積とパルスNMR法による比表面積との関係を定義した研磨用組成物が開示されている（特許文献2参照）。

さらに、NMR緩和時間を砥粒の溶媒親和性を用いて評価した研磨用組成物が開示されている（特許文献3、4参照）。

シリカ粒子の分散液のパルスNMRの測定値 $R_{sp} = (R_{av} - R_b) / (R_b)$ が0.15～0.7であり、且つ該シリカ粒子の形状係数 $SF1 = (\text{粒子の最大径を直径とする円の面積}) / (\text{投影面積})$ が1.20～1.80であることで研磨速度の向上と、研磨表面が良好になる研磨用組成物が開示されている（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018/116890号

特許文献2：国際公開第2015/152151号

特許文献3：特開2017-117894公報

特許文献4：国際公開第2018/012174号

特許文献5：国際公開第2020/091000号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、シリコンウエハの研磨に用いた時に高い研磨速度を達成するとともに、保管または輸送時の保存安定性が向上した研磨用組成物を提供することを課題とする。

本発明者らは、パルスNMR測定で得られる緩和時間から導き出されたRsp値を指標とするシリカ粒子表面への水分子拘束量に着目し、該Rsp値が所定範囲にあるシリカ粒子を砥粒として用いることで、高い研磨性能を維持しつつ、研磨用組成物の保存安定性が良好になることを見出したものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本願発明は第1観点として、シリカ粒子水分散液を含む研磨用組成物であって、該シリカ粒子水分散液及び純水のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出される下記Rsp値が0.01以上かつ0.15未満である、研磨用組成物：

$$R_{sp} = (R_{av} - R_b) / (R_b)$$

ただし、Ravはシリカ濃度が5質量%のシリカ粒子水分散液の緩和時間の逆数であり、Rbは純水の緩和時間の逆数である、

第2観点として、前記シリカ粒子は、動的光散乱法により測定した平均二次粒子径が40～200nmであり、窒素ガス吸着法により測定した平均一次粒子径が20～100nmである、第1観点到記載の研磨用組成物、

第3観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子水分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃～-80℃にて凍結し、さらに5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥

して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、熱重量分析において室温から700℃まで加熱したときの質量減少量と水分子の分子量とから下記式にて算出されるシラノール基量が0.1~1.5 mmol/gである、第1観点に記載の研磨用組成物、

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M2 - M1) \div M_{H_2O} \div (M0 - M1) \times 1000$$

ただし、M0は加熱前の熱重量分析に供したシリカ粒子粉末の質量を、M1は200℃に到達した時点の質量減少量を、M2は700℃に到達した時点の質量減少量を、M_{H₂O}は水分子の分子量をそれぞれ表す、

第4観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子を接触させてイオン交換した処理液を-70℃~-80℃にて凍結し、さらに5 Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末は、乾式密度測定により測定した密度が2.20~2.35 g/cm³である、第1観点に記載の研磨用組成物、

第5観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子水分散液を接触させてイオン交換した処理液を140℃にて2時間加熱し、さらに290℃で1時間加熱して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、窒素ガス吸着法に基づく比表面積 (S_{N₂}) に対する水蒸気吸着法に基づく比表面積 (S_{H₂O}) の比 (S_{H₂O}/S_{N₂}) が0.10~0.65である、第1観点に記載の研磨用組成物、

第6観点として、前記シリカ粒子水分散液が、温度140℃以上260℃未満の熱履歴を経たものである、第1観点乃至第4観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第7観点として、前記シリカ粒子の濃度が1~40質量%である、第1観点乃至第5観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第8観点として、研磨用組成物が更に、酸性化合物、塩基性化合物、水溶性化合物、キレート剤、酸化剤、及び金属防蝕剤からなる群より選ばれる少

なくとも1種の添加剤を含む、第1観点乃至第7観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第9観点として、前記塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩及び含窒素塩基性化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物である、第8観点に記載の研磨用組成物、

第10観点として、前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤又はホスホン酸系キレート剤である、第8観点に記載の研磨用組成物、

第11観点として、研磨用組成物のpHが1～12である、第1観点乃至第10観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第12観点として、研磨用組成物を50℃で28日加熱保管する試験において、

50℃で28日加熱保管前の研磨用組成物の動的光散乱法により測定した平均二次粒子径に対して、

50℃で28日加熱保管後の研磨用組成物の動的光散乱法により測定した平均二次粒子径の増加率が、5%未満である、第1観点乃至第11観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第13観点として、研磨用組成物が、シリコンウエハ又はデバイスウエハの研磨に用いるものである、第1観点乃至第12観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物、

第14観点として、前駆体としてのコロイド状シリカ分散液を用意する工程、及び、

前記前駆体を温度140℃以上260℃未満で加熱することで前記シリカ粒子水分散液を得る工程を含む、第1観点乃至第13観点のいずれか1つに記載の研磨用組成物の製造方法である。

第15観点として、溶媒及びシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液であって、前記シリカ粒子分散液及びブランク溶液の Puls NMR 測定で得られる緩和時間より導き出される下記 R_{sp} 値が 0.01 以上且つ 0.15 未満であ

る、シリカ粒子分散液：

$$R_{sp} = (R_{av} - R_b) / (R_b)$$

ただし、 R_{av} はシリカ濃度が5質量%のシリカ粒子分散液の緩和時間の逆数であり、 R_b はブランク溶液の緩和時間の逆数である、

第16観点として、前記溶媒が水を含む、第15観点到記載のシリカ粒子分散液、

第17観点として、前記シリカ粒子は、動的光散乱法により測定した平均二次粒子径が40~200nmであり、窒素ガス吸着法により測定した平均一次粒子径が20~100nmである、第15観点到記載のシリカ粒子分散液、

第18観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃~-80℃にて凍結し、さらに5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、熱重量分析において室温から700℃まで加熱したときの質量減少量と水分子の分子量とから下記式にて算出されるシラノール基量が0.1~1.5mmol/gである、第15観点到記載のシリカ粒子分散液、

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M_2 - M_1) \div M_{H_2O} \div (M_0 - M_1) \times 1000$$

ただし、 M_0 は加熱前の熱重量分析に供したシリカ粒子粉末の質量を、 M_1 は200℃に到達した時点の質量減少量を、 M_2 は700℃に到達した時点の質量減少量を、 M_{H_2O} は水分子の分子量をそれぞれ表す、

第19観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃~-80℃にて凍結し、さらに5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末は、乾式密度測定により測定した密度が2.20~2.35g/cm³である、第15観点到記載のシリカ粒子分散液、

第20観点として、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を140℃にて2時間加熱し、さらに290℃で1時間加熱して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、窒素ガス吸着法に基づく比表面積 (S_{N_2}) に対する水蒸気吸着法に基づく比表面積 (S_{H_2O}) の比 (S_{H_2O}/S_{N_2}) が0.10~0.65である、第15観点到記載のシリカ粒子分散液、

第21観点として、前記シリカ粒子分散液が、温度140℃以上260℃未満の熱履歴を経たものである、第15観点到第20観点的いずれか1つに記載のシリカ粒子分散液、

第22観点として、前記シリカ粒子の濃度が1~40質量%である、第15観点到第20観点的いずれか1つに記載のシリカ粒子分散液、

第23観点として、前駆体としてのコロイド状シリカ分散液を用意する工程、及び、

前記前駆体を温度140℃以上260℃未満で加熱することで前記シリカ粒子分散液を得る工程を含む、

第15観点到第22観点的いずれか1つに記載のシリカ粒子分散液の製造方法である。

発明の効果

[0006] 本発明は、砥粒に用いるシリカ粒子に関して、これを研磨用組成物に用いる水性媒体に分散した分散液と純水のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出されるRsp値を指標とするシリカ粒子表面への水分子拘束量に着目し、特定のRsp値とすることで高い研磨速度を達成するとともに、研磨用組成物の保存安定性が向上できる事を見出したものである。

研磨速度の高さ(速さ)はウエハの生産効率の向上につながるため、研磨用組成物には高い研磨速度を実現できることが求められる。また、研磨用組成物に含まれるシリカ粒子の保存安定性が悪いと、保管又は輸送時にシリカ粒子が凝集して微小異物が発生し、研磨時に研磨速度の低下やデフェクト(欠陥)の発生及び増加の要因となり得ることから、保存安定性が高いことも

求められる。

[0007] 研磨用組成物中には研磨砥粒としてシリカ粒子が含まれている。シリカ粒子はその表面状態により、該粒子表面と研磨用組成物中の水性媒体との相互作用が変化し、この相互作用の変化は研磨組成物の研磨速度や保存安定性に影響を及ぼす。

研磨用組成物中の研磨砥粒としてのシリカ粒子において、その粒子表面や周囲に存在する水は、状態別に結合水と自由水に分類される。自由水は、シリカ粒子の周辺に存在するがシリカ粒子と相互作用せずにフリーな状態で存在している水を指す。一方、結合水は、シリカ粒子表面のシラノール基によりシリカ粒子に水素結合している水を指す。この結合水は、シリカ粒子が水との接触を良好に担保するために重要な役割を果たす。

[0008] 水分子の状態（挙動）は、パルスNMR測定による水分子のプロトンの緩和時間から知ることができる。

核磁気共鳴（NMR）における緩和機構には、吸収したエネルギーの放出過程と、揃っていた核スピンの歳差運動の位相がばらばらになる過程があり、前者をスピン-格子緩和（縦緩和）、その緩和時間をT1、後者をスピンスピン緩和（横緩和）、その緩和時間をT2と呼んでいる。

T1緩和においては、分子運動の速さと共鳴周波数が同じ程度の時に最も緩和が生じやすい。例えば、シリカ粒子に接触していない自由な水分子（自由水）と、シリカ粒子に接触している水分子（結合水）は、磁場変化に対する応答時間、即ち緩和時間が異なるものとなる。この場合、緩和時間が短いという事は、水と接触する粒子表面が大きく、粒子の分散性が高いと考えられる。

また、T2緩和においては、磁気的な相互作用により緩和が生じる。パルスNMRによる緩和時間の測定は、T2緩和の差を利用した測定法と言える。

この結合水が特定の範囲に存在する事により研磨において、研磨速度と保存安定性に有効に機能する。

[0009] 本発明では研磨砥粒としてのシリカ粒子と、研磨用組成物における水性媒体との親和性を高度にコントロールする事により、特にシリコンウエハ研磨において、研磨速度の向上と保存安定性の向上の両立を達成する事ができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳述する。なお本発明において、シリカ粒子分散液は、水又は有機溶媒、又は、水と有機溶媒との混合溶媒にシリカ粒子を分散させたものであり、水にシリカ粒子を分散させたシリカ粒子水分散液、有機溶媒にシリカ粒子を分散させたシリカ粒子有機溶媒分散液、及び水と有機溶媒との混合溶媒にシリカ粒子を分散させたシリカ粒子混合溶媒分散液をコロイド状シリカ分散液やシリカゾルと称し、また、シリカ粒子をコロイド状シリカ（コロイダルシリカ）と称することがある。

[0011] 〈R s p値〉

本発明はシリカ粒子水分散液を含む研磨用組成物であって、該シリカ粒子水分散液及び純水のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出される下記R s p値が0.01以上且つ0.15未満である、研磨用組成物を対象とし、また本発明は溶媒及びシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液であって、シリカ粒子分散液及び溶媒（例えば純水）のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出される下記R s p値が0.01以上且つ0.15未満である、シリカ粒子分散液を対象とする。

$$R s p = (R a v - R b) / (R b)$$

上記R s p値は、シリカ粒子の溶媒への親和性、特に水分子との親和性を示す指標であり、R a vはシリカ濃度が5質量%のシリカ粒子分散液（例えばシリカ粒子水分散液）の緩和時間の逆数であり、R bは溶媒（例えば純水）の緩和時間の逆数である。

上記R s p値は、例えば0.03～0.15未満、0.05～0.15未満、0.01～0.14、0.03～0.14、0.05～0.14、又は0.07～0.14とすることができる。

上記 R_{sp} 値が 0.01 以上であることにより、シリカ粒子が適度な水親和性を有するため溶媒中又は研磨用組成物中で分散性を維持することができる。また、 R_{sp} が 0.15 未満であることにより、シリカ粒子の表面近傍に拘束される水分子のヒドロキシ基 (OH^-) が少なく、研磨用組成物にした際に該ヒドロキシ基によるシリカ粒子表面の過度な溶解を抑制することができる。その結果、水性媒体（水）中におけるシリカ粒子の凝集が抑制され、該シリカ粒子を含む研磨用組成物をシリコンウエハの研磨に用いた時の研磨速度が向上するとともに、該研磨用組成物の保存安定性が向上する。

[0012] 本手法（パルス NMR）の測定原理は、粒子表面に接触または吸着している溶媒分子と溶媒バルク中の溶媒分子（粒子表面と接触していない自由な状態の溶媒分子）とでは、磁場の変化に対する応答が異なることに基づいている。

液体分子に磁場の変化を与えると、励起状態から基底状態に移行する際にエネルギー移動が発生する。一般に粒子表面に吸着している液体分子（溶媒分子）は、該粒子を介してエネルギー移動が生じ、一方、バルク液中の液体分子（溶媒分子）は介するものがないためエネルギー移動が生じづらい。その結果、粒子表面に吸着している液体分子（溶媒分子）の NMR 緩和時間は、バルク液中の分子の緩和時間よりも短時間となる。

[0013] また、シリカ粒子分散液（例えばシリカ粒子水分散液）で測定される緩和時間は、シリカ粒子表面上の液体体積濃度と、自由状態（バルク液中ではあるが、粒子表面に吸着されていない液体）の液体体積濃度を反映した二つの緩和時間の平均値である。

ここで、緩和時定数 R は、緩和時間 T の逆数であり、

$$R_{av} = (P_s * R_s) + (P_b * R_b)$$

により求められる。

R_{av} : 平均緩和時定数、即ちシリカ粒子分散液（例えばシリカ粒子水分散液）の緩和時間の逆数である。

P_s : 粒子表面上の液体の体積濃度、即ちシリカ粒子分散液（例えばシリ

カ粒子水分散液)の体積濃度である。

R_s : 粒子表面への吸着した液体分子の緩和時定数、即ち粒子表面への吸着した液体分子の緩和時間の逆数である。

P_b : バルク液の体積濃度、即ちシリカ粒子分散液(例えばシリカ粒子水分散液)において、シリカ粒子を除いたブランク溶液(本発明では例えば水分散液の場合は純水を用い、有機溶媒分散液又は水と有機溶媒との混合溶媒分散液の場合は含有溶媒の組成比を合わせた溶媒を用いる)の体積濃度である。

R_b : バルク液体分子の緩和時定数、即ちブランク溶液(例えば純水)の緩和時間の逆数である。

[0014] 上記シリカ粒子分散液(例えばシリカ粒子水分散液)の Puls NMR の測定値は、 $R_{sp} = (R_{av} - R_b) / (R_b)$ として求められる。

R_{av} 、 R_b は X i g o n a n o t o o l s 社製の Puls NMR 装置(商品名) A c o r n a r e a を用いて測定した緩和時間(横緩和時間 T_2 、具体的には、シリカ砥粒を分散させた後の NMR 緩和時間、及びブランク溶液(例えば純水)の NMR 緩和時間)の逆数である。

測定条件は、磁場 : 0.3 T、測定周波数 13 MHz、測定核 : ^1H NMR、測定方法 : CPMG Pulsシーケンス法、サンプル量 0.77 mL、温度 : 30°C とする事ができる。

R_{sp} は粒子表面の溶媒との親和性の指標となる。尚、シリカ粒子の比表面積が同じ場合はこの値 (R_{sp}) が大きい程、溶媒との親和性が高いことを示し、特に溶媒が水系の場合は親水性が高いことを示す。

[0015] 〈粒子径〈平均一次粒子径、平均二次粒子径〉〉

コロイド状シリカ分散液の平均一次粒子径とは、分散質であるシリカ粒子の平均一次粒子径をいう。

本発明において、コロイド状シリカ分散液(シリカ粒子)の平均一次粒子径は、特に断りのない限り、窒素ガス吸着法(BET法)により測定して得られる比表面積から換算される粒子径をいう。

窒素ガス吸着法（BET法）により測定して得られる比表面積径（平均粒子径（比表面積径） D （nm））は、窒素ガス吸着法で測定される比表面積 S （ m^2/g ）から、 D （nm） $=2720/S$ の式によって与えられる。

本発明において、シリカ粒子の平均一次粒子径は例えば20～100nmであり、また例えば20～85nm、30～70nm、又は35～60nmとすることができる。シリカ粒子の平均一次粒子径が20nm以上であることにより、シリコンウエハの研磨に用いた時にシリコンウエハと研磨パッドの両方に接触するため研磨速度を向上できる。また、ブラウン運動によるシリカ粒子の移動距離が過度に大きくなることを抑制できるため、研磨用組成物中でのシリカ粒子同士の接触頻度が低下して保存安定性を向上できる。シリカ粒子の平均一次粒子径が100nm以下であることにより、シリコンウエハの研磨に用いた時にシリコンウエハ表面にシリカ粒子がこすり付けられたときに生じる傷によるデフェクトの発生を低減できる。また、シリカ粒子が研磨用組成物中で沈降し、保管容器の底でシリカ粒子同士が癒着することを防ぐため、研磨用組成物の保存安定性が向上する。

[0016] なお、シリカ粒子分散液中又は研磨用組成物中のシリカ粒子は、動的光散乱法による測定により、平均二次粒子径とともにその分散状態（シリカ粒子が分散状態にあるか、又は凝集状態にあるか）を判断することができる。

平均二次粒子径は、二次粒子径（分散粒子径）の平均値を表しており、完全に分散している状態の平均二次粒子径は、平均一次粒子径（窒素ガス吸着法（BET法）又はシアーズ法により測定して得られる比表面積径であり、一次粒子径の平均値を表す）の1.2～2倍程度であると言われている。そして、平均二次粒子径／平均一次粒子径の値が大きくなるほど、媒体中のシリカ粒子が凝集状態になっていると判断できる。

本発明において、シリカ粒子、すなわち例えばコロイド状シリカ分散液（コロイダルシリカ粒子）の動的光散乱法による平均二次粒子径は例えば40～200nmであり、又は40～150nm、40～100nm、又は50～80nmとすることができる。平均二次粒子径が上記範囲であることによ

り、研磨用組成物中のシリカ粒子の凝集を抑制することができる。この結果、シリコンウエハの研磨に用いた時の研磨速度をより一層向上させることができると共に、研磨用組成物の保存安定性を向上することができる。なお、本発明において、前記シリカ粒子の動的光散乱法による平均二次粒子径は、ISO 22412:2017に準拠し、(商品名)ゼータサイザーナノ(Malvern Panalytical社製)装置にて測定したものである。また、平均二次粒子径は、動的光散乱法により測定されるZ平均粒子径を指す。

[0017] 〈多価金属不純物〉

本発明のシリカ粒子水分散液を含む研磨用組成物は、研磨用組成物に含まれる多価金属不純物量が $1\sim 100\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ 、 $1\sim 50\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ 、又は $1\sim 40\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ とすることができる。

本発明のシリカ粒子分散液は、シリカ粒子分散液に含まれる多価金属不純物量が $1\sim 100\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ 、 $1\sim 50\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ 、又は $1\sim 40\text{ ppm}/\text{SiO}_2$ とすることができる。

研磨用組成物に含まれる多価金属不純物量が上記範囲であることにより、多価金属不純物のシリカ粒子内からの溶出による研磨用組成物のpH若しくは電解質濃度の変化、又は研磨用組成物中でカチオン化した多価金属がシリカ粒子の凝集剤として働くことによるシリカ粒子の分散安定性の悪化を抑制することができる。

シリカ粒子分散液に含まれる多価金属不純物量が上記範囲であることにより、多価金属不純物のシリカ粒子内からの溶出によるシリカ粒子分散液のpH若しくは電解質濃度の変化、又はシリカ粒子分散液中でカチオン化した多価金属がシリカ粒子の凝集剤として働くことによるシリカ粒子の分散安定性の悪化を抑制することができる。

また、シリカ粒子分散液に含まれる多価金属不純物量が上記範囲であることにより、シリカ粒子に含まれる多価金属不純物量を制御することができ、シリカ粒子の骨格を構成するSi-O-Si結合のネットワークが緻密とな

り、ヒドロキシ基によるシリカ粒子表面の過度な溶解を抑制することができる。この結果、シリコンウエハの研磨に用いた時の研磨速度をより一層向上させることができると共に、研磨用組成物の保存安定性を向上することができる。

[0018] 上記多価金属不純物としては鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、鉛等が挙げられる。多価金属不純物量の分析は研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に対して前処理を行い、該組成物又は分散液中に含まれるシリカ粒子を完全に溶解させた後に、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）や誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）、原子吸光分析（AA）などにより行うことができる。

シリカ粒子を溶解させるための前処理は例えば次の工程により実施できる。研磨用組成物又はシリカ粒子分散液中に含まれるシリカ粒子1gに対し38質量%フッ化水素酸水溶液を36mL、61質量%の硝酸を6mL及び96質量%の硫酸を0.3mL添加し、得られた混合溶液を、マイクロ波式試料前処理装置を用いて210℃で15分間処理することでシリカ粒子を溶解させたのち、その分解液を回収する。回収した分解液を溶媒が揮発して乾固するまで大気圧下にて120℃で加熱して乾固物を得る。得られた乾固物に61質量%の硝酸0.3mLを添加したのち純水を乾固物、硝酸および純水の総質量が3gとなるように添加して、金属不純物量分析用サンプルを得る。

[0019] 〈シラノール基量〉

本発明の研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子は所定のシラノール基量を有するものとすることができる。すなわち、該シリカ粒子を含むコロイド状シリカ分散液を5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、熱重量分析において室温から700℃まで加熱したときの質量減少量と水分子の分子量とから下記式にて算出されるシラノール基量が、例えば0.1~1.5mm

0.1/g、0.3~1.5 mmol/g、0.5~1.5 mmol/g、0.3~1.4 mmol/g、0.5~1.4 mmol/g、0.3~1.3 mmol/g、又は0.3~1.3 mmol/gであるものとすることができる。

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M2 - M1) \div M_{H_2O} \div (M0 - M1) \times 1000$$

ただし、M0は加熱前の熱重量分析に供したシリカ粒子粉末の質量を、M1は200℃に到達した時点の質量減少量を、M2は700℃に到達した時点の質量減少量を、M_{H₂O}は水分子の分子量をそれぞれ表す。

[0020] なお上記凍結乾燥によりシリカ粒子粉末を得るには、まず対象とするシリカ粒子分散液を、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に接触させて、イオン交換処理液を得る。該イオン交換液を-70℃~-80℃にて凍結させ、これを5 Pa以下の圧力下にて、室温で凍結乾燥して分散媒を除去し、目的とするシリカ粒子粉末を得ることができる。

[0021] シリカ粒子の表面にはシラノール基が存在し、シラノール基は水素結合により水を吸着しやすい。そのため、加熱による質量減少量からシリカ粒子のシラノール基量を定量するには、上記のように吸着した水が脱離する約200℃まで加熱して除去することが好ましい。

また、シリカ粒子の有するシラノール基量が上記、例えば1.5 mmol/gよりも多いと、2つのシリカ粒子が接触したときに粒子間で結合が生じやすくなり、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液の安定性が悪化する。シリカ粒子の有するシラノール基量が上記、例えば0.1 mmol/gよりも少ないと、シリカ粒子表面が極性溶媒中で十分に溶媒和されないことにより分散性を維持できず凝集沈殿するため、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液の安定性が悪化する。

[0022] 〈密度〉

本発明の研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子は、所定の密度を有するものとすることができる。すなわち該シリカ粒子を含むコ

ロイド状シリカ分散液を5 Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末は、乾式密度測定により測定した密度が、例えば $2.20 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.22 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.25 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.27 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.25 \sim 2.33 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.25 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ 、又は $2.27 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ とすることができる。

なお上記凍結乾燥によりシリカ粒子粉末を得る手順は、〈シラノール基量〉の定量に関して記載した手順と同様である。

[0023] 研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子の密度が 2.20 g/cm^3 以上、又は 2.25 g/cm^3 以上であることにより、シリカ粒子の骨格を構成するSi-O-Si結合のネットワークが緻密となり、金属イオンなどの不純物の吸着脱離が抑制されることで、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液のpH、電解質濃度または組成バランスの変動によるシリカ粒子の分散性悪化を防ぐことができる。また、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子の密度が 2.35 g/cm^3 以下であることにより、研磨用組成物中又はシリカ粒子分散液中でシリカ粒子が沈降してシリカ粒子同士が結合することや容器への癒着を抑制することができる。この結果、シリコンウエハの研磨に用いた時の研磨速度をより一層向上させることができると共に、研磨用組成物の保存安定性を向上することができる。

[0024] 〈水蒸気吸着法に基づく比表面積と窒素ガス吸着法に基づく比表面積の比〉

本発明の研磨用組成物又はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子は、所定の水蒸気吸着法に基づく比表面積と窒素ガス吸着法に基づく比表面積の比を有するものとすることができる。すなわち、該シリカ粒子を含むコロイド状シリカ分散液を大気下で加熱乾燥して分散媒を除去して得られるシリカ粒子粉末について、〈粒子径〈平均一次粒子径、平均二次粒子径〉〉に記載の窒素ガス吸着法（BET法）に基づく比表面積（ S_{N_2} ）に対する水蒸気吸着量と相対湿度の関係からBET解析により得られる水蒸気吸着法に基づく比表面積（ S_{H_2O} ）の比（ S_{H_2O}/S_{N_2} ）が、例えば $0.10 \sim 0.65$ 、 $0.$

1.5~0.65、0.20~0.65、0.10~0.60、0.10~0.50、0.10~0.40、0.20~0.60、0.25~0.60、0.25~0.50又は0.25~0.40とすることができる。水蒸気吸着法に基づく比表面積 (S_{H_2O}) は、水蒸気吸脱着測定装置を用いて測定したシリカ粒子の水蒸気吸着量と相対湿度を相対湿度0.20~0.35の範囲にてBET解析を実施し求めることができる。

[0025] なお上記加熱乾燥によりシリカ粒子粉末を得るには、まず対象とするシリカ粒子分散液を、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に接触させて、イオン交換処理液を得る。該イオン交換液を140℃2時間加熱することで分散媒の大部分を除去したあと290℃1時間加熱して完全に分散媒を除去し、乳鉢で10分間粉砕することで、目的とするシリカ粒子粉末を得ることができる。

[0026] <シラノール基量>の定量と同様にシリカ粒子の表面にはシラノール基が存在し、シラノール基は水素結合により水を吸着しやすい。そのため、水蒸気吸着法に基づく比表面積を定量するには、測定直前に上記のように吸着した水が脱離する200℃で1時間加熱して除去することが好ましい。また水蒸気吸着法に基づく比表面積と窒素ガス吸着法に基づく比表面積の比が上記、例えば0.65より大きいと、シリカ粒子表面の親水性が高く組成物中のヒドロキシ基 (OH^-) が多く粒子表面に吸着し、シリカ粒子表面のシラノール結合が開裂して溶解が進行することがある。シリカ粒子の溶解が進行するとシリカ粒子内部の活性の高いシラノール基がシリカ粒子表面に露出してシリカ粒子同士の凝集が進み、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液の保存安定性が悪化する虞がある。一方、上記、例えば0.10より小さいと、シリカ粒子表面の親水性が低く極性溶媒中で十分に溶媒和されないことにより分散性を維持できず凝集沈殿するため、研磨用組成物又はシリカ粒子分散液の安定性が悪化する虞がある。

[0027] <シリカ粒子分散液の製造>

本発明に用いられるコロイド状シリカ分散液（シリカゾル）の製造方法は

、活性珪酸を得る工程（Ⅰ）、前駆体シリカゾルを用意する工程（ⅠⅠ）、前記前駆体シリカゾルをさらに加熱する工程（ⅠⅠⅠ）、得られたシリカゾルを濃縮する工程（ⅠⅤ）に大別する事ができる。

[0028] 《工程（Ⅰ）》

活性珪酸を得る工程（Ⅰ）は、活性珪酸を得る工程（a 1）と、それを高純度化する工程（a 2）に分けられる。上記のうち工程（a 1）は必須であり、工程（a 2）は必須ではないが所望により行われる。

[0029] 例えば、工程（a 1）及び工程（a 2）は下記のように実施できる。

工程（a 1）：シリカに対して、シリカ以外の金属酸化物を300～10000 ppmの比率にて含有するアルカリ金属珪酸塩水溶液を、珪酸塩に由来するSiO₂分として1～6質量%の濃度になるよう純水で希釈したのち、水素型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより、SiO₂濃度1～6質量%の活性珪酸の水溶液を得る。

工程（a 2）：工程（a 1）で得られた活性珪酸水溶液に、例えば塩酸、硫酸、硝酸、又はリン酸などの鉱酸から選ばれる酸を添加し、pHを1～2に調整し、12時間以上放置する。これにより、シリカ以外の金属酸化物を溶解してイオン化させたのち、水素型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることで溶解した金属イオンを除去したのち、水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることでアニオンを除去したSiO₂濃度1～6質量%の精製された活性珪酸を得る。

[0030] 上記工程（a 1）では、アルカリ金属珪酸塩として、安価な工業製品であるSiO₂/Na₂Oモル比が2～4程度のナトリウム水ガラスを用いるのが好ましい。該水ガラスに含まれる不純物として、比較的含有量の多い多価金属の主なものはアルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム等である。

アルカリ金属珪酸塩水溶液を上記水素型強酸性陽イオン交換樹脂に接触させるには、このイオン交換樹脂充填のカラム中を、前記アルカリ金属珪酸塩水溶液を通液させることにより好ましく行うことができる。カラム通過液は、SiO₂濃度1～6質量%、好ましくは2～6質量%の活性珪酸の水溶液と

して回収される。

用いられる水素型陽イオン交換樹脂の量としては、アルカリ金属珪酸塩水溶液中のアルカリ金属イオンの全量を水素イオンで交換するに十分な量でよく、具体的には水素型陽イオン交換樹脂の交換容量が、アルカリ金属珪酸塩水溶液に含まれるアルカリ金属イオンの全量に対して当量基準で1～5倍、1～3倍、又は1～2倍となる量が好ましい。カラムを通過させる速度は1時間当たり1～10程度の空間速度が好ましい。

[0031] 《工程(11)》

前駆体シリカゾルを用意する工程(11)は、例えば以下の工程(b)及び工程(c)を実施する工程であり、あるいは市販のシリカゾルを準備する工程が挙げられる。

工程(b)：工程(1)で得た活性珪酸の水溶液に、ナトリウム又はカリウムの水酸化物の水溶液を添加し、 SiO_2 濃度1～6質量%、 pH 7～10となるよう調整した安定化された活性珪酸の水溶液を得る。

工程(c)：工程(b)で回収された活性珪酸の水溶液を、十分な攪拌下にて温度を110～160℃未満、110～150℃、120～150℃、又は130～150℃に保って0.5～30時間加熱して前駆体シリカゾルを得る。

[0032] なお工程(b)に用いられる水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液は、好ましくは、純度95質量%以上の市販工業製品の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを、陽イオンを除去した工業用水やイオン交換水に、好ましくは2～20質量%濃度となるように溶かすことにより得られる。

[0033] また工程(c)に用いられる装置は、通常の、耐酸性、耐アルカリ性及び耐圧性の容器に攪拌機、温度制御装置、液面感知装置、減圧装置、液供給装置、上記冷却装置等が具備されたものを用いる事ができる。

なお工程(c)では、容器内は液温110～160℃未満に保たれる。

[0034] 《工程(111)》

前駆体シリカゾルをさらに加熱する工程(111)は、以下の工程(d)

、工程（e）及び工程（f）が挙げられる。上記工程のうち工程（f）は必須であり、工程（d）及び工程（e）は必須ではないが所望により行われる。

[0035] 工程（d）又は工程（e）は、工程（f）の前に実施することができる。工程（d）又は工程（e）はどちらか一方のみを実施してもよく、両方を実施してもよく、両方実施しなくてもよい。両方を実施する場合は工程（d）又は工程（e）のどちらを先に実施してもよい。

工程（d）：工程（I I）で得られた前駆体シリカゾル又は下記工程（e）で得られたpHが調整された前駆体シリカゾルを、限外ろ過膜を備えた濃縮器や減圧濃縮器など公知の濃縮装置を用いて、SiO₂濃度が10～40質量%となるまで濃縮する。

工程（e）：工程（I I）で得られた前駆体シリカゾル又は上記工程（d）で得られたSiO₂濃度が調整された前駆体シリカゾルを、水素型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより得られた生成液に、塩基性化合物を添加してpHを7～10に調整する。

[0036] 工程（f）：工程（I I）で得られた前駆体シリカゾル、工程（d）で得られたSiO₂濃度が調整された前駆体シリカゾル、又は工程（e）で得られたpHが調整された前駆体シリカゾルを、十分な攪拌下にて、温度を例えば140～300℃未満、160～280℃、160～260℃、160～240℃、170～240℃、180～240℃、又は190～240℃に保ち、0.5～30時間加熱して、シリカゾルを得る。

なお工程（f）では、容器内は液温160～300℃未満に保たれる。

[0037] 《工程（I V）》

得られたシリカゾルをさらに濃縮する工程（I V）は、工程（I I I）で得られたシリカゾルを10～50質量%まで濃縮する工程である。この工程（I V）は必須ではないが所望により行われる。濃縮には限外ろ過膜を備えた濃縮器や減圧濃縮器など公知の濃縮装置を用いることができる。

[0038] 〈添加剤〉

本発明の研磨用組成物は、砥粒としてのシリカ粒子と水性媒体である水に加え、更に、酸性化合物、塩基性化合物、水溶性化合物、キレート剤、酸化剤、及び金属防蝕剤からなる群より選ばれた少なくとも1種の添加剤を含む事ができる。

本発明のシリカ粒子分散液は、シリカ粒子と水又は有機溶媒、又は、水及び有機溶媒の混合溶媒に加え、更に、酸性化合物及び塩基性化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の添加剤を含む事ができる。

[0039] なお、研磨用組成物から水性媒体である水を除いた固形分の質量割合は、例えば0.01～40質量%、0.01～30質量%、0.01～20質量%、0.1～40質量%、0.1～20質量%、又は0.1～15質量%とすることができ、該固形分中のシリカ粒子の質量割合は、80～100質量%、又は85～99.9質量%とすることができ、なおまた前記研磨用組成物又はシリカ粒子分散液におけるシリカ粒子の質量割合は、1～40質量%、1～30質量%、1～20質量%、又は3～30質量%とすることができ、

研磨用組成物から水性媒体を除いた固形分を0.01質量%以上とすることで、ヒドロキシ基によるシリカ粒子表面の過度な溶解を抑制することができる。研磨用組成物から水性媒体を除いた固形分を40質量%以下とすることで、研磨用組成物中のシリカ粒子個数の増加及び溶媒量の減少によるシリカ粒子同士の接触頻度増加を防ぎ、凝集を抑制することができる。また、研磨用組成物の粘度が過剰に大きくなることを抑制できるため、ハンドリングが容易になる。この結果、研磨用組成物の保存安定性が向上し、保管または輸送が容易となる。

研磨用組成物中又はシリカ粒子分散液の固形分の量は、例えば、組成物を電気炉にて1000℃で1時間加熱し、その残分を秤量することで測定できる。

[0040] 前記酸性化合物としては、塩酸、硫酸、硝酸、又はリン酸などの鉱酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、酒

石酸、酪酸、フマル酸、安息香酸、グリコール酸、プロピオン酸、又はアスコルビン酸などの有機酸等が挙げられる。酸性化合物はこれらから選ばれる一種を単独で使用してもよく、若しくは二種以上の複数を併用してもよい。

[0041] 前記塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩及び含窒素塩基性化合物等が挙げられる。塩基性化合物はこれらから選ばれる一種を単独で使用してもよく、若しくは二種以上の複数を併用してもよい。

上記塩基性化合物のうち、アルカリ金属の水酸化物としては水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等を用いる事が好ましい。アルカリ金属の炭酸水素塩としては炭酸水素ナトリウム若しくは炭酸水素カリウム等を用いる事が好ましい。アルカリ金属の炭酸塩としては炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウム等を用いることが好ましい。含窒素塩基性化合物としてはアンモニアまたは第4級アンモニウム塩を用いることが好ましく、高い研磨速度を達成する観点から第4級アンモニウム化合物を用いることがより好ましい。第4級アンモニウム化合物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化ジエチルジメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、若しくは水酸化テトラメチルアンモニウム又はそれらの塩を用いることができる。その中でも水酸化テトラエチルアンモニウム又はその塩を用いることが好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウム又はその塩を用いることがより好ましい。

上記塩基性化合物は、シリカ粒子に対して、例えば0.1～50質量%、0.1～30質量%、0.1～10質量%、1～50質量%、1～30質量%、又は1～10質量%の割合で研磨用組成物に配合する事ができる。上記塩基性化合物の配合量を上記範囲とすることで、研磨用組成物のpHが過剰に増加または減少することを防ぎ、研磨用組成物の安定性を向上させることができる。

[0042] これら酸性化合物又は塩基性化合物の添加により、本発明に係る研磨用組成物のpHを1～12、1～6、3～6、7～12、7～10、8～11、

又は10～12の範囲に調整することができる。研磨用組成物のpHを上記範囲とすることで、研磨用組成物をシリコンウエハの研磨に用いた時にシリコンウエハ表面のSi結合が酸又は塩基により切断され、シリカ粒子にてシリコンウエハ表面が削られやすくなることで研磨速度を向上させることができる。

また、これら酸性化合物又は塩基性化合物の添加により、本発明に係るシリカ粒子分散液のpHを8～11、8～10、又は9～10の範囲に調整することができる。上記範囲とすることでシリカ粒子の分散性が向上し、溶媒中でのシリカ粒子の凝集を抑制することができる。

[0043] 前記水溶性化合物としては、任意の水溶性化合物を用いる事ができる。例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマー、及びそれらの重合体としてポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、そしてそれらの塩類としてポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸カリウム等が挙げられる。また、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、グリセリン、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド及びその誘導体、ポリメタクリルアミド及びその誘導体、又はカルボキシル基若しくはスルホン酸基変性ポリビニルアルコール等を用いる事ができる。

上記水溶性化合物は、シリカ粒子に対して、例えば0.01～10質量%、0.01～5質量%、0.01～3質量%、0.05～10質量%、0.1～10質量%、又は0.05～5質量%の割合で研磨用組成物に配合することができる。水溶性化合物の配合量を上記範囲とすることで、研磨用組成物に含まれるシリカ粒子の分散安定性を向上させつつ、シリコンウエハの研磨時にはシリコンウエハに付着して荷重負荷が集中するシリコンウエハ表面の凸部以外を保護することによりシリコンウエハの平坦性を向上させることが

できる。

[0044] 前記キレート剤としては、アミノカルボン酸系キレート剤又はホスホン酸系キレート剤を用いる事ができる。

前記アミノカルボン酸系キレート剤としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエレントリアミンペンタ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、1, 3-プロパンジアミンテトラ酢酸、1, 3-ジアミン-2-ヒドロキシプロパンテトラ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、及びエチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸等を挙げることができる。

また前記ホスホン酸系キレート剤としては、例えば、ヒドロキシエチレンジホスホン酸、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、ホスホノブタントリカルボン酸、及びエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）等を挙げることができる。

上記キレート剤は、シリカ粒子に対して、例えば0.01～10質量%、0.01～5質量%、0.01～3質量%、0.05～10質量%、0.1～10質量%、又は0.05～5質量%の割合で研磨用組成物に配合する事ができる。キレート剤の配合量を上記範囲とすることで、金属不純物によるシリコンウエハの汚染を低減しつつ、研磨用組成物に含まれるシリカ粒子の分散安定性を向上させることができる。

[0045] 前記酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられる。

上記酸化剤は、シリカ粒子に対して、例えば0.01～10質量%、0.01～5質量%、0.01～3質量%、0.05～10質量%、0.1～10質量%、又は0.05～5質量%の割合で研磨用組成物に配合する事ができる。酸化剤の配合量を上記範囲とすることで、研磨用組成物をシリコンウエハの研磨に用いた時にシリコンウエハ表面を酸化してシリカ粒子にて削り

取りやすくなり研磨速度が向上する。

[0046] 前記金属防蝕剤は、例えばトリアゾール化合物、ピリジン化合物、ピラゾール化合物、ピリミジン化合物、イミダゾール化合物、グアニジン化合物、チアゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物、及びヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。

[0047] 前記トリアゾール化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール (BTA)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールメチルエステル (1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸メチル)、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル (1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸ブチル)、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールオクチルエステル (1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸オクチル)、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル) (1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル) (2-エチルヘキシル) アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス [(1-ベンゾトリアゾリル) メチル] ホスホン酸、3H-1, 2, 3-トリアゾロ [4, 5-b] ピリジン-3-オール、1H-1, 2, 3-トリアゾロ [4, 5-b] ピリジン、1-アセチル-1H-1, 2, 3-トリアゾロ [4, 5-b] ピリジン、3-ヒドロキシピリジン、1, 2, 4-トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド [1, 2-a] ピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- [1, 2, 4] トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチルスルファニル-5, 7-ジフェニル- [1, 2, 4] トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチルスルファニル-5, 7-ジフェニル-4, 7-ジヒドロ- [1, 2, 4] トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン等が挙げられる。

[0048] 前記ピリジン化合物としては、ピリジン、8-ヒドロキシキノリン、プロチオナミド、2-ニトロピリジン-3-オール、ピリドキサミン、ニコチンアミド、イプロニアジド、イソニコチン酸、ベンソ[f]キノリン、2,5-ピリジンジカルボン酸、4-スチリルピリジン、アナバシン、4-ニトロピリジン-1-オキシド、ピリジン-3-酢酸エチル、キノリン、2-エチルピリジン、キノリン酸、アレコリン、シトラジン酸、ピリジン-3-メタノール、2-メチル-5-エチルピリジン、2-フルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、6-メチルピリジン-3-オール、ピリジン-2-酢酸エチル等が挙げられる。

[0049] 前記ピラゾール化合物としては、ピラゾール、1-アリル-3,5-ジメチルピラゾール、3,5-ジ(2-ピリジル)ピラゾール、3,5-ジイソプロピルピラゾール、3,5-ジメチル-1-ヒドロキシメチルピラゾール、3,5-ジメチル-1-フェニルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール、4-メチルピラゾール、N-メチルピラゾール、3-アミノピラゾール、3-アミノピラゾール等が挙げられる。

[0050] 前記ピリミジン化合物としては、ピリミジン、1,3-ジフェニル-ピリミジン-2,4,6-トリオン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、2,4,5,6-テトラアミノピリミジンサルフェイト、2,4,5-トリヒドロキシピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2,4,6-トリクロロピリミジン、2,4,6-トリメトキシピリミジン、2,4,6-トリフェニルピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシルピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、2-アセトアミドピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン等が挙げられる。

[0051] 前記イミダゾール化合物としては、イミダゾール、1,1'-カルボニルビス-1H-イミダゾール、1,1'-オキサリルジイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、1,2-ジメチル-5-ニトロイミ

ダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。

[0052] 前記グアニジン化合物としては、グアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 3-ジ-ortho-トリルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジン等が挙げられる。

[0053] 前記チアゾール化合物としては、チアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 4-ジメチルチアゾール等が挙げられる

[0054] 前記テトラゾール化合物としては、テトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、1-(2-ジメチルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール等が挙げられる。

[0055] 前記トリアジン化合物としては、トリアジン、3, 4-ジヒドロ-3-ヒドロキシー-4-オキソ-1, 2, 4-トリアジン等が挙げられる。

[0056] 上記金属防蝕剤は、シリカ粒子に対して、例えば0.0001~10質量%の割合で研磨用組成物に配合することができる。金属防蝕剤の配合量を上記範囲とすることで、防蝕作用を維持しつつ研磨用組成物の安定性を向上させることができる。

[0057] 〈研磨用組成物の安定性：加熱保管試験〉

本発明の研磨用組成物は、これを50℃で28日加熱保管する試験において、加熱保管する前の研磨用組成物の動的光散乱法により測定した平均二次粒子径に対して、50℃で28日加熱保管した後の研磨用組成物の動的光散乱法により測定した平均二次粒子径の増加率が低い（粒子径が変化しない）ことが望ましく、例えば5%未満とすることができ、また4%以下、0~5%未満、0~4%、又は0~3%の増加率とすることができる。

前記増加率を満たす研磨用組成物は、輸送または保管を経ても該研磨用組成物に含まれるシリカ粒子の粒子径や形状がほとんど変化しないため、シリカ粒子の凝集による粗大粒子の生成やシリカ粒子の沈降による有効成分量の低下が生じず、所望の研磨性能を達成できる。

[0058] 本発明の研磨用組成物は、濃縮液の状態では製造、保管および運搬することができる。濃縮液の状態におけるシリカ濃度は、前記50℃で28日加熱保管する試験において平均二次粒子径の増加率を満たす範囲において特に限定されないが、例えば1～30質量%、5～30質量%、5～25質量%、又は10～25質量%とすることができる。濃縮液の状態では製造、保管及び運搬することで輸送コストの低減や保管時の省スペース化を達成できる。濃縮液は使用する直前に純水など任意の溶媒で希釈し、所定のSiO₂濃度、例えば0.1～10質量%に調整したうえで、研磨加工に供することができる。また、濃縮液のSiO₂濃度を、前記増加率を満たす範囲に設定することで、濃縮液に含まれるシリカ粒子の凝集などによる研磨性能の低下を抑制できる。

上記濃縮液のpHは1～12、1～6、3～6、7～12、7～10、8～12、9～12、10～12又は11～12の範囲に調整することができる。

[0059] 本発明の研磨用組成物は、シリコンウエハ又はデバイスウエハの研磨に用いることができる。研磨装置には、片面研磨方式と両面研磨方式があり、いずれの装置においても本発明の研磨用組成物を用いてシリコンウエハを研磨することができる。シリコンウエハの研磨工程は通常複数段階の研磨によって構成されており、研磨工程の初期に行われる1次研磨と、この1次研磨工程の後に行われる仕上げ研磨がある。なお、1次研磨や仕上げ研磨は、それぞれ2段階に分けて行なわれる場合もある。1次研磨と仕上げ研磨の両方で本発明の研磨用組成物を用いてもよく、また、1次研磨と仕上げ研磨のいずれか一方のみを本発明の研磨用組成物を用いるようにしてもよい。本発明の研磨用組成物は各研磨工程にて研磨装置内を循環して使用してもよく、又は一度のみ利用するかけ流しで使用してもよい。他にも、本発明の研磨用組成物は、デバイスウエハのCMP研磨にも用いることができる。

本発明のシリカ粒子分散液は、研磨用組成物に好適に用いることができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0061] 1) コロイド状シリカ分散液の合成

(合成例1) コロイド状シリカ分散液Aの合成

原料の水溶性アルカリ金属ケイ酸塩として、JIS3号のケイ酸ナトリウム水溶液を用意した。このケイ酸ナトリウム水溶液の水以外の主な成分において、 SiO_2 濃度は28.8質量%、 Na_2O 濃度は9.47質量%であった。

[0062] 上記ケイ酸ナトリウム水溶液を純水にて希釈し、 SiO_2 濃度が4質量%のケイ酸ナトリウム水溶液(a)を調製した。

次いで、上記ケイ酸ナトリウム水溶液(a)を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂(商品名)アンバーライトIR-120Bが充填されたカラムに1時間当たりの空間速度4.5で通液し、陽イオンを除去することで、活性珪酸水溶液を作製した。

[0063] 得られた活性珪酸水溶液に10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH8.5~9.5に調整することで、安定化された活性珪酸水溶液を得た。得られた安定化された活性珪酸水溶液の SiO_2 濃度は3.2質量%であった。

内容積3LのSUS製耐圧容器に攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置に、上記で得られた安定化された活性珪酸水溶液2400gを入れ、加熱によって容器内液温を130~150℃に調節した。容器内の温度が130~150℃に達した後、容器内の温度を130~150℃に保ったまま、2時間30分加熱することで10~15nmの平均一次粒子径を有するコロイド状シリカ分散液(前駆体シリカゾル)を得た。

[0064] 得られたコロイド状シリカ分散液を、分画分子量20万のポリサルホン製の限外ろ過膜(株式会社アドバンテック社製(商品名)Q2000 150E)が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度33質量

%となるまで濃縮することで、 SiO_2 濃度が調整された前駆体シリカゾルを得た。

上記 SiO_2 濃度が調整された前駆体シリカゾルを、水素型強酸性陽イオン交換樹脂（商品名）アンバーライトIR-120Bが充填されたカラムに1時間当たりの空間速度10で通液し陽イオンを除去し、得られた分散液に10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH7~8に調整し、pHが調整された前駆体シリカゾルを得た。

上記で得られた SiO_2 濃度及びpHが調整された前駆体シリカゾルを、内容積3LのSUS製耐圧容器に攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置に投入し、加熱によって容器内液温を220~240℃に調節した。容器内の温度が220~240℃に達した後、容器内の温度を220~240℃に保ったまま、2時間20分加熱することで、コロイド状シリカ分散液Aを得た。

[0065]（合成例2）コロイド状シリカ分散液Bの合成

SiO_2 濃度及びpHが調整された前駆体シリカゾルを、SUS製耐圧容器を用いて210~230℃で加熱した以外は、合成例1と同様の操作でコロイド状シリカ分散液Bを得た。

[0066]（合成例3）コロイド状シリカ分散液Cの合成

合成例2で得られたコロイド状シリカ分散液Bを、水素型強酸性陽イオン交換樹脂（商品名）アンバーライトIR-120Bが充填されたカラムに1時間当たりの空間速度10で通液し陽イオンを除去し、得られた分散液に10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH9~10に調整した。

上記pH9~10に調製されたコロイド状シリカ分散液B2400gを、内容積3LのSUS製耐圧容器に攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置に入れ、加熱によって容器内液温を190~210℃に調節した。容器内の温度が190~210℃に達した後、容器内の温度を190~210℃に保ったまま、12時間加熱することで、コロイド状シリカ分散液Cを得た。

[0067]（合成例4）コロイド状シリカ分散液Dの合成

pH 9～10に調製されたコロイド状シリカ分散液Bを、SUS製耐圧容器を用いて170～190℃で72時間加熱した以外は、合成例3と同様の操作でコロイド状シリカ分散液Dを得た。

[0068] (合成例5) コロイド状シリカ分散液Eの合成

SiO₂濃度及びpHが調整された前駆体シリカゾルを、SUS製耐圧容器を用いて230～250℃で6時間加熱した以外は、合成例1と同様の操作でコロイド状シリカ分散液Eを得た。

[0069] (合成例6) コロイド状シリカ分散液Fの合成

SiO₂濃度及びpHが調整された前駆体シリカゾルを、SUS製耐圧容器を用いて240～260℃で9時間加熱した以外は、合成例1と同様の操作でコロイド状シリカ分散液Fを得た。

[0070] (合成例7) コロイド状シリカ分散液Gの合成

国際公開第2020/091000号の合成例4に記載の方法と同様にしてコロイド状シリカ分散液Gを合成した。

具体的には、上記合成例1と同様の操作で得た活性珪酸水溶液に、8質量%の硫酸を添加してpHを2～3に調整することで、硫酸で安定化された活性珪酸水溶液を得た。上記で得られた硫酸で安定化された活性珪酸水溶液に攪拌下で純水を添加したのち、10質量%の水酸化カリウム水溶液を添加することでSiO₂濃度3.2質量%、pH12.0に調整後、内容積3LのSUS製耐圧容器に攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置を用いて容器内液温を110～130℃に調節した。容器内の温度が110～130℃に達した後、容器内を110～130℃に保ったまま、上記で得られた硫酸で安定化された活性珪酸の水溶液を供給液として、反応液のpHが11.4に達するまで、連続的に供給した。硫酸で安定化された活性珪酸の水溶液の供給後、容器内の温度を110℃に保ち、1時間反応させたのち、更に硫酸で安定化された活性珪酸の水溶液を供給液として、反応液のpHが11.1に達するまで、連続的に供給した。硫酸で安定化された活性珪酸の水溶液の供給後、容器内の温度を110～130℃に保ちながらさらに2時間加熱すること

で、反応液を得た。

[0071] 得られた反応液を、分画分子量20万のポリサルホン製の限外ろ過膜（株式会社アドバンテック社製（商品名）Q2000 150E）が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温でSiO₂濃度40質量%となるまで濃縮することで、コロイド状シリカ分散液Gを得た。

[0072] （合成例8）コロイド状シリカ分散液Hの合成

扶桑化学工業株式会社製のコロイド状シリカ分散液（商品名PL-3）2400gを、内容積3LのSUS製耐圧容器に攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置に入れ、190～210℃に調節した。容器内の温度が190～210℃に達した後、容器内の温度を190～210℃に保ったまま、1時間加熱することでコロイド状シリカ分散液Hを得た。

[0073] （合成例9）コロイド状シリカ分散液Iの合成

容器内の温度を190～210℃に保ったときの加熱時間を5時間とした以外は、合成例6と同様の操作でコロイド状シリカ分散液Iを得た。

[0074] 2）コロイド状シリカ分散液及びシリカ粒子の分析

上記で調製したコロイド状シリカ分散液A～I、並びに、日産化学株式会社製のコロイド状シリカ分散液（商品名スノーテックスXL）、扶桑化学工業株式会社製のコロイド状シリカ分散液（商品名PL-3）について、以下の分析を実施した。

[0075] 2-1）粒子径の測定方法

シリカ粒子の平均一次粒子径を、窒素ガス吸着法により測定した。

各コロイド状シリカ分散液に純水を添加し、SiO₂濃度を10質量%に調整したサンプルを作製した。次いで得られたサンプル5gに対して、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）IR-120Bを10mL投入して30分間攪拌することで、陽イオンを除去したサンプルを得た。

得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陽イオン交換樹脂を除去した後、電気炉（商品名DX302、ヤマト科学株式会社製）を用いて大気雰囲気下290℃で1時間加熱して溶媒を除去し、乾燥物を得た。該

乾燥物をメノー乳鉢で10分間すりつぶすことにより、加熱乾燥粉末を得た。

上記加熱乾燥粉末を測定試料とし、比表面積測定装置（商品名）Monosorb（カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製）を用い、窒素ガス吸着法（BET法）により測定試料の窒素ガスに基づく比表面積値 S_{N_2} を測定し、得られた比表面積値より平均一次粒子径を求めた。

また、シリカ粒子の平均二次粒子径は（商品名）ゼータサイザーナノ（Malvern Panalytical社製）を用い、動的光散乱法（DLS）により下記の通りにして測定した。光路長10mmのポリスチレン製セルにコロイド状シリカ分散液を0.1g分取し、さらに0.15質量%の塩化ナトリウム水溶液を添加して減衰器（Attenuator）が7のときのカウントレートが200~400k cpsとなるようにシリカ濃度が調製されたコロイド状シリカ分散液を得た。該調製されたコロイド状シリカ分散液の前記セルへの投入量をセル底面から液面の高さが1cm程度になるよう調整し、減衰器7、温度22.0℃の条件でシリカの平均二次粒子径を測定した。

[0076] 2-2) パルスNMRの分析方法

各コロイド状シリカ分散液に純水を添加し、 SiO_2 濃度を5質量%に調整したサンプルを作製した。ガラス製NMRチューブに該サンプルを0.77mL入れ、Xigonanotools社製のパルスNMR装置（商品名）Acornareaを用いて、下記条件にて該サンプルの緩和時間を測定した。

磁場：0.3T

測定周波数：13MHz

測定核： 1H NMR

測定方法：CPMG パルスシーケンス法

温度：30℃

上記条件で測定して得られたコロイド状シリカ分散液の緩和時間の逆数を

R a v、同様の条件にて測定して得られた純水の緩和時間の逆数を R b とし、下記式にて各コロイド状シリカ分散液の R s p 値を算出した。

$$R s p = (R a v - R b) / (R b)$$

[0077] 2-3) シラノール基量の定量方法

各コロイド状シリカ分散液に純水を添加し、S i O₂濃度を10質量%に調整したサンプルを作製した。次いで得られたサンプル100gに対し水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）I R-120Bを20mL投入して、30分間攪拌することで陽イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陽イオン交換樹脂を除去した後、水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）I R A-410を20mL投入して30分間攪拌することで陰イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陰イオン交換樹脂を除去した後、再度水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）I R-120Bを20mL投入して30分間攪拌することで陽イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陽イオン交換樹脂を除去し、陽イオン及び陰イオンを除去した分散液を得た。

容積300mLのナスフラスコに、上記イオンを除去した分散液を入れた。ドライアイス投入して-70℃~-80℃に冷却したエタノールに、上記分散液の入ったナスフラスコを10分間浸漬することで、凍結した分散液を得た。上記凍結した分散液を凍結乾燥装置（商品名F D U-2100、東京理化学器械株式会社製）を用いて圧力5Pa以下の真空下にて常温で静置することにより、凍結した水分を昇華させて凍結乾燥サンプルを得た。凍結乾燥サンプルをメノー乳鉢で10分間すりつぶすことにより、凍結乾燥粉末を得た。

[0078] 熱重量示差熱分析装置（商品名T G-D T A 2000 S A、B r u k e r社製）を用いて、上記凍結乾燥粉末を加熱し、室温から700℃まで昇温させたときの質量減少量を測定した。

詳細には、上記凍結乾燥粉末をプラチナ製容器に5~10mg入れ、初期

のサンプル質量M0とした。凍結乾燥粉末を入れた該プラチナ製容器を熱重量示差熱分析装置内に設置し、窒素ガス雰囲気中で室温から700℃まで、10℃/分の昇温速度で加熱した。なお、窒素ガスの流量は100cc/分とした。装置内温度が200℃に到達した時点での質量減少量M1を、凍結乾燥粉末に含まれるシリカ粒子の表面に吸着した水が除去されたことによる質量減少とし、また装置内温度が700℃に到達した時点での質量減少量M2から前記M1を差し引いた値をシラノール基の脱水縮合により生成した水が除去されたことによる質量減少とし、下記式を用いてシリカ粒子中のシラノール基量を算出した。

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M2 - M1) \div 18 \div (M0 - M1) \times 1000$$

[0079] 2-4) 乾式密度の測定方法

2-3)と同様にして作製したコロイド状シリカ分散液の上記凍結乾燥粉末を、乾式密度の測定試料とした。

乾式自動密度測定装置(商品名AccuPyc II TEC、マイクロメリティックス社製)を用い、上記測定試料を1cm³アルミ製セルの8割を満たすように充填し、Heガスを使用して、25℃の条件で気体置換法によってシリカ粒子の乾式密度を測定した。

[0080] 2-5) 水蒸気吸着法に基づく比表面積と窒素ガス吸着法に基づく比表面積の比の測定方法

各コロイド状シリカ分散液に純水を添加し、SiO₂濃度を10質量%に調整したサンプルを作製した。次いで得られたサンプル100gに対し水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト(商品名)IR-120Bを20mL投入して、30分間攪拌することで陽イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陽イオン交換樹脂を除去した後、水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト(商品名)IRA-410を20mL投入して30分間攪拌することで陰イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陰イオン交換樹脂を除去した

後、再度水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）IR-120Bを20mL投入して30分間攪拌することで陽イオンを除去した。得られたサンプルをナイロンメッシュでろ過することで陽イオン交換樹脂を除去し、陽イオン及び陰イオンを除去した分散液を得た。

上記分散液をアルミナ製のシャーレに20g秤量し、ホットプレートを用いて140℃2時間加熱することで水分を除去した。さらに、得られたシリカ粉末を電気炉で290℃1時間加熱し完全に乾燥させた。得られたシリカ粉末をメノー乳鉢で10分間すりつぶすことにより、加熱乾燥粉末を得た。

水蒸気吸脱着測定装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン製、商品名Q5000 SA）を使用して下記条件にて上記加熱乾燥粉末の相対湿度が10%から90%まで変化する環境下における水蒸気吸着量を測定した。窒素ガスの流量は200mL/minとし、測定温度は25℃とした。なお、測定直前に上記加熱乾燥粉末を電気炉で200℃1時間乾燥し吸着水を除去した後、5分以内にプラチナ製容器にサンプル粉末を10mg秤量し測定に供した。

得られた水蒸気吸着量と相対湿度の関係からBETプロットを作成し、相対湿度0.20～0.35の範囲において近似直線を求める。その直線の傾き W_M を測定試料1gあたりの水蒸気吸着重量とし、下記式を用いて測定試料の水蒸気吸着法に基づく比表面積 S_{H_2O} を算出した。

$$\begin{aligned} S_{H_2O} &= W_M \times N_A \times A_M \div M_{H_2O} \\ &= W_M \times 6.02 \times 10^{23} \times 10.8 \times 10^{-20} \div 18 \\ &= W_M \times 3612 \end{aligned}$$

ここで N_A はアボガドロ数、 A_M は水分子一個あたりの占有断面積、 M_{H_2O} は水の分子量を表す。

上記にて測定した水蒸気吸着法に基づく比表面積 S_{H_2O} 、及び2-1)で得られた窒素ガス吸着法に基づく比表面積 S_{N_2} から、それらの比 S_{H_2O}/S_{N_2} を算出した。

[0081] 3) 研磨用組成物の調製

(実施例 1)

合成例 1 で得られたコロイド状シリカ分散液 A を用いて、コロイド状シリカ分散液 A に由来するシリカ粒子が 20.5 質量%、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩が 0.65 質量%、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) が 1.0 質量%、炭酸カリウムが 1.5 質量%となるよう各試薬および純水を投入し、30 分間攪拌することで実施例 1 の研磨用組成物を得た。

(実施例 2)

合成例 2 で得られたコロイド状シリカ分散液 B を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の研磨用組成物を作製した。

(実施例 3)

合成例 3 で得られたコロイド状シリカ分散液 C を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の研磨用組成物を作製した。

(実施例 4)

合成例 4 で得られたコロイド状シリカ分散液 D を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の研磨用組成物を作製した。

(実施例 5)

合成例 5 で得られたコロイド状シリカ分散液 E を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の研磨用組成物を作製した。

(実施例 6)

合成例 6 で得られたコロイド状シリカ分散液 F を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 の研磨用組成物を作製した。

[0082] (比較例 1)

コロイド状シリカ分散液として日産化学株式会社製のコロイド状シリカ分散液 (商品名スノーテックス XL) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の研磨用組成物を作製した。

(比較例 2)

合成例 7 で得られたコロイド状シリカ分散液 G を使用した以外は実施例 1

と同様にして、比較例 2 の研磨用組成物を作製した。

(比較例 3)

コロイド状シリカ分散液として扶桑化学工業株式会社製のコロイド状シリカ分散液 (商品名 PL-3) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の研磨用組成物を作製した。

(比較例 4)

合成例 8 で得られたコロイド状シリカ分散液 H を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の研磨用組成物を作製した。

(比較例 5)

合成例 9 で得られたコロイド状シリカ分散液 I を使用した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 5 の研磨用組成物を作製した。

[0083] <評価>

(保存安定性試験)

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 5 の研磨用組成物の作製直後に、シリカ粒子の平均二次粒子径を測定した。各研磨用組成物を 50℃ に設定された市販の恒温槽内で保管し、28 日経過後の平均二次粒子径を測定した。なお平均二次粒子径は、前述の 2) コロイド状シリカ分散液及びシリカ粒子の分析の 2-1) 粒子径の測定方法の記載の手順にて実施した。

各研磨用組成物の作製直後 (50℃ で保管する前) の平均二次粒子径と比較して、50℃ 保管後の平均二次粒子径の変化率 (増加率) が 5% 未満であれば保存安定性は良好であると判断した。

[0084] (研磨試験)

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 5 の研磨用組成物を純水にて質量基準で 20 倍に希釈することで、研磨試験用組成物を得た。

上記研磨試験用組成物を用いて下記に示す研磨条件にて研磨試験を行った。被研磨ウエハは単結晶シリコンウエハであり、直径 200 mm、伝導型 P 型、結晶方位はミラー指数 $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率は $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。研磨試験用組成物は循環方式で供給され、その液温は 23 ~ 25℃ であ

った。研磨時間は1バッチあたり60分間であり、同一研磨パッドで3バッチの研磨を行った。研磨液量は25kgであり、バッチ間での新規な研磨液の補充及びpH調整は行わなかった。

[0085] (研磨条件)

研磨機：浜井産業株式会社製 商品名両面研磨機13BF

研磨パッド：JH-RHODES株式会社製 商品名LP-57、溝幅2mm、溝ピッチ20mm

研磨荷重：150g/cm²

下定盤回転数：6.6rpm

上定盤回転数：20rpm

回転比率：3.3

研磨枚数：1ウエハ/キャリアを3セット用意し、計3枚を同時に研磨

研磨試験用組成物の供給量：6.4L/min

研磨時間：60min

キャリア：エポキシガラス製キャリア（厚さ0.70mm）

[0086] (研磨後ウエハの評価条件)

研磨レートはキーエンス株式会社製レーザー変位計（キーエンス株式会社製 商品名S1-F1000）により研磨前後のウエハの厚みを測定し、研磨前のウエハの厚みから研磨後のウエハの厚みを差し引き、研磨時間の60minで除すことで計算した。

表面粗さは株式会社ニコンソリューションズ社製光干渉顕微鏡システム（商品名）BW-M7000を用い、100倍の対物レンズを使用しウエハ中央部の111μm四方の領域における二乗平均平方根高さを測定した。

[0087] (結果)

実施例1～6及び比較例1～5に使用したコロイド状シリカ分散液の物性を表1に、研磨試験結果及び各研磨用組成物の保存安定性試験の結果を表2に示す。

[0088]

[表1]

〔表1〕

シリカ分散液		平均一次 粒子径 (nm)	平均二次 粒子径 (nm)	Rsp (-)	シラノール基 量 (mmol/g)	乾式密度 (g/cm ³)	S _{H₂O} /S _{N₂} (-)
実施例 1	分散液A	45	65	0.12	0.80	2.28	0.35
実施例 2	分散液B	37	55	0.14	1.23	2.27	0.37
実施例 3	分散液C	42	57	0.07	0.77	2.29	0.37
実施例 4	分散液D	40	57	0.07	0.76	2.29	0.35
実施例 5	分散液E	60	83	0.09	0.22	2.25	0.32
実施例 6	分散液F	74	98	0.07	0.36	2.26	0.29
比較例1	スノーテックスXL	42	75	0.26	1.87	2.19	0.79
比較例2	分散液G	43	68	0.37	1.60	2.21	0.67
比較例3	PL-3	36	67	1.67	3.14	2.11	2.11
比較例4	分散液H	37	65	0.42	2.09	2.16	1.63
比較例5	分散液I	36	65	0.29	1.95	2.17	1.25

[0089]

[表2]

〔表2〕

	研磨試験結果		保存安定性試験
	研磨レート ($\mu\text{m}/\text{min}$)	表面粗さ (nm)	平均二次粒子径の 変化率(%)
実施例1	0.33	1.16	2
実施例2	0.34	1.09	0
実施例3	0.34	1.12	2
実施例4	0.34	1.16	0
実施例5	0.32	1.09	1
実施例6	0.32	1.14	0
比較例1	0.33	1.16	40
比較例2	0.32	1.13	40
比較例3	0.32	1.15	212
比較例4	0.32	1.17	7
比較例5	0.32	1.16	6

[0090] 表2に示すように、研磨速度は実施例1～6にて0.32～0.34 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、比較例1～5にて0.32～0.33 $\mu\text{m}/\text{min}$ となり、同等の性能であった。表面粗さは実施例1～6にて1.09～1.16 nm、比較例1～5にて1.13～1.17 nmとなり、こちらも同等の性能であった。

これはR_{sp}値が0.07～0.14であるコロイド状シリカ分散液A～Fに基づくシリカ粒子は、研磨用組成物中でシリカ粒子の分散性を維持するために十分な水親和性を有しているため、研磨試験にてTMAH及び炭酸カリウムなどのアルカリ成分により変質したシリコンウエハ表面を均一かつ効率的に削り取ることができ研磨速度及び表面粗さを達成したと考えられる。

[0091] 一方、保存安定性試験においては研磨用組成物の作製に用いたコロイド状シリカ分散液のR_{sp}値が、ある特定範囲内である実施例1～6で、平均二次粒子径の変化率が0～2%と良好な結果となった。これはR_{sp}値が0.

0.7～0.14であるコロイド状シリカ分散液に基づくシリカ粒子では、粒子表面近傍に拘束されるヒドロキシ基（OH⁻）が少なく、ヒドロキシ基によるシリカ粒子表面の過度な溶解が抑制されたために、シリカ粒子の凝集が抑制され、優れた保存安定性を有していると考えられる。

一方、R_{s p}値がある特定範囲内でないコロイド状シリカ分散液に基づくシリカ粒子を用いた比較例1～5の研磨用組成物では、シリカ粒子表面近傍にヒドロキシ基が多く存在していると考えられる。それによってシリカ粒子の溶解が生じやすく、シリカ粒子表面のSi-O-Si結合が切断されることで活性の状態となり、シリカ粒子同士の凝集が容易に起こり、保存安定性が低かったと考えられる。

[0092] 本発明の実施例により、研磨用組成物に用いられるシリカゾルにおいて、パルスNMR測定により得られるR_{s p}値が特定の数値範囲を有するシリカ粒子を用いることにより、それらを研磨用組成物として、シリコンウエハの研磨に用いた時に高い研磨速度が得られると共に、保存安定性を向上する事ができることが確認された。

したがって本発明の研磨用組成物はシリコンウエハ用研磨剤だけでなく、研磨速度及び保存安定性が高いことからデバイスウエハのCMP用研磨剤としても利用する事ができる。

産業上の利用可能性

[0093] 研磨用組成物に用いられるシリカゾルにおいて、パルスNMRより得られるR_{s p}値が特定の数値を有するシリカ粒子を用いる事で、シリコンウエハの研磨に用いた時に高い研磨速度が得られると共に、研磨用組成物の保存安定性を向上する事ができる。

請求の範囲

[請求項1] シリカ粒子水分散液を含む研磨用組成物であって、該シリカ粒子水分散液及び純水のパルスNMR測定で得られる緩和時間より導き出される下記R s p値が0.01以上且つ0.15未満である、研磨用組成物。

$$R s p = (R a v - R b) / (R b)$$

ただし、R a vはシリカ濃度が5質量%のシリカ粒子水分散液の緩和時間の逆数であり、R bは純水の緩和時間の逆数である。

[請求項2] 前記シリカ粒子は、動的光散乱法により測定した平均二次粒子径が40～200nmであり、窒素ガス吸着法により測定した平均一次粒子径が20～100nmである、請求項1に記載の研磨用組成物。

[請求項3] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子水分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃～-80℃にて凍結し、さらに5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、熱重量分析において室温から700℃まで加熱したときの質量減少量と水分子の分子量とから下記式にて算出されるシラノール基量が0.1～1.5mmol/gである、請求項1に記載の研磨用組成物。

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M2 - M1) \div M_{H_2O} \div (M0 - M1) \times 1000$$

ただし、M0は加熱前の熱重量分析に供したシリカ粒子粉末の質量を、M1は200℃に到達した時点の質量減少量を、M2は700℃に到達した時点の質量減少量を、M_{H₂O}は水分子の分子量をそれぞれ表す。

[請求項4] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃～-80℃にて凍結し、さらに5Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末は、乾式密度測定

により測定した密度が $2.20 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1に記載の研磨用組成物。

[請求項5] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子水分散液を接触させてイオン交換した処理液を 140°C にて2時間加熱し、さらに 290°C で1時間加熱して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、窒素ガス吸着法に基づく比表面積(S_{N_2})に対する水蒸気吸着法に基づく比表面積($S_{\text{H}_2\text{O}}$)の比($S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$)が $0.10 \sim 0.65$ である、請求項1に記載の研磨用組成物。

[請求項6] 前記シリカ粒子水分散液が、温度 140°C 以上 260°C 未満の熱履歴を経たものである、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

[請求項7] 前記シリカ粒子の濃度が $1 \sim 40$ 質量%である、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

[請求項8] 研磨用組成物が更に、酸性化合物、塩基性化合物、水溶性化合物、キレート剤、酸化剤、及び金属防蝕剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を含む、請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

[請求項9] 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の炭酸水素塩及び含窒素塩基性化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物である、請求項8に記載の研磨用組成物。

[請求項10] 前記キレート剤が、アミノカルボン酸系キレート剤又はホスホン酸系キレート剤である、請求項8に記載の研磨用組成物。

[請求項11] 研磨用組成物のpHが $1 \sim 12$ である、請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

[請求項12] 研磨用組成物を 50°C で28日加熱保管する試験において、 50°C で28日加熱保管前の研磨用組成物の動的光散乱法により測定

した平均二次粒子径に対して、

5 0℃で2 8日加熱保管後の研磨用組成物の動的光散乱法により測定した平均二次粒子径の増加率が、5 %未満である、請求項 1 乃至請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

[請求項13] 研磨用組成物が、シリコンウエハ又はデバイスウエハの研磨に用いるものである、請求項 1 乃至請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

[請求項14] 前駆体としてのコロイド状シリカ分散液を用意する工程、及び、前記前駆体を温度 1 4 0℃以上 2 6 0℃未満で加熱することで前記シリカ粒子水分散液を得る工程を含む、請求項 1 乃至請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項15] 溶媒及びシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液であって、前記シリカ粒子分散液及びブランク溶液のパルス N M R 測定で得られる緩和時間より導き出される下記 R s p 値が 0. 0 1 以上且つ 0. 1 5 未満である、シリカ粒子分散液。

$$R s p = (R a v - R b) / (R b)$$

ただし、R a v はシリカ濃度が 5 質量%のシリカ粒子分散液の緩和時間の逆数であり、R b はブランク溶液の緩和時間の逆数である。

[請求項16] 前記溶媒が水を含む、請求項 1 5 に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項17] 前記シリカ粒子は、動的光散乱法により測定した平均二次粒子径が 4 0 ~ 2 0 0 n m であり、窒素ガス吸着法により測定した平均一次粒子径が 2 0 ~ 1 0 0 n m である、請求項 1 5 に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項18] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を - 7 0℃ ~ - 8 0℃にて凍結し、さらに 5 P a 以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、熱重量

分析において室温から700℃まで加熱したときの質量減少量と水分子の分子量とから下記式にて算出されるシラノール基量が0.1～1.5 mmol/gである、請求項15に記載のシリカ粒子分散液。

$$\text{シラノール基量 (mmol/g)} = 2 \times (M2 - M1) \div M_{H_2O} \div (M0 - M1) \times 1000$$

ただし、M0は加熱前の熱重量分析に供したシリカ粒子粉末の質量を、M1は200℃に到達した時点の質量減少量を、M2は700℃に到達した時点の質量減少量を、M_{H₂O}は水分子の分子量をそれぞれ表す。

[請求項19] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を-70℃～-80℃にて凍結し、さらに5 Pa以下の圧力のもと室温で凍結乾燥して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末は、乾式密度測定により測定した密度が2.20～2.35 g/cm³である、請求項15に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項20] 陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂の順に前記シリカ粒子分散液を接触させてイオン交換した処理液を140℃にて2時間加熱し、さらに290℃で1時間加熱して分散媒を除去することで得られるシリカ粒子粉末について、窒素ガス吸着法に基づく比表面積(S_{N₂})に対する水蒸気吸着法に基づく比表面積(S_{H₂O})の比(S_{H₂O}/S_{N₂})が0.10～0.65である、請求項15に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項21] 前記シリカ粒子分散液が、温度140℃以上260℃未満の熱履歴を経たものである、請求項15乃至請求項20のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項22] 前記シリカ粒子の濃度が1～40質量%である、請求項15乃至請求項20のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項23] 前駆体としてのコロイド状シリカ分散液を用意する工程、及び、

前記前駆体を温度140℃以上260℃未満で加熱することで前記シリカ粒子分散液を得る工程を含む、
請求項15乃至請求項22のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/034606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 3/14(2006.01)i FI: C09K3/14 550D		
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; C01B33/00-33/193		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	WO 2018/116890 A1 (NITTA HAAS INCORPORATED) 28 June 2018 (2018-06-28) claim 1, fig. 1	1-23
A	WO 2020/091000 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 07 May 2020 (2020-05-07) claims 1-8	1-23
A	WO 2023/119549 A1 (FUSO CHEMICAL CO., LTD.) 29 June 2023 (2023-06-29) claims 1-6	1-23
A	WO 2020/262628 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 30 December 2020 (2020-12-30) claims 1-16	1-23
A	WO 2018/012174 A1 (FUJIMI INC.) 18 January 2018 (2018-01-18) claims 1-9	1-23
A	WO 2018/124229 A1 (NITTA HAAS INCORPORATED) 05 July 2018 (2018-07-05) caims 1-6	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 22 November 2024		Date of mailing of the international search report 03 December 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/034606

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-117894 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29) claims 1-17	1-23
A	MACKAY, R. et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004, 250, pp. 343-348 entire text	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/034606

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018/116890	A1	28 June 2018	CN	110072966	A	
				TW	201831624	A	

WO	2020/091000	A1	07 May 2020	US	2020/0308448	A1	
				claims 1-8			
				EP	3876264	A1	
				CN	111587473	A	
				TW	202030281	A	
				KR	10-2107089	B1	

WO	2023/119549	A1	29 June 2023	(Family: none)			

WO	2020/262628	A1	30 December 2020	US	2022/0228031	A1	
				claims 1-16			
				CN	114026195	A	
				KR	10-2022-0024083	A	
				TW	202129733	A	

WO	2018/012174	A1	18 January 2018	US	2019/0256742	A1	
				claims 1-9			
				TW	201807153	A	

WO	2018/124229	A1	05 July 2018	CN	110050053	A	
				KR	10-2019-0098145	A	
				TW	201831644	A	

JP	2017-117894	A	29 June 2017	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 3/14(2006.01)i FI: C09K3/14 550D		
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）） C09K3/14; B24B37/00; C09G1/02; C01B33/00-33/193 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2018/116890 A1（ニッタ・ハース株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求項1、図1	1-23
A	WO 2020/091000 A1（日産化学株式会社）07.05.2020（2020-05-07） 請求項1-8	1-23
A	WO 2023/119549 A1（扶桑化学工業株式会社）29.06.2023（2023-06-29） 請求項1-6	1-23
A	WO 2020/262628 A1（日産化学株式会社）30.12.2020（2020-12-30） 請求項1-16	1-23
A	WO 2018/012174 A1（株式会社フジミインコーポレーテッド）18.01.2018（2018-01-18） 請求項1-9	1-23
A	WO 2018/124229 A1（ニッタ・ハース株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 請求項1-6	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 22. 11. 2024	国際調査報告の発送日 03. 12. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中野 孝一 4V 9153 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2017-117894 A (日立化成株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 請求項1-17	1-23
A	MACKAY, R. et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 250, pp.343-348 全文	1-23

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/034606

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/116890	A1	28.06.2018	CN	110072966	A	
				TW	201831624	A	

WO	2020/091000	A1	07.05.2020	US	2020/0308448	A1	
				請求項1-8			
				EP	3876264	A1	
				CN	111587473	A	
				TW	202030281	A	
				KR	10-2107089	B1	

WO	2023/119549	A1	29.06.2023	(ファミリーなし)			

WO	2020/262628	A1	30.12.2020	US	2022/0228031	A1	
				請求項1-16			
				CN	114026195	A	
				KR	10-2022-0024083	A	
				TW	202129733	A	

WO	2018/012174	A1	18.01.2018	US	2019/0256742	A1	
				請求項1-9			
				TW	201807153	A	

WO	2018/124229	A1	05.07.2018	CN	110050053	A	
				KR	10-2019-0098145	A	
				TW	201831644	A	

JP	2017-117894	A	29.06.2017	(ファミリーなし)			
