

(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
2010 年 3 月 11 日(11.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/026792 A1

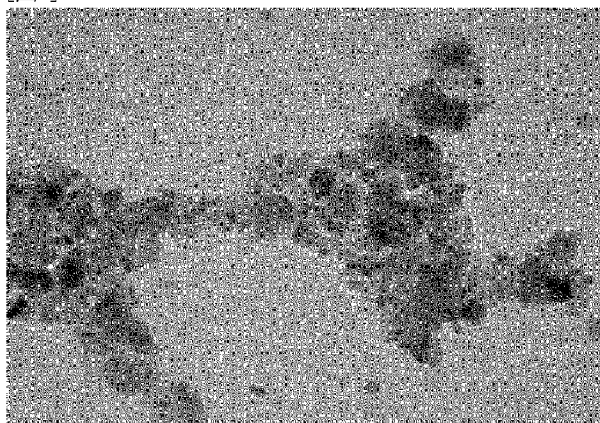
- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *B24B 37/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054636
- (22) 国際出願日: 2009 年 3 月 11 日(11.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-226283 2008 年 9 月 3 日(03.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 靖英 (YAMAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 尾形 純和 (OGATA, Sumikazu) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GLASS POLISHING MATERIAL SLURRY

(54) 発明の名称: ガラス用研磨材スラリー

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a glass polishing material slurry which enables high-precision processing of a glass surface to be polished, while enabling polishing at relatively high rate. The glass polishing material slurry is characterized in that the maximum particle diameter Tmax of polishing material particles as measured by a transmission electron microscope is not more than 90 nm, the maximum particle diameter Tmax and the average particle diameter Tavg of polishing material particles as measured by a transmission electron microscope satisfy the following relation: $T_{max}/T_{avg} \geq 3$, and the particle size distribution of the polishing material particles has at least a first peak appearing near the average particle diameter and a second peak appearing near the particle diameter of three or more times the Tavg.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/026792 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、ガラスの研磨面を高精度に加工でき、比較的高速に研磨が可能なガラス用研磨材スラリーを提供する。本発明は、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の最大粒径 $T_{\max}$ が 90 nm 以下であり、前記最大粒径 $T_{\max}$ と、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の平均粒径 T_{avg} とが $T_{\max}/T_{\text{avg}} \geq 3$ を満足し、該研磨材粒子の粒度分布が、少なくとも、平均粒径値付近に出現する第一ピークと T_{avg} の 3 倍以上の粒径値付近に出現する第二ピークとを有することを特徴する。

明 細 書

ガラス用研磨材スラリー

技術分野

[0001] 本発明は、所定の粒度分布を有する研磨材粒子からなるガラス用の研磨材スラリーに関する。

背景技術

[0002] 近年、様々な用途にガラス材料が用いられている。特に光ディスクや磁気ディスク用ガラス基板、アクティブマトリックス型LCD(Liquid Crystal Display)、液晶TV用カラーフィルター、時計、電卓、カメラ用LCD、太陽電池等のディスプレイ用ガラス基板、LSIフォトリソマスク用ガラス基板、あるいは光学用レンズ等のガラス基板や光学用レンズ等においては、そのガラスの研磨面を高精度に加工することが行われている。

[0003] 特に、最近のガラスの表面研磨においては、傷がなく優れた研磨面を素早く実現できる研磨技術が要求されている。このような要望に対応するものとして、例えば、特許文献1のような研磨液が提案されている。

[0004] この特許文献1の先行技術では、研磨材の粒度分布が二つ以上のピークを有することを特徴とするCMP用研磨液が開示されている。この先行技術によれば、高速研磨特性、低傷特性、高平坦化性能などの優れた研磨特性を備えた研磨液を実現できる。

[0005] 特許文献1：特開2005－38924号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、この特許文献1の研磨液は、粒径が90nmを超える研磨材を含むため、高精度の研磨面を要求する最近のガラス基板等に用いるには十分なものとはいえない。特に、ガラスの研磨面が算術平均表面粗さ(Ra)が0.1nm以下の研磨精度を要求されるものに対しては有効なものではない。

[0007] 本発明は、以上のような事情の背景になされたもので、ガラスの研磨面を高精度に加工でき、比較的高速に研磨が可能なガラス用研磨材スラリーを提供することを目的

とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の最大粒径 T_{max} が90 nm以下であり、前記最大粒径 T_{max} と、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の平均粒径 T_{avg} とが $T_{max}/T_{avg} \geq 3$ を満足し、該研磨材粒子の粒度分布が、少なくとも、平均粒径値付近に出現する第一ピークと T_{avg} の3倍以上の粒径値付近に出現する第二ピークとを有することを特徴するガラス用研磨材スラリーに関する。
- [0009] 本発明のガラス用研磨材スラリーによれば、算術平均表面粗さ(Ra)が0.1 nm以下の研磨精度を短時間に実現可能となる。
- [0010] 本発明のガラス用研磨材スラリーは、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の最大粒子径 T_{max} が90 nm以下であることを要する。このように微細な研磨材粒子であれば、ガラスの研磨面に深い研磨傷を加えることが避けられ、より高精度の研磨面を実現できるようになるからである。
- [0011] そして、本発明のガラス用研磨材スラリーは、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の最大粒子径 T_{max} と、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の平均粒子径 T_{avg} とが、 $T_{max}/T_{avg} \geq 3$ を満足する必要がある。
- [0012] さらに、本発明のガラス用研磨材スラリーは、研磨材粒子の粒度分布が、少なくとも、平均粒径値付近に出現する第一ピークと、 T_{avg} の3倍以上の粒子径値付近に出現する第二ピークとを有することを特徴とする。このような2つのピークを少なくとも有する粒度分布を示す研磨材であると、高い研磨速度を実現できるようになる。
- [0013] 本発明における研磨材粒子の粒度分布は、透過型電子顕微鏡により観察される研磨材粒子により決定される。具体的には、透過型電子顕微鏡により、研磨材粒子個数として200個以上、好ましくは300～500個の各粒子の粒径を測定し、その結果に基づき粒度分布を決定する。また、本発明における粒度分布のピークとは、粒度分布の構成する粒径の区間のうち、連続する3区間において、真ん中の区間が前後の区間の頻度(個数)より大きい場合をいう。
- [0014] 本発明に係るガラス用研磨材スラリーでは、平均粒径が5 nm～20 nmの範囲にあることが好ましい。平均粒径が5 nm未満であると、研磨速度が低くなる傾向となる。一

方、平均粒径が20nmを超えると、ガラスの被研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が大きくなりやすくなるからである。

[0015] そして、本発明に係るガラス用研磨材スラリーでは、平均粒径が5nm～20nmの範囲にある場合、第一ピークが5nm～20nmの範囲に出現し、第二ピークが25nm～60nmに出現することが好ましい。このような位置に2つのピークがあると、ガラスの被研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が十分に低い値となり、研磨速度は平均粒径の5nm～20nmの範囲であって第一ピークしかない研磨材粒子からなる研磨材に比べ5倍以上も大きくなる。第1ピークが5nm～20nmの範囲をはずれると、つまり、5nm未満であると研磨速度が低くなる傾向となり、20nmを超えるとガラスの被研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が大きくなりやすくなる傾向となる。また、第2ピークが25nm～60nmの範囲をはずれると、つまり、25nm未満であると研磨速度はあまり向上しなくなり、60nmを超えると研磨材粒子の最大粒径Tmaxが90nmを超える傾向となり、研磨傷などを発生しやすい研磨材になる。

[0016] 本発明のガラス用研磨材スラリーでは、研磨材がコロイダルセリア、コロイダルシリカ、またはコロイダルセリア及びコロイダルシリカの混合物のいずれかであることが好ましく、なかでもコロイダルセリアが特に好ましい。これらの研磨材を使用して研磨をすれば、ガラスの被研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)を0.1nmにすることが容易となるからである。また、特にコロイダルセリアを用いると、研磨後のガラスの洗浄性が良好となり、ガラス表面への研磨材粒子の残留が生じにくくなることから望ましい。

[0017] 本発明のガラス用研磨材スラリーは次のようにして製造することができる。まず、コロイダルシリカの場合は、均一な粒径の球状のものが市販されているため、粒径の異なる2種類を混合することによって製造することができる。つまり、大粒径の市販品(大粒径品と称す)と小粒径の市販品(小粒径品と称す)とについて、大粒径品平均粒径／小粒径品平均粒径 ≥ 3 、大粒径品平均粒径 ≤ 90 nmの関係を満足する2種類の市販品を適宜混合することにより、本発明のガラス用研磨材スラリーとなるコロイダルシリカを作製することができる。大粒径品平均粒径／小粒径品平均粒径の値が3に近い場合は、小粒径品の使用量を多くしないと、混合したものがTmax／Tavg ≥ 3 を満足しなくなる傾向となる。コロイダルシリカの場合は、粒径が比較的均一なため、

混合したものの $T_{\max}$ が大粒径品の平均粒径よりわずかに大きくなるだけになる。そのため、大粒径品平均粒径／小粒径品平均粒径 ≥ 3 の関係を満足する2種類のを混合しないと、混合したものが $T_{\max}/T_{\text{avg}} \geq 3$ を満足させることが難しくなる。

[0018] そして、本発明のガラス用研磨材スラリーをコロイダルセリア、すなわち、酸化セリウムにより製造する場合は、次のようにして製造することができる。研磨材となる酸化セリウムは、水酸化セリウム(III)を酸化して酸化セリウムからなるセリウム系研磨材を製造する方法において、塩化セリウムとアルカリ性物質とを、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で反応させて水酸化セリウム(III)を生成し、該水酸化セリウムを酸化して酸化セリウムとする手法による製造することが好ましい。尚、(III)とは、セリウムの価数が3価であることを示す。

[0019] この酸化セリウムの製造方法では、塩化セリウムとアルカリ性物質とを不活性ガス雰囲気下において反応させることとしているが、このような条件下での反応によると、急速に反応が進行するため、生成される水酸化セリウムの粒子が微細な正方晶となり、それを酸化することにより、立方体状で、微細な多角形粒子を生成することができる。そして、塩化セリウムとアルカリ性物質との反応を制御することにより、得られる酸化セリウム粒子の粒径を調整できる。

[0020] 具体的には、水酸化セリウム(III)を生成させる反応は、塩化セリウムと、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質とを、それぞれ一定の添加速度に保って溶媒に添加することで行えるが、この時の添加速度を変化させることで、異なる粒径の酸化セリウムを製造することができる。例えば、溶媒中に、塩化セリウムとアルカリ性物質とを同時に滴下する方法や、塩化セリウムとアルカリ性物質とを接触させた後、直ちに剪断する方法によって反応させることができる。このような方法によれば、反応時のゲル化が抑制されるとともに、水酸化セリウム(III)を均一な立方体形状で生成することが可能となる。このため、酸化工程が均一に進行しやすいものとなり、粒径が均一で、微細な粒子の酸化セリウムを得ることができる。

[0021] また、塩化セリウムとアルカリ性物質との反応は、液温 $60^{\circ}\text{C} \sim 104^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}5 \sim 9$ で行うことが好ましい。原料として塩化セリウム以外の硝酸セリウムや硝酸セリウムアンモニウム等を用いた場合、粒子径が大きくなる傾向となる。反応時の液温 60°C 未満で

あると、高粘度となり攪拌が困難となる傾向になり、104℃より高くするには、かなりの
高压条件で行う必要になる。また、pH5未満になると、粒径が大きくなる傾向となり、p
H9を超えると、粒子形状が棒状になりやすく、研磨特性が悪くなる傾向となる。

[0022] そして、上記により得られた水酸化セリウム(III)は、酸化剤により酸化して酸化セリ
ウムを製造する。酸化剤としては、過酸化水素水、次亜塩素酸、次亜塩素酸ナトリウ
ム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、オゾン等を使用できる。

[0023] 上記製造方法により、異なる粒径の2種類のコロイダルセリアを準備し、それらを混
合することにより、本発明のガラス用研磨材スラリーを製造することができる。混合するコ
ロイダルセリアは、大粒径のもの(大粒径セリアと称す)と小粒径のもの(小粒径セリア
品と称す)とを製造しておき、次の条件を満たすものを混合する。大粒径セリア平均
粒径/小粒径セリア平均粒径 ≥ 2 、大粒径品平均粒径 $\leq 70\text{nm}$ の条件が好ましく、
大粒径セリア平均粒径/小粒径セリア平均粒径 ≥ 3 、大粒径セリア平均粒径 $\leq 60\text{n}$
mの条件がさらに好ましい。このような条件で混合することで、混合したものが $T_{\text{max}}/$
 $T_{\text{avg}} \geq 3$ を満足するものとなる。尚、コロイダルセリアの場合、流度分布にかなりの幅
があるため、混合したものの T_{max} が大粒径セリアの平均粒径よりかなり大きくなる。そ
のため、大粒径セリア平均粒径/小粒径セリア平均粒径 < 3 であっても、このような関
係の2種類のコロイダルセリアを混合したものが $T_{\text{max}}/T_{\text{avg}} \geq 3$ を満足できる場合が
多い。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、ガラスの研磨面を高精度に且つ、高速に研磨を行うことが可能と
なる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例1のTEM像写真である。

[図2]実施例1のトレース図面である。

[図3]比較例1のTEM像写真である。

[図4]比較例1のトレース図面である。

[図5]比較例2のTEM像写真である。

[図6]比較例2のトレース図面である。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明の最良の実施形態について、実施例及び比較例を参照しながら詳説する。

実施例 1

[0027] まず、初めにコロイダルセリアを使用した場合について説明する。コロイダルセリアの場合、目標平均粒径を20nm、50nmとした2種類の酸化セリウムを含む研磨材スラリーをそれぞれ製造した。

[0028] 目標平均粒径20nmのコロイダルセリアは次のようにして製造した。まず、塩化セリウム水溶液を酸化セリウム換算で250g/L、水酸化ナトリウムを174.5g/Lになるようにそれぞれ調整した。次に200Lの反応槽中へ73Lの純水を加え、90℃以上まで加温し、脱気処理を行った。そして、さらに、窒素ガスを2.5L/分の流量で導入し、30分間放置することで、反応槽内を不活性雰囲気とした。

[0029] その後、塩化セリウム水溶液を260mL/分、水酸化ナトリウム水溶液を245mL/分の流量で、両者を同時に反応槽中へ投入し、強撹拌することにより混合した。この混合反応により、紫色の沈殿物が反応槽内に生成された。この得られた沈殿物は、X線回折分析(XRD)したところ、水酸化セリウム(III)と同定された。

[0030] 反応槽内では、塩化セリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を槽内に投入したときから沈殿し始め、その時点からスラリー状態となり、槽内の撹拌(撹拌速度250rpm)を継続して、ある程度の熟成処理を行うことで、槽内は均一なスラリーとなった。そして、この水酸化セリウム(III)スラリーを液温90℃以上で反応が完結するまで10分間熟成処理を行った。その後、12質量%の過酸化水素水2400mLを流量80mL/分の速度で加え、酸化処理を行った。

[0031] 酸化処理の反応完了後、得られたスラリーを回収し、クロスフロー型のろ過器にて、スラリー中のNaイオンが<10ppm、Clイオンが<100ppmとなるまで脱塩処理を行った。得られたスラリー中の固形分をX線回折(XRD)にて分析したところ、酸化セリウム(IV)と同定された。

[0032] また、目標平均粒径50nmのコロイダルセリアは、上記した目標平均粒径20nmのコロイダルセリアの製造方法と同様で、相違する点は、塩化セリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液との反応槽での混合である。目標平均粒径50nmのコロイダルセリ

アの場合、反応槽での混合は、塩化セリウム水溶液を200mL／分、水酸化ナトリウム水溶液を190mL／分の流量で、両者を同時に反応槽中へ投入することだけで混合し、強撹拌は行わなかった。この混合反応により、紫色の沈殿物が反応槽内に生成された。この得られた沈殿物は、X線回折分析(XRD)したところ、水酸化セリウム(III)と同定された。

[0033] 反応槽内では、塩化セリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を槽内に投入したときから沈殿し始め、その時点からスラリー状態となり、槽内の撹拌(撹拌速度250rpm)を継続して、ある程度の熟成処理を行うことで、槽内は均一なスラリーとなった。そして、この水酸化セリウム(III)スラリーを液温90℃以上で反応が完結するまで10分間熟成処理を行った。その後、12質量%の過酸化水素水2400mLを流量80mL／分の速度で加え、酸化処理を行った。

[0034] 酸化処理の反応完了後、得られたスラリーを回収し、クロスフロー型のろ過器にて、スラリー中のNaイオンが、<10ppm、Clイオンが<100ppmとなるまで脱塩処理を行った。得られたスラリー中の固形分をX線回折(XRD)にて分析したところ、酸化セリウム(IV)と同定された。

[0035] 以上のようにして得られた目標平均粒径20nmのコロイダルセリアを固形分換算で57gとなるように2Lビーカーで計量し、目標平均粒径50nmのコロイダルセリアを固形分換算で143gを計量し、2Lビーカーにさらに投入した。そして、2Lビーカーに純水を加え、内容物が2000gとなるようにして固形分濃度が10重量%に調整した、コロイダルセリアによる研磨材スラリー(実施例1)を作製した。この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価は、研磨速度と、研磨対象面の表面粗度を調べることよって行った。

[0036] 研磨試験は、片面ポリッシングマシン((株)エムエーティー社製)を使用して行った。研磨条件は、石英ガラス(直径60mm)を被研磨物としてポリウレタン製の研磨パッドを用いて研磨した。そして、研磨材スラリーを25mL／minの速度で供給し、研磨面に対する圧力を9.0kPa(0.088kg／cm²)に設定して研磨機回転速度を60rpmで30分間の研磨を行った。30分間の研磨処理を行い、研磨前後のガラス質量を測定して研磨によるガラス質量の減少量を求め、この値に基づき研磨速度を求めた。ま

た、研磨精度については、研磨により得られたガラスの被研磨面を純水で洗浄し、無塵状態で乾燥させ、研磨精度の評価を行った。表面粗さは、研磨後のガラスの被研磨面について、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の測定範囲で、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM) ; 日本ビーコ社製ナノスコープ IIIA) で測定し、その表面粗さ値 Ra を算出した。

- [0037] 実施例1の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.113\ \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ (Ra) が 0.070nm であった。
- [0038] 比較例1: 比較のために、上記した目標平均粒径 20nm のコロイダルセリアのみを用いた研磨材スラリーを作製した。上記実施例2で用いた目標平均粒径 20nm のコロイダルセリアを固形分換算で 200g となるように 2L ビーカーに計量し、純水を加え、内容物が 2000g となるようにした。このようにして固形分濃度が $10\text{重量}\%$ に調整した、目標平均粒径 20nm コロイダルセリアによる研磨材スラリーを作製した。この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価手法は、実施例1と同様である。
- [0039] その結果、比較例1の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.004\ \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ (Ra) が 0.067nm であった。
- [0040] 比較例2: 比較のために、上記した目標平均粒径 50nm のコロイダルセリアのみを用いた研磨材スラリーを作製した。目標平均粒径 50nm のコロイダルシリカを固形分換算で 200g となるように 2L ビーカーに計量し、純水を加え、内容物が 2000g となるようにした。このようにして固形分濃度が $10\text{重量}\%$ に調整した、粒径約 50nm コロイダルセリアによる研磨材スラリーを作製した。この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価手法は、実施例1と同様である。
- [0041] その結果、比較例2の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.225\ \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ (Ra) が 0.158nm であった。

実施例 2

- [0042] 次に、コロイダルシリカを使用した場合について説明する。平均粒径約 20nm のコロイダルシリカ (商品名「コンポール20」: (株)フジミインコーポレッド製) を固形分換算で 57g となるように、 2L ビーカーに計量した。そして、平均粒径約 80nm のコロイダルシリカ (商品名「コンポール80」: (株)フジミインコーポレッド製) を固形分換算で 14

3gを計量し、2Lビーカーに更に投入した。

[0043] 2種類のコロイダルシリカが投入された2Lビーカーに純水を加え、内容物が2000gとなるようにし、固形分濃度が10重量%となるように調整し、コロイダルシリカによる研磨材スラリーを作製した。この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価は、上記実施例1と同様にした。

[0044] 実施例2の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.050 \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が 0.081nm であった。

[0045] 比較例3:比較のために、上記した粒径約20nmのコロイダルシリカのみを用いた研磨材スラリーを作製した。上記実施例1で用いた粒径約20nmのコロイダルシリカを固形分換算で200gとなるように2Lビーカーに計量し、純水を加え、内容物が2000gとなるようにした。このようにして固形分濃度が10重量%に調整した、粒径約20nmコロイダルシリカによる研磨材スラリーを作製した。この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価手法は、実施例1と同様である。

[0046] その結果、比較例3の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.002 \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が 0.067nm であった。

[0047] 比較例4:比較のために、上記した粒径約80nmのコロイダルシリカのみを用いた研磨材スラリーを作製した。この比較例2は、実施例1で用いた粒径約80nmのコロイダルシリカを使用した以外は、上記比較例1の場合と同様な条件にて、研磨材スラリーを作製した。そして、この研磨材スラリーを用いて石英の研磨評価を行った。研磨評価手法は、実施例1と同様である。

[0048] その結果、比較例4の研磨材スラリーでは、研磨速度が $0.014 \mu\text{m}/\text{min}$ 、研磨面の算術平均表面粗さ(Ra)が 0.233nm であった。

[0049] 続いて、各実施例及び比較例について、その粒度分布を調べた結果について説明する。

[0050] 表1から表6に、各実施例及び比較例に関する研磨材粒子の粒度分布を調べた結果を示す。この粒度分布については、次のようにして作成した。

[0051] 透過型電子顕微鏡により得られる粒子径(TEM径)は、次のようにして特定した。まず、透過型電子顕微鏡にて、1視野内に200個～1000個の粒子が含まれる倍率に

よってTEM像を撮った。そして、そのTEM像写真上に、トレーシングペーパー或いはOHPシートを置き、総ての粒子の輪郭をトレースする。図1及び図2には実施例1の場合のTEM像写真及びそのトレース図面を、図3及び図4には比較例1の場合を、図5及び図6には比較例2の場合を示している。このようにして得られたトレース図面をスキャナー(フラットヘッドスキャナーCanonScan8200F:出力解像度400dpi)により読み込み、電子データ化して、画像解析ソフト(Image Pro Plus:Media Cybernetics社製)により、対象物(個々の粒子)の重心を通る径を 2° 刻みで測定し、その平均値をその粒子の粒径とし、電子データ化された総ての粒子の粒径を測定し、その合計を粒子個数で割ることにより、平均粒径 T_{avg} を特定した。また、個々の粒子の粒径値から、以下の表1～表6に記載する粒径区間に対して、その個数をカウントして、粒度分布表を作成した。

[0052] 本実施例における研磨材粒子の最大粒径は90nmであるので、粒度分布の区間は、0～100nmの間を5nm間隔でデータ区間を設けた。各粒度分布表を以下に示す。

[0053] [表1]

(実施例 1)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	28	
2	5～10	139	第1ピーク
3	10～15	130	
4	15～20	48	
5	20～25	17	
6	25～30	10	
7	30～35	6	
8	35～40	1	
9	40～45	5	第2ピーク
10	45～50	2	
11	50～55	1	
12	55～60	1	Tmax=60nm
13	60～65	0	
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	0	
17	80～85	0	
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			Tavg=12.6nm

[0054] [表2]

(比較例 1)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	42	
2	5～10	274	第1ピーク
3	10～15	223	
4	15～20	80	
5	20～25	35	
6	25～30	19	
7	30～35	7	
8	35～40	1	Tmax=40nm
9	40～45	0	
10	45～50	0	
11	50～55	0	
12	55～60	0	
13	60～65	0	
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	0	
17	80～85	0	
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			Tavg=11.6nm

[0055] [表3]

(比較例 2)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	0	
2	5～10	0	
3	10～15	0	
4	15～20	0	
5	20～25	1	
6	25～30	4	
7	30～35	12	
8	35～40	39	
9	40～45	80	第1ピーク
10	45～50	37	
11	50～55	15	
12	55～60	9	
13	60～65	4	Tmax=65nm
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	0	
17	80～85	0	
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			Tavg=43. 3nm

[0056] [表4]

(実施例 2)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	0	
2	5～10	0	
3	10～15	0	
4	15～20	173	第1ピーク
5	20～25	147	
6	25～30	0	
7	30～35	0	
8	35～40	0	
9	40～45	0	
10	45～50	0	
11	50～55	0	
12	55～60	0	
13	60～65	0	
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	7	第2ピーク
17	80～85	5	T _{max} =85nm
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			T _{avg} =22. 1nm

[0057] [表5]

(比較例 3)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	0	
2	5～10	0	
3	10～15	0	
4	15～20	234	第1ピーク
5	20～25	207	Tmax=25nm
6	25～30	0	
7	30～35	0	
8	35～40	0	
9	40～45	0	
10	45～50	0	
11	50～55	0	
12	55～60	0	
13	60～65	0	
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	0	
17	80～85	0	
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			Tavg=19.8nm

[0058] [表6]

(比較例 4)

区間No.	データ区間	頻度(個数)	備 考
1	0～5	0	
2	5～10	0	
3	10～15	0	
4	15～20	0	
5	20～25	0	
6	25～30	0	
7	30～35	0	
8	35～40	0	
9	40～45	0	
10	45～50	0	
11	50～55	0	
12	55～60	0	
13	60～65	0	
14	65～70	0	
15	70～75	0	
16	75～80	132	第1ピーク
17	80～85	105	Tmax=85nm
18	85～90	0	
19	90～95	0	
20	95～100	0	
			Tavg=79.7nm

[0059] 表1～表3とその研磨評価の結果より、コロイダルセリアの場合では、実施例1のように、その粒度分布に二つのピークがあり、最大粒子径Tmaxと平均粒子径Tavgとが $T_{\max}/T_{\text{avg}} \geq 3$ を満足するものでは、比較例1と比べると、被研磨面の表面粗さは同等レベルであるが、その研磨速度は30倍近く速くなることが判明した。また、比較例2と比べた場合、研磨速度はやや遅くなるものの、被研磨面の表面粗さは格段に小さくなることが判明した。

[0060] 表4～表6とその研磨評価の結果より、コロイダルシリカの場合では、実施例2のように、その粒度分布に二つのピークがあり、最大粒子径Tmaxと平均粒子径TavgとがT

$\max/T_{avg} \geq 3$ を満足するものでは、比較例3と比べると、被研磨面の表面粗さは同等レベルであるが、その研磨速度は25倍近く速くなることが判明した。また、比較例4と比べた場合、研磨速度も3倍強早くなり、被研磨面の表面粗さは格段に小さくなることが判明した。

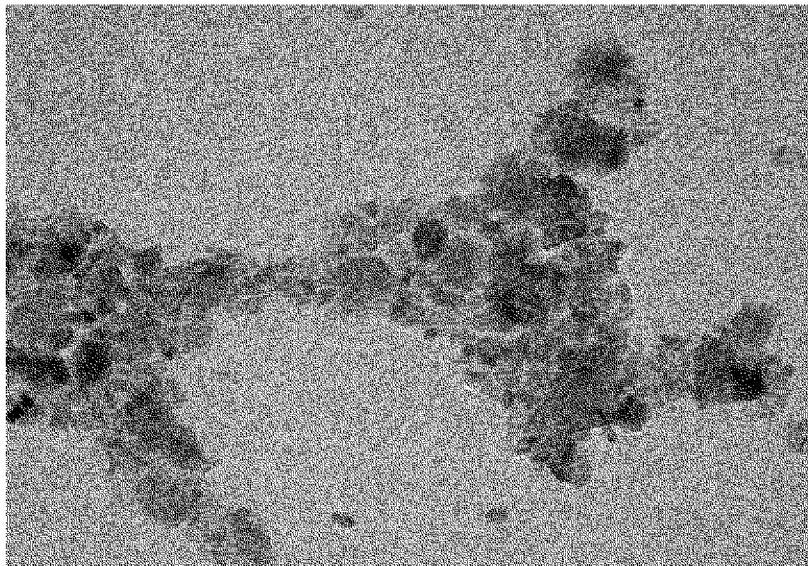
産業上の利用可能性

[0061] ガラスの研磨面を高精度に加工でき、比較的高速にガラスの研磨処理が行える。

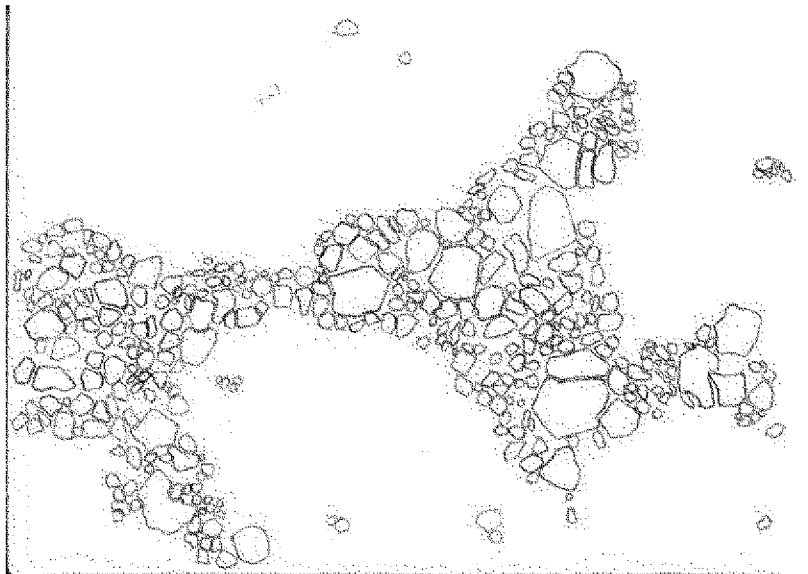
請求の範囲

- [1] 透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の最大粒径 T_{max} が90nm以下であり、
前記最大粒径 T_{max} と、透過型電子顕微鏡により測定された研磨材粒子の平均粒径 T_{avg} とが $T_{max}/T_{avg} \geq 3$ を満足し、
該研磨材粒子の粒度分布が、少なくとも、平均粒径値付近に出現する第一ピークと T_{avg} の3倍以上の粒径値付近に出現する第二ピークとを有することを特徴するガラス用研磨材スラリー。
- [2] 平均粒径が5nm～20nmの範囲にある請求項1に記載のガラス用研磨材スラリー。
- [3] 第一ピークが5nm～20nmの範囲に出現し、第二ピークが25nm～60nmに出現する請求項2に記載のガラス用研磨材スラリー。
- [4] 研磨材は、コロイダルセリア、コロイダルシリカ、またはコロイダルセリア及びコロイダルシリカの混合物のいずれかである請求項1～請求項3いずれかに記載のガラス用研磨材スラリー。
- [5] 研磨材は、コロイダルセリアである請求項4に記載のガラス用研磨材スラリー。

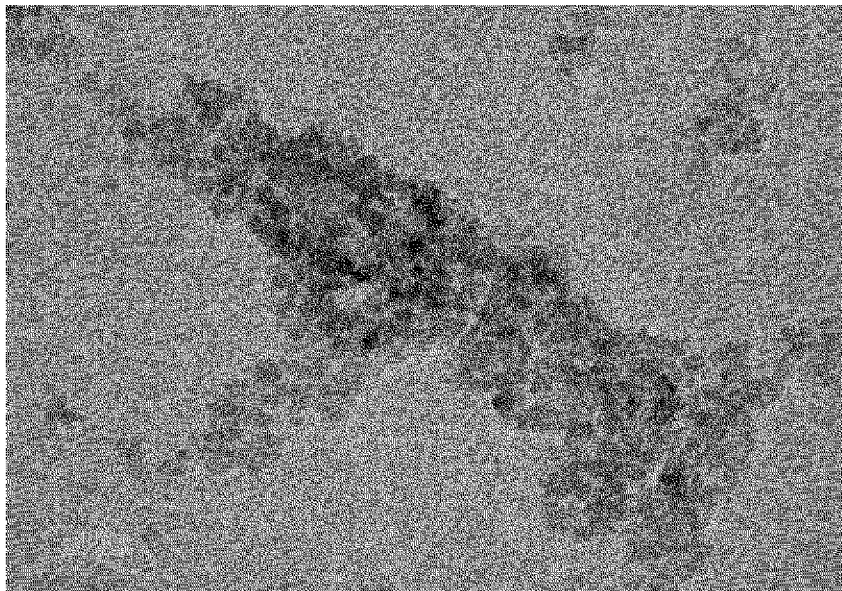
[図1]



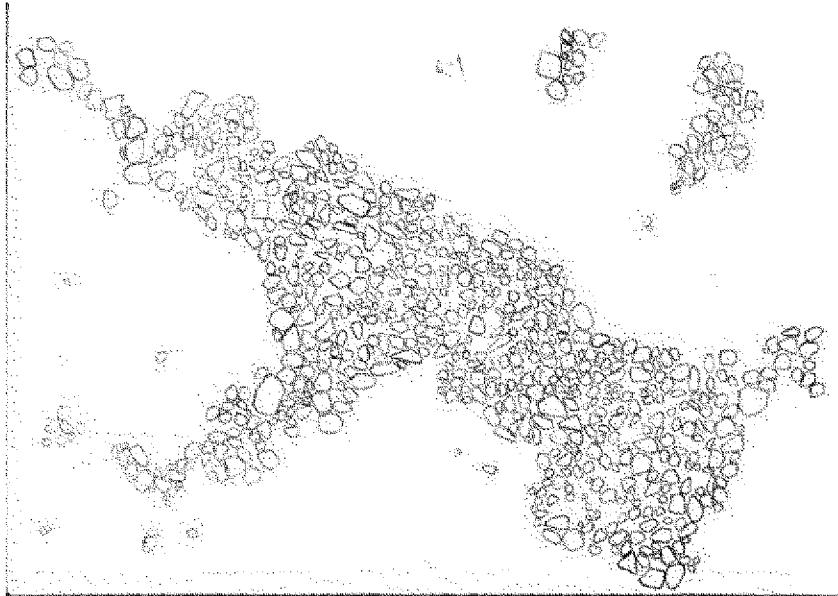
[図2]



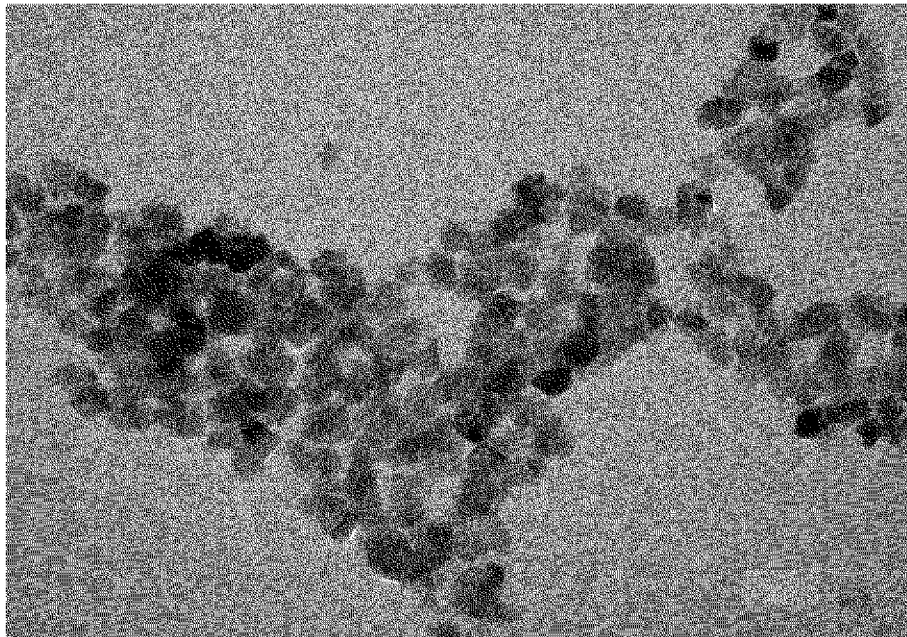
[図3]



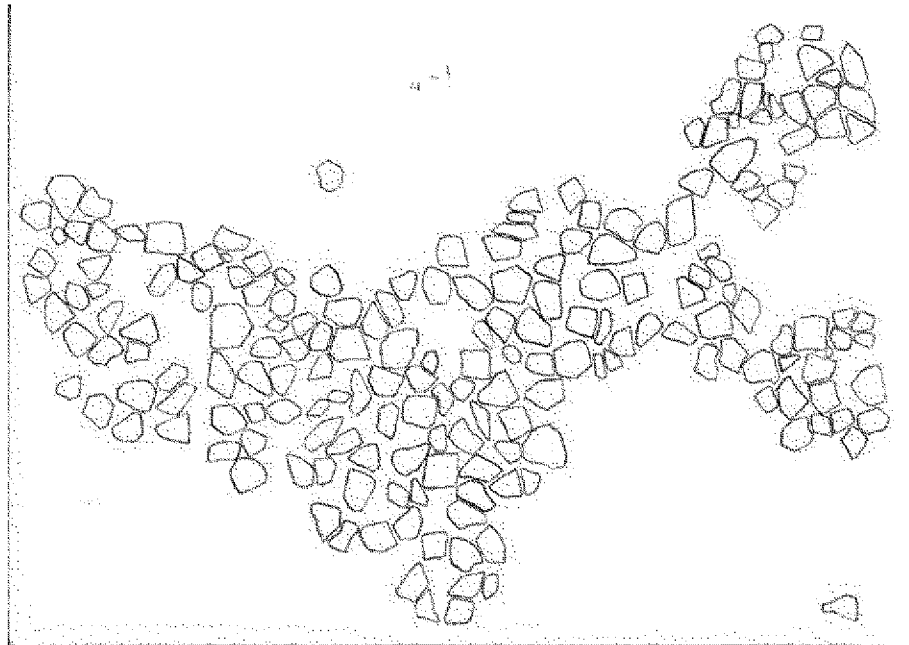
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14 (2006.01) i, B24B37/00 (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

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2004-259421 A (Kao Corp.), 16 September, 2004 (16.09.04), Claims; Par. Nos. [0025], [0044], [0056] to [0057] & 2004/0162012 A1 & GB 2398075 A & CN 1519293 A & TW 0254741 B	1-5
Y	JP 2007-321159 A (Yamaguchi Seiken Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 December, 2007 (13.12.07), Claims (Family: none)	1-5
Y A	JP 2008-163054 A (Kao Corp.), 17 July, 2008 (17.07.08), Par. Nos. [0019], [0043] (Family: none)	5 1-4

☒ 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
20 May, 2009 (20.05.09)

Date of mailing of the international search report
02 June, 2009 (02.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-61995 A (Kao Corp.), 09 March, 2006 (09.03.06), Par. Nos. [0019], [0031] (Family: none)	5 1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	JP 2004-259421 A（花王株式会社） 2004. 09. 16, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0044】, 【0056】 - 【0057】 & 2004/0162012 A1 & GB 2398075 A & CN 1519293 A & TW 0254741 B	1-5
Y	JP 2007-321159 A（山口精研工業株式会社） 2007. 12. 13, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

2 0 . 0 5 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

橋本 卓行

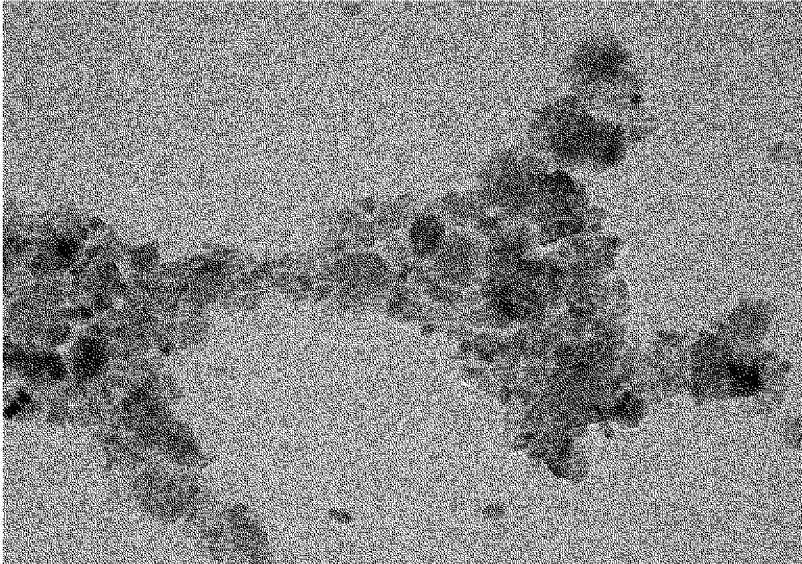
3 C

3 7 4 7

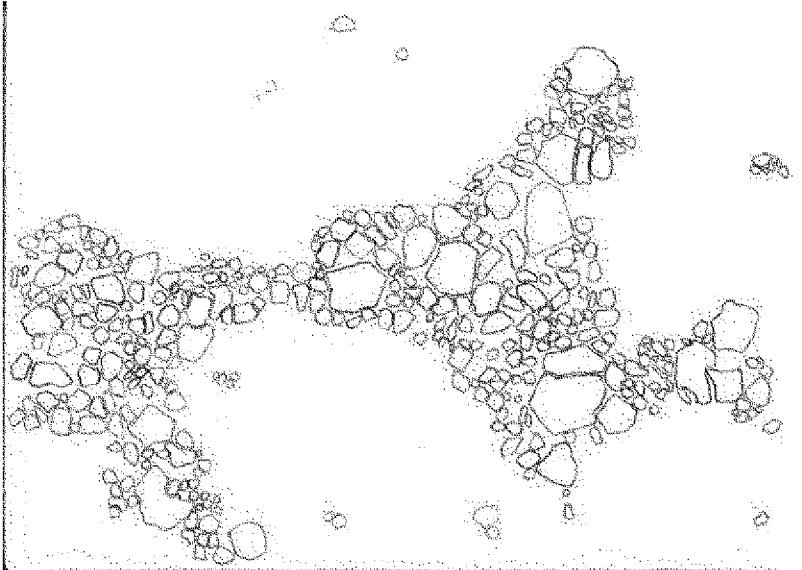
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 4

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
Y A	JP 2008-163054 A (花王株式会社) 2008.07.17, 【0019】 , 【0043】 (ファミリーなし)	5 1-4
Y A	JP 2006-61995 A (花王株式会社) 2006.03.09, 【0019】 , 【0031】 (ファミリーなし)	5 1-4

[図1]



[図2]



[図3]

